

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В 2011 Г. ....</b>	<b>3</b>
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	3
<i>Методы обнаружения и идентификации.....</i>	3
<i>Элементный анализ органических соединений .....</i>	4
<i>Методы разделения и концентрирования.....</i>	5
<i>Электрохимические методы.....</i>	18
Общие вопросы электрохимических методов анализа .....	18
Вольтамперометрия и полярография.....	20
Инверсионная вольтамперометрия.....	26
Потенциометрия, в том числе ионометрия .....	27
Кулонометрия .....	32
Кондуктометрия .....	33
<i>Химические сенсоры.....</i>	34
<i>Хроматографические методы.....</i>	38
Газовая хроматография.....	38
Жидкостная хроматография .....	39
Тонкослойная хроматография .....	45
Хромато-масс-спектрометрия.....	46
Капиллярный электрофорез.....	48
<i>Спектроскопические методы.....</i>	50
Рентгеновские методы.....	50
Методы атомного спектрального анализа .....	58
Методы молекулярного спектрального анализа .....	62
<i>Масс-спектрометрия.....</i>	67
<i>Радиоаналитические методы.....</i>	72
<i>Локальный анализ и анализ поверхностей .....</i>	73
<i>Кинетические методы.....</i>	74
<i>Биохимические методы анализа.....</i>	75
Биохимические и биологические методы .....	75
Иммунохимический анализ .....	81
<i>Тест-методы.....</i>	83
<i>Анализ в потоке.....</i>	84
<i>Микрочипы в аналитике .....</i>	85
<i>Наноаналитика.....</i>	86

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ.....	94
АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ .....	97
Минеральное сырье .....	97
Неорганические соединения (в том числе особо чистые вещества и полупроводниковые материалы).....	99
Металлы, сплавы и другие продукты металлургического производства.....	104
Благородные металлы .....	105
Биологические и медицинские объекты.....	107
Фармацевтические препараты .....	124
Пищевые продукты и корма.....	138
Природный газ, нефть и нефтепродукты .....	140
Объекты окружающей среды.....	143
Пробоподготовка .....	143
Природные, технологические и питьевые воды ...	143
Воздух .....	147
Твердые объекты (почвы, донные отложения и др.) .....	148
Анализ объектов .....	150
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	153
Метрология и стандартизация анализа; разработка стандартных образцов состава.....	153
Хемометрика. Математизация химического анализа. .....	158
<b>НАУЧНО–ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА .....</b>	<b>172</b>
<b>    НОВЫЕ КНИГИ .....</b>	<b>215</b>
<b>    МЕЖДУНАРОДНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ .....</b>	<b>216</b>
<b>    СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРИСЛАВШИХ МАТЕРИАЛЫ В ОТЧЕТ .....</b>	<b>219</b>

## НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В 2011 Г.

### МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

#### Методы обнаружения и идентификации

**В ИК им. Г.К. Борескова СО РАН** были начаты исследования возможности и условий применения методов стехиографии для определения пространственной неоднородности химического состава многоэлементных веществ и материалов. Обобщены сведения о проявлениях неоднородности состава для большого числа образцов функциональных материалов: катализаторов, нанодисперсных композитных сорбентов, материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими свойствами. Установлены уровни пространственной неоднородности многоэлементных многофазовых веществ и функциональных материалов (фазы постоянного и переменного состава, поверхность фаз, а также межфазные границы раздела и структуры срастания контактирующих фаз). На основе классической модели сокращающейся сферы разработана математическая модель твердого вещества с пространственной неоднородностью состава. Моделировали процессы дифференцирующего растворения в зависимости от дисперсности образцов твердых веществ, констант скорости и порядка реакций растворения, а также от вида функций изменения во времени концентрации растворителей - основного параметра динамического режима растворения. Классифицированы основные признаки неоднородности состава, проявляющиеся на кинетических кривых растворения и стехиограммах объектов анализа. Получены сведения о проявлениях неоднородности состава ряда образцов катализаторов, сорбентов и других функциональных материалов: V-содержащих катализаторов, нанесенных на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; катализаторов, содержащих Pt, Pd, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

## Элементный анализ органических соединений

**В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН** на автоматическом CHNS-анализаторе vario Microcube Elementar проведено определение азота и серы в нескольких партиях низкомолекулярного гепарина, выделенного на разных стадиях синтеза этого препарата в процессе отработки технологии его получения (РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГУ «Государственный институт кровезаменителей и медицинских препаратов»). Определение серы осложняется присутствием натрия, входящего в состав образцов в виде сульфокислотных солей гепарина и, возможно, ацетата натрия. В процессе сжигания образцов в кислороде происходит частичное образование термостойкого сульфата натрия, что приводит к увеличению ошибок определения серы в виде  $\text{SO}_2$ . Общее содержание натрия в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии после разложения их концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по Кьельдалю. Для устранения мешающего влияния натрия на определение серы автоматическим методом использованы добавки  $\text{WO}_3$  к навеске в соотношении 3:1. Правильность полученных результатов подтверждена определением серы по методу Шенигера, который является стандартным при анализе фармпрепаратов на серу.

На искусственных смесях исследовано возможное влияние ртути на результаты спектрофотометрического определения фтора в высокофторированных ртутьсодержащих макроциклах (~ 50%F) после сжигания образцов по Шенигеру. Показано, что присутствие ртути в макроциклах практически не влияет на точность определения фтора. Наблюдающееся иногда занижение результатов по фтору при удовлетворительных результатах по С и Н связано с недостаточной очисткой образца, которая проявляется именно на стадии определения высоких концентраций фтора.

Недавно разработанная методика одновременного экспресс-гравиметрического определения серы и хлора на серебряной гильзе успешно использована для анализа новых хлорсодержащих комплексов палладия с тиофосфорильными лигандами. Реализован уникальный вариант определения б

элементов из одной навески – С, Н, Pd, Р, S, Cl. Отмечено, что при совместном экспресс-гравиметрическом определении 2-3 гетероэлементов с выделением их в одной аналитической зоне в целом повышается точность определения каждого из них. Так, при расчете процентных содержаний серы и хлора, исходя из привеса серебряной гильзы, а также при расчете содержаний палладия и фосфора по зольному остатку массы привеса на гильзе и зольного остатка оказываются существенно выше, чем при определении только одного из этих элементов в веществах более простого состава. Факторы пересчета при этом заметно уменьшаются, в результате чего точность определения каждого из гетероэлементов повышается. Такой вариант многоэлементной экспресс-гравиметрии дает существенную информацию о чистоте образца. Например, суммарное содержание С, Н, Pd, Р, S, Cl в проанализированном комплексе в соответствии с брутто-формулой  $C_{21}H_{21}NCl_2S_2P_2Pd$  составляет 97,63%.

На примере рентгенофлуоресцентного анализа полимерных пленок, представляющих собой композицию полиметилметакрилата с полифенилсилоксаном меди, показаны возможности экспресс-определения содержания меди и кремния в пленках заданной толщины без разрушения образца и взятия навесок.

### **Методы разделения и концентрирования**

**Общие вопросы.** *На кафедре АХ СПбГУ* предложена общая и групповая классификация методов разделения, основанная на наличии и характере межфазных переходов разделяемых веществ в процессе разделения.

**Сорбция.** *На кафедре АХ Кубанского ГУ* продолжена разработка методов определения тяжелых металлов в растворах, включающих концентрирование аналитов в виде иодидных и тиоцианатных комплексов на пенополиуретановых сорбентах, а также определение элементов рентгенофлуоресцентным или дуговым атомно-эмиссионным методом. Показано, что метрологические характеристики таких методов могут быть существенно улучшены оптимизацией

условий измерения аналитического сигнала (весь концентрат находится под зондом в тонком слое сорбента в специальной кювете, обеспечивающей низкий уровень рассеянного излучения). Усовершенствованы методики определения ртути и кобальта в водах. Градуировочные зависимости линейны в диапазоне 0,7 – 25,0 мкг ртути и 0,07 – 12,0 мкг кобальта в концентрате массой 3 мг.

Получены новые сорбционные материалы с химически иммобилизованными тиосемикарбазонными группировками в виде тонкослойных фильтров и микрокристаллического порошка путем конденсации 2,3-диальдегидцеллюлозы с тиосемикарбазидом. Найдены оптимальные условия модифицирования целлюлозы, позволяющие закрепить максимальное количество функциональных группировок на поверхности полимера. Методом ИК-спектроскопии доказано присутствие гидразонных группировок  $-C=N-NH-$  в структуре сорбента. Концентрация тиосемикарбазонных группировок, привитых на поверхность целлюлозы, составила 1.59 ммоль/г (по сере) и 1.53 (по азоту).

Исследованы сорбционные свойства 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы по отношению к ряду тяжелых металлов в динамическом режиме. Найдены условия группового концентрирования Cd, Co(II) и Hg(II), показано, что при pH = 2 сорбент извлекает только ртуть. Значения динамической обменной емкости фильтров по отношению к указанным ионам варьируются в пределах 0.4–2.6 мг/г, в зависимости от исходной концентрации металла в растворе и скорости фильтрования. Показана возможность достижения коэффициентов концентрирования элементов в диапазоне значений 200 – 1600. Установлено, что изменение адсорбционной емкости 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы на основе фильтровальной бумаги во времени описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка, а скорость сорбции на микрокристаллической целлюлозе – кинетической моделью псевдовторого порядка. Рассчитаны кинетические параметры сорбции ионов элементов, значения констант скорости элементов на фильтрах составили величины порядка

$n \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Константа скорости сорбции кобальта(II) микрокристаллическим сорбентом составила  $(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Получены изотермы сорбции элементов на синтезированных сорбентах и рассчитаны значения констант Ленгмюра и Генри, свидетельствующие о достаточно интенсивном протекании сорбционного процесса. Максимальная адсорбция ( $A_{\max}$ ) ртути(II) при  $\text{pH} = 2$  составила  $0.96 \text{ ммоль/г}$ , кадмия при  $\text{pH} = 6$  –  $0.17 \text{ ммоль/г}$ .

С применением целлюлозных материалов, модифицированных тиосемикарбазонными группировками, разработаны методики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cd, Co(II) и Hg(II) в водах, включающие предварительное концентрирование элементов на фильтрах в динамическом режиме или на микрокристаллическом порошке в статическом режиме. Минимально обнаруживаемое содержание элементов на фильтре составило  $1,8\text{--}5,7 \text{ мкг}$ , в фазе микрокристаллического сорбента –  $1,4\text{--}7,8 \text{ мкг}$ . Разработанные методики апробированы при определении Cd, Co(II) и Hg(II) в образцах природных вод.

**На кафедре физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий (ВГУИТ)** определены равновесные и кинетические характеристики сорбции катионов переходных металлов на аминофосфоновом ионообменнике Purolit. Найдены оптимальные условия (кислотность раствора и ионная форма сорбента) извлечения и концентрирования катионов. Разработан способ обменно-лигандного сорбционного разделения меди(II) и никеля(II).

**На кафедре АХ МГУ** пенополиуретан (ППУ), модифицированный ионной жидкостью (ИЖ) TOMAS – салицилатом триоктилметиламмония, был использован для хемосорбционного концентрирования нитрит-ионов и их определения с помощью спектроскопии диффузного отражения ( $\text{cm}^{-1} = 0,02 \text{ мкг/мл}$ ). Концевые толуидиновые группы ППУ в среде  $0,4 - 0,7 \text{ М HCl}$  диазотируются нитрит-ионами, а образующийся при этом полимерный катион диазония вступает в реакцию азосочетания с салицилатом, входящим в состав

ионной жидкости, с образованием красно-оранжевого полимерного азосоединения ( $\lambda = 480$  нм).

Изучена сорбция ионов палладия в присутствии крупных органических катионов – тетрабутиламмония, цетилтриметиламмония и цетилпиридиния – в виде ионных ассоциатов комплексов палладия с нитрозо-Р-солью и указанными ПАВ на силохроме С-120. Показаны преимущества цветометрии (с позиций большей информативности и чувствительности) по сравнению с фотометрическим вариантом определения палладия в водных растворах без сорбции.

Изучено влияние различных факторов на сорбцию пенополиуретаном наночастиц золота, полученных цитратным методом. Установлено, что наночастицы золота в матрице пенополиуретана сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу (ППР). Показана возможность использования эффекта уменьшения полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектрах диффузного отражения для определения бромида цетилтриметиламмония и гидрохлорида полигексаметиленгуанидина («Биопаг-Д») с пределами обнаружения 0,05 и 0,02 мкг/мл соответственно. Показано, что оптимальные условия для измерения аналитического сигнала достигаются в среде 0,01 М ЭДТА в 0,01 М NaOH через 15 мин. Проведено определение гидрохлорида полигексаметиленгуанидина в препарате «Биор-1» и модельных растворах, имитирующих состав речной воды.

Наночастицы золота синтезированы непосредственно в матрице пенополиуретана путем восстановления сорбированной на ППУ золотохлористоводородной кислоты аскорбиновой кислотой. Изучено влияние кислотности раствора, времени контакта фаз, концентрации аскорбиновой кислоты и бромида цетилтриметиламмония на выход наночастиц. Показано, что функция Кубелки-Мунка в максимуме полосы ППР наночастиц в матрице ППУ линейно связана с концентрацией аскорбиновой кислоты в растворе, что может быть использовано для ее определения с помощью спектроскопии диффузного отражения с пределом

обнаружения 0,05 мкг/мл. Правильность определения аскорбиновой кислоты подтверждена анализом витаминного препарата «Ревит».

Выявлены особенности сорбционного поведения метилксантинов на различных по природе сорбентах: ССПС, Strata-X, углеродном наноматериале Таунит и Диасорбах (100-C16, 100-C1T, 100-C8T, 100-C16T). Оценено влияние pH водного раствора, природы сорбента и строения метилксантинов на их распределение. Установлены взаимосвязи между коэффициентами распределения и гидрофобностью сорбатов. Разработаны методики сорбционного концентрирования метилксантинов на сверхсшитом полистироле и их последующего определения в элюате методом ВЭЖХ; методики применены для определения теобромина, теофиллина и кофеина в моче и кофеина в модельном растворе, имитирующем состав речной воды.

Продолжено изучение возможности использования субкритической воды для десорбции компонентов в системах концентрирования. Проведено сравнительное исследование устойчивости обращенно-фазных сорбентов в среде субкритической воды при различных температурах. Показано, что наиболее устойчивым из исследованных является сорбент на основе пористого графитированного углерода (Hypercarb), который можно использовать для десорбции фенолов субкритической водой при температурах до 200° С; сорбенты на основе сверхсшитого полистирола и полистирола, модифицированного N-винилпирролидоном, можно использовать при температурах 100 – 125° С.

Выбраны условия концентрирования фенола и нескольких его производных (2-хлор-, 2,4-дихлор- и др.) на сорбенте Hypercarb. Показано, что фенолы количественно извлекаются из 10 мл раствора; количественная десорбция субкритической водой фенола, 2-хлорфенола и 2, 4-дихлорфенола возможна при температуре 125, 150 и 200° С соответственно. Показано, что объем получаемого концентрата в этих условиях сопоставим или даже меньше, чем объем концентрата, получаемый при десорбции фенолов ацетонитрилом. Разработана процедура

сочетания сорбционного концентрирования фенолов на сорбенте Nupercarb, десорбции субкритической водой и последующего ВЭЖХ разделения и определения фенолов. Показано, что использование субкритической воды для десорбции позволяет существенно повысить эффективность разделения веществ в проточной сорбционно-ВЭЖХ системе по сравнению с традиционными подходами.

Рассмотрена возможность применения натриевой соли ализаринового красного С для сорбционно-фотометрического определения местноанестезирующих органических оснований новокаина и лидокаина. Показано, что аналитические сигналы при использовании сорбции в 200 раз выше, чем в аналогичных экстракционных системах. На основе разработанных методик созданы цветовые шкалы для тест-определения аналитов.

**На кафедре АХ Иркутского ГУ** изучена сорбция анионных хлоридных комплексов платины, палладия, золота и катионной формы серебра на сополимере 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом. На основе полученных зависимостей извлечения от природы и концентрации кислот высказано предположение о характере взаимодействия, которое подтверждено данными ИК и КР спектров, а также результатами элементного анализа. Исследование кинетических закономерностей позволило сделать вывод о смешанно-диффузном характере сорбции. Изучено извлечение золота из смеси кислот, показана возможность концентрирования элемента из тиомочевинных растворов с целью его определения.

**В ИХТРЭМС КНЦ РАН** рассчитаны степени извлечения и коэффициенты распределения благородных металлов (БМ) в системах углеволокнистый сорбент БУСОФИТ (АУМ) – водный раствор при различных рН. Изучена кинетика сорбции. Предложен состав десорбирующих растворов для извлечения Pt, Pd, Rh, Ru и Ir из фазы сорбента. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методики выделения БМ из геологических и технологических объектов.

**На кафедре АХ Дальневосточного ФУ** получены сорбенты на основе клиноптилолита, модифицированные хитозаном, 8-оксихинолином, полигуанидином, галаксидазой. Методами потенциометрии и титриметрии исследованы их ионообменные свойства. Определены коэффициенты распределения ионов различной степени окисления в широком диапазоне рН. Изучены сорбционные свойства модифицированных форм клиноптилолита в динамическом режиме. Разработана методика определения антибиотика левомецетина в пищевых продуктах с высоким содержанием жира с использованием полученных сорбентов. Исследована возможность получения твердофазных экстрагентов на основе клиноптилолита и ионных жидкостей.

**На кафедре АХ СПбГУ** с целью повышения эффективности сорбционного концентрирования органических веществ из влажного воздуха предложен новый сорбент-осушитель на основе диатомитового носителя и фторида калия. Последний в отличие от известных осушителей селективно поглощает водяной пар из потока анализируемого воздуха и не удерживает пары органических веществ. Использование осушителя позволяет в 3–5 раз увеличить коэффициенты концентрирования аналитов.

**На кафедре физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий** изучены сорбционные свойства угля, полученного из отходов производства хлебопекарной промышленности, и возможности применения этого угля для концентрирования и определения фенолов, а также для очистки сточных вод в промышленности.

Установлены количественные характеристики сорбционного извлечения дифениламина и 1-нафтола полиуретановой пеной, импрегнированной смесями диэтилфталата и трибутилфосфата, с инертным разбавителем (гексаном, нонаном) в статических и динамических условиях. Оптимизированы условия сорбционного извлечения и разделения аналитов на колонках с пенополиуретаном (состав экстрагента, его количество, импрегнированное в пену, высота

колонки, состав элюента, скорость элюирования). Разработан экстракционно-хроматографический способ определения микроколичеств дифениламина и 1-нафтола в сточных водах производства красителей.

Изучены сорбционные характеристики сетчатых сополимеров на основе циклических N-виниламидов (N-винилпирролидон, N-винилкапролактан) и этиленгликольдиметакрилата с молекулярными отпечатками и без них по отношению к фенолу и крезолам. В статических условиях установлены закономерности извлечения и концентрирования фенолов из водных растворов новыми сорбентами в зависимости от состава предполимеризационной смеси, температуры раствора, наличия поверхностно-активного вещества, природы и концентрации высаливателей. Разработан способ сорбционного концентрирования фенолов из водных сред.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** исследовано влияние кислотной активации на сорбционную способность клиноптилолитового туфа по отношению к фенилаланину. Установлено, что обработка клиноптилолитового туфа соляной кислотой приводит к значительному увеличению пористости и поверхности сорбента, а также уменьшению соотношения Si/Al. Максимальная сорбционная способность достигается при обработке сорбента 4,0 М кислотой, что обусловлено не только увеличением пор и каналов, доступных для молекул гидрофобной аминокислоты, но также возрастанием его гидрофобности с ростом отношения Si/Al в структуре сорбента. Показано влияние рН раствора на сорбционный параметр.

Выявлены закономерности сорбции  $\alpha$  – токоферола из этанольного раствора на активированном 4,0 М HCl клиноптилолитовом туфе. Рассчитаны величина предельной емкости монослоя и коэффициент сорбционного равновесия. Установлено, что локализация витамина Е на отдельных адсорбционных центрах сорбента происходит за счет образования водородной связи между фенольным гидроксильным группировкой препарата, являющимся акцептором протона, и изолированными Si-OH – группами сорбента. Показано влияние

природы растворителя (этанола, этилацетата и гексана) на адсорбционные свойства клиноптилолитового туфа. Обнаружено увеличение селективности активированного сорбента к  $\alpha$ -токоферолу из более полярного растворителя.

Выявлены закономерности необменной сорбции аминокислот, электролитов и их смесей анионообменниками различной природы в зависимости от концентрации, соотношения компонентов, в различных гидродинамических режимах. Показана возможность разделения органо-минеральных смесей и смесей минеральных веществ в условиях необменной сорбции. Рассчитаны термодинамические характеристики ионообменных и необменных процессов, протекающих как независимо друг от друга, так и совместно.

Предложен способ синтеза мезопористого материала типа МСМ-41 с добавкой к реакционной смеси кварцетина и (+)-катехина. Изучено влияние условий синтеза и количества модификатора на поверхностные и объемные свойства высокоупорядоченных сорбентов. Показана возможность применения модифицированных материалов для сорбционного концентрирования кварцетина. Разработана методика модификации нормального силикагеля триметилхлорсиланом, позволяющая снизить активность силанольных групп, увеличить гидрофобность сорбента и сродство к неполярным группам полифенолов. Показано, что наиболее эффективное разделение кварцетина и (+)-катехина происходит на модифицированном силикагеле.

Разработаны методики извлечения метанала из водных растворов с использованием низкоосновного анионообменника, основанные на механизме хемосорбции. Обоснован выбор сорбента, выявлены особенности кинетики сорбции в динамических условиях. Установлено влияние минеральных ионов на эффективность очистки воды от метанала, определены коэффициенты селективности в системах метаналь-сульфат натрия, метаналь-хлорид натрия.

**Экстракция.** На кафедре АХ СПбГУ проведен обзор данных о возможности повышения экстрагируемости платиновых металлов кислородсодержащими экстрагентами

при переходе от кислых хлоридных растворов к кислым сульфатно-хлоридным растворам. Показано, что максимальные значения коэффициентов распределения достигаются при экстракции однозарядных форм анионных хлорокомплексов платиновых металлов.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** для экстракции церия(IV) из сернокислых растворов предложено использовать 8,9 –дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]хиназолин-6(7H)-он. Исследованы зависимости степени извлечения элемента от времени контакта фаз, соотношения водной и органической фаз, концентрации серной кислоты, концентрации экстрагента. Установлено, что при использовании экстрагента можно достичь степени экстракции 70,4%.

С применением дисперсионного анализа (ANOVA) в модели главных эффектов оценено влияние основных факторов экстракционного процесса (типа высаливателя, соотношения фаз, pH раствора и типа полимера) на эффективность экстракции рутина, аскорбиновой, никотиновой и фолиевой кислот водными растворами полимеров поли-N-виниламидного ряда. Установлены количественные характеристики межфазного распределения рутина, фолиевой, никотиновой и аскорбиновой кислот в экстракционных системах, содержащих ПВП, ПВКЛ и ПВМА. Оптимизирован состав фаз и условия экстракционного извлечения витаминов водными полимерными системами, позволяющие достигать степеней извлечения свыше 95%.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** для эффективной экстракции органических аналитов (алифатических и ароматических альдегидов, ацетона, бензохинона) предложены варианты концентрирования их аци-форм нитросоединений (реагент – 2,4-динитрофенилгидразин) супрамолекулярными средами на основе поверхностно-активных веществ различных типов. Найдены условия фазового разделения супрамолекулярных сред на основе ионных, неионных и смесей ПАВ при температуре 20 – 25°C. Преимуществами определения карбонилсодержащих аналитов, основанного на экстракции в

мицеллярную фазу ПАВ с цветометрической регистрацией аналитического сигнала, являются: более низкие пределы обнаружения, экспрессность, мобильность, экономичность и высокая производительность. Разработаны методики цветометрического определения гептаналя, бензальдегида, ацетона и 1,4-бензохинона с пониженным в 3-4 раза пределом обнаружения по сравнению с фотометрическими вариантами в среде КПАВ и на 1-2 порядка относительно известных в литературе фотометрических и экстракционно-фотометрических методик. Величины  $\sigma$  не превышают сотых долей.

**На кафедре физической и АХ Воронежского ГУИТ** оптимизированы условия экстракции производных пурина (кофеина, теобромина, теофиллина, азотиоприна, 6-меркаптопурина) из водных растворов гидрофильными и гидрофобными растворителями, их смесями. Для повышения эффективности экстракционных систем применены сольватропные реагенты (диметил-, дибутил- и диоктилфталат). Разработаны экстракционные системы для максимального извлечения пуриновых производных из водных сред, пищевых объектов и биологических жидкостей.

*Совместно с кафедрой физики и химии Военного авиационного инженерного университета (ВАИУ)* изучены особенности экстракционного извлечения и разделения углеводов (глюкозы, галактозы, лактозы и сахарозы) из водных растворов гидрофильными, гидрофобными растворителями и их смесями. Рассчитаны основные количественные характеристики экстракции, оптимизированы условия извлечения моно- и дисахаридов (в зависимости от природы экстрагента и высаливателя, соотношения объемов фаз, pH) из водных растворов, углеводсодержащих концентратов и биологических жидкостей. Разработана методика экстракционного разделения углеводов и некоторых  $\alpha$ -аминокислот. *Совместно с кафедрой физики и химии ВАИУ и кафедрой фармацевтической, токсикологической и аналитической химии Курского государственного медицинского университета* предложены эффективные

экстракционные системы для извлечения витаминов группы В водорастворимыми полимерами поли-N-виниламидного ряда, а также полиэтиленгликолями («зеленая экстракция»). Изучено влияние концентрации полимеров на коэффициенты распределения и степень извлечения витаминов. Предложены экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров для разделения витаминов группы В, характеризующиеся высоким значением фактора разделения. Разработаны методики определения витаминов в пищевых продуктах, биологических жидкостях (плазме крови и моче), а также в мультивитаминных препаратах.

**Мембранные методы.** *На кафедре АХ МГУ* предложена простая и экспрессная методика получения мембран с молекулярными отпечатками биофлавоноидов с использованием трековых мембран в качестве подложек и основанная на фотополимеризации акриловых мономеров с помощью эффективного фотоинициатора (Darocur 1173®). Полученные мембраны изучены в диффузионном режиме. Селективную диффузию биофлавоноидов удается проводить не только из органических, но и из водных и водно-органических сред. Максимальные факторы разделения пар биофлавоноидов в режиме раздельного переноса составили 5–15. Мембранная диффузия использована для выделения биофлавоноидов из растительных объектов (лук, укроп, бессмертник).

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* показана возможность селективного извлечения ионов металла из смеси с амфолитом (аминокислотой) Доннановским диализом с сульфокатионообменной мембраной МК-40. Выявлены условия, обеспечивающие высокую селективность и интенсивность массопереноса ионов натрия из смеси с биполярными ионами фенилаланина через катионообменную мембрану в диффузат, содержащий соляную кислоту. Максимум эффективности разделения наблюдался в диапазоне концентраций соляной кислоты 0,1 – 0,3 М, когда конкурентный перенос катионов фенилаланина, возникающих вследствие протолиза биполярных ионов аминокислоты, еще мал. Изучение особенностей массопереноса ароматических аминокислот при

электродиализе позволило предложить методику их выделения из смесей с алифатическими аминокислотами, основанную на задерживании тирозина и фенилаланина катионообменной мембраной в кислых средах. Методом ИК-спектроскопии выявлены причины такого поведения ароматических аминокислот, образующих в форме катионов димеры, а также более крупные ассоциаты за счет межмолекулярных взаимодействий, в частности стекинг-эффекта.

Разработан способ разделения аминокислот и углеводов электродиализом с биполярными мембранами. Осуществлено разделение 2-компонентных смесей, содержащих аминокислоту и углеводов. Разделение проводили для нейтральных (глицин), кислых (глутаминовая кислота) и основных (лизин) аминокислот, для восстанавливающих (глюкоза) и невосстанавливающих сахаров (сахароза). Способ разделения аминокислот и углеводов электродиализом включает внесение исходного раствора, содержащего аминокислоту и углеводов, в дилюатные секции электродиализатора с расположенными между электродами чередующимися катионообменными и биполярными мембранами, или же анионообменными и биполярными мембранами, при pH исходного раствора, равном pI соответствующей аминокислоты. При этом образующиеся в дилюатных камерах катионы (или же анионы) аминокислоты переносятся через катионообменные (анионообменные) мембраны в камеры концентрирования, а углеводов остается в растворе, вытекающем из дилюатной камеры.

**xxx**

Таким образом, в 2011 году продолжена разработка разнообразных методов разделения и концентрирования неорганических (тяжелых и благородных металлов, нитрит-ионов) и ряда органических веществ (в первую очередь, биологически активных) с целью создания высокочувствительных методов анализа различных объектов. Разрабатывали, как правило, сорбционные, экстракционные и мембранные методы разделения и концентрирования. Использовали неорганические (на основе силикагеля, клиноптилолита) углеродные и разнообразные

органополимерные (целлюлозные, на основе пенополиуретана, полистирола и др.) сорбенты, экстракционные системы с применением гидрофобных и гидрофильных растворителей, мицеллярных фаз, различных экстрагентов, в том числе полимерных.

## **Электрохимические методы**

### ***Общие вопросы электрохимических методов анализа***

***На кафедре физической и АХ Томского ПУ*** разработана теория описания процессов селективного электроокисления электроотрицательного компонента из бинарного электролитического осадка. Проведена оценка фазовой структуры бинарных электролитических осадков Платины с индием, железа с мышьяком, золота с висмутом и др. по данным метода инверсионной вольтамперометрии. Рассмотрены особенности электроокисления электроотрицательного компонента из эвтектических смесей, твердых растворов и ИМС.

Составлен обзор по способам определения металлов, неметаллов, анионов и неорганических соединений в различных объектах на электродах, изготовленных с применением наноматериалов. Показано, что при изготовлении электродов широко применяются такие наноматериалы как углеродсодержащие (нанотрубки, углеродное волокно и др.), смеси оксидов металлов, электропроводящие полимеры (например, нанопроволоки из полипиррола), наноккомпозиты. Отмечены способы модифицирования электродов на принципах нанотехнологий.

***В Уральском ГЭУ*** изучено электрохимическое поведение наночастиц золота, серебра и висмута разного размера, локализованных на поверхности толсто пленочных углеродсодержащих электродов, широко используемых в электроанализе. При уменьшении размера наночастиц металлов происходит смещение анодного потенциала максимального тока их окисления к меньшим значениям, что указывает на увеличение электрохимической активности более

мелких частиц по сравнению с крупными частицами или объёмным металлом. Показана взаимосвязь размерного эффекта с величиной изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ). Предложена математическая модель, описывающая процессы электроокисления наночастиц металлов, локализованных на поверхности индифферентного макроэлектрода. В представленной модели в кинетическое уравнение вольтамперограммы электроокисления наночастиц металла введен член  $(\Delta G^\circ/RT)$ , что позволяет учесть энергетические отличия наночастиц металлов от их объёмных аналогов. Помимо размерного эффекта установлено влияние материала электрода на электрохимические свойства наночастиц. В качестве примера изучены особенности электроокисления наночастиц золота радиусом 10 и 150 нм, локализованных на поверхности стеклоуглеродного, объёмных золотого и платинового электродов. В этом ряду зафиксирован сдвиг потенциала пика окисления мелких наночастиц в сторону более положительных значений, что указывает на повышение их стабильности по отношению к окислению. При этом потенциал окисления более крупных наночастиц не зависит от природы подложки. Во всех случаях электроокисление наночастиц золота происходит при потенциалах, более отрицательных, чем электроокисление объёмного золота. Показано, что в зависимости от природы подложки и размера наночастиц преобладает либо эффект взаимодействия наночастиц с подложкой (сдвиг потенциала электроокисления в сторону положительных значений), либо эффект поверхностной свободной энергии Гиббса наночастиц (сдвиг анодного потенциала окисления к меньшим значениям). Корректность предложенного подхода подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных результатов.

Получена новая информация о взаимосвязи массы, размера и распределения наночастиц на поверхности электрода и свойствами сенсоров, предназначенных для реализации основных вариантов концентрирования в методе инверсионной вольтамперометрии: разряд ионов металлов на поверхности электрода; образование малорастворимого химического соединения с материалом электрода-сенсора;

адсорбционное концентрирование. Для концентрирования цинка, кадмия и свинца в результате разряда ионов металлов оптимальной является масса частиц висмута на поверхности электрода, равная 0,14 мкг. В этом случае наночастицы висмута на поверхности электрода не образуют агломератов и, скорее всего, имеют такие же размеры  $30 \pm 5$  нм. Для определения сульфид-ионов, которые концентрируются в виде малорастворимого соединения с материалом электрода-сенсора, оптимальной является масса частиц на уровне 1,4 мкг. При этом на поверхности электрода образуются агломераты размером  $181 \pm 7$  нм. При определении ионов Ni(II), которые концентрируются в результате адсорбции его комплексного соединения с диметилглиоксимом, оптимальная масса частиц составляет 5,6 мкг. При этом на поверхности электрода образуются еще большие агломераты размером  $380 \pm 76$  нм. Предложен быстрый и простой способ химического синтеза наночастиц висмута ( $Bi_{\text{нано-хим}}$ ) размером  $30 \pm 5$  нм в золе. На основе синтезированных  $Bi_{\text{нано-хим}}$  разработаны экологически безопасные, имеющие длительный период хранения и эксплуатации, высокочувствительные вольтамперометрические сенсоры для определения Ni (II) и S (II). Градуировочный график для сульфид-ионов линеен в интервале содержаний 0,03 – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, а предел обнаружения составляет 5 мкг/дм<sup>3</sup>. Разработана методика определения Ni (II) методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии в почвах, растительных и пищевых объектах. Градуировочный график линеен в интервале содержаний никеля 0 – 5 мг/дм<sup>3</sup> с пределом обнаружения 0,11 мкг/ дм<sup>3</sup>. Показана хорошая сходимость результатов определения Ni (II) в стандартных образцах листьев оливы, клубней картофеля и различных видах дерново-подзолистых супесчаных почв.

### ***Вольтамперометрия и полярография***

***На кафедре АХ Казанского ФУ*** показано, что эвгенол окисляется в доступной области потенциалов на стеклоуглеродном электроде на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в среде этанол/вода (10 % об.) при 0.65 В. Оценено влияние неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на

окисление эвгенола в водно-органической среде. Установлено, что 0,1 М растворы ПАВ (Triton X100 и Brij® 35) уменьшают ток окисления эвгенола вследствие включения молекулы аналита в мицеллы ПАВ. Наилучшая форма аналитического сигнала и его характеристики получены в среде 0.1 М Triton X100. Градуировочный график линеен в диапазоне 0.02÷1.0 мМ эвгенола, предел обнаружения 0.01 мМ. Разработан способ вольтамперометрического определения эвгенола в присутствии Triton X100 с относительным стандартным отклонением, не превышающим 4%. Разработаны новые химически модифицированные электроды (ХМЭ) с каталитическим откликом для вольтамперометрического определения микроколичеств различных органических соединений. Установлена каталитическая активность благородных металлов (золота, палладия), электроосажденных на поверхности стеклоуглеродного электрода, по отношению к биогенным аминам. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления субстрата по сравнению с немодифицированным электродом. На величину каталитического эффекта влияет природа металла, размер его частиц, рН среды. Частицы палладия проявляют каталитическую активность в кислых электролитах, а частицы золота - как в кислых, так и в нейтральных. Предложены способы вольтамперометрического определения 1-дофа, дофамина, адреналина и серотонина на таких электродах. Показано, что использование электродов с каталитическим откликом в качестве амперометрического детектора позволяет проводить высокочувствительное определение биогенных аминов в условиях проточно-инжекционного анализа. Для каждого соединения определены электрохимические и гидродинамические условия регистрации сигнала. В качестве амперометрического детектора использовали стеклоуглеродный электрод с электроосажденными наночастицами золота и нанесенной нафионовой пленкой, что способствовало росту величины аналитического сигнала и уменьшению накладываемого потенциала, уменьшению уровня химических шумов и соответственно понижению предела обнаружения биогенных

аминов. Использование сорбционных свойств полимерной пленки позволяет проводить концентрирование биогенных аминов на поверхности ХМЭ. В результате сочетание приемов концентрирования и принципов электрокатализа снижает предел обнаружения аминов до  $n \times 10^{-10}$  М. Разработанный способ может быть использован для определения биогенных аминов в биологических жидкостях. Изучено электроокисление парацетамола и ацетилсалициловой кислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном электроосажденной неорганической пленкой из гексацианорутената (II) рутения (III). Имобилизованный гетеровалентный оксид-цианид рутения (RuO-RuCN) проявляет электрокаталитическую активность при окислении указанных соединений. Каталитическое окисление парацетамола наблюдается при 0.80 В в области окисления оксочастиц Ru(III), а ацетилсалициловой кислоты при 1.05 В в области окисления оксочастиц Ru(IV), то есть электроокисление парацетамола и ацетилсалициловой кислоты на ХМЭ происходит при разных потенциалах, что позволяет значительно повысить селективность их вольтамперометрического определения. Разработан высокочувствительный и селективный способ определения парацетамола и ацетилсалициловой кислоты при их совместном присутствии на стеклоуглеродном электроде, модифицированном пленкой RuO-RuCN, в условиях проточно-инжекционного анализа. Линейная зависимость каталитического тока от концентрации аналитов наблюдается в интервале от  $5 \times 10^{-8}$  М до  $1 \times 10^{-3}$  М. Разработанный способ использован для селективного определения парацетамола и ацетилсалициловой кислоты при совместном присутствии в фармпрепаратах. Определению не мешают сопутствующие в исследуемых фармпрепаратах компоненты, что подтверждается хорошей сходимостью результатов ( $Sr < 5\%$ ).

Сконструированы новые сенсоры на основе полиэлектролитных комплексов с включением электрополимеризованных фенотиазинов, ДНК и полиэлектролитов, получаемых путем электростатической адсорбции и самосборки на поверхности стеклоуглеродного электрода. Методами вольтамперометрии и спектроскопии

электрохимического импеданса установлены параметры электронного переноса и зависимость электрохимической активности модифицирующего слоя от его состава и условий получения. Показана возможность получения наночастиц элементного серебра, оксидов железа (III) и меди (II) путем их химического восстановления или осаждения в полиэлектролитных комплексах. Методами трансмиссионной электронной и атомно-силовой микроскопии показана возможность направленной регуляции размеров наночастиц металлов и их распределения в пределах слоя. Установлены электрохимические характеристики окисления-восстановления переменновалентных металлов в составе комплексов и их участие в медиаторном восстановлении пероксида водорода и окислении глюкозы и дофамина. Включение соединений металлов в состав полиэлектролитных модифицирующих покрытий снизил рабочий потенциал сенсоров на 200-450 мВ и увеличил регистрируемые токи окисления-восстановления аналитов в 2.5-4 раза по сравнению с аналогичными экспериментами на немодифицированном стеклоуглероде. Разработаны способы определения  $1 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-2}$  М пероксида водорода и  $1 \times 10^{-4}$  –  $1 \times 10^{-2}$  М глюкозы в присутствии 10-100 кратных избытков аскорбиновой кислоты и других электроактивных соединений матрицы. Разработанные способы модификации планируется использовать при создании новых электрохимических биосенсоров для определения соединений, специфически взаимодействующих с ДНК и скрининга фармпрепаратов противоракового действия. Разработан новый способ определения дофамина по сигналу катодного восстановления продукта циклизации – допахрома – образующегося при окислении исходного соединения на электроде, модифицированном макроциклическими рецепторами на тиакаликсареновой платформе, содержащими наноразмерные частицы элементного серебра. Метод позволяет проводить определение 1 нМ – 1 мкМ дофамина (предел обнаружения 0.5 нМ) при отсутствии мешающего влияния мочевого и аскорбиновой кислоты. Установлены рабочие условия получения модифицирующего покрытия и факторы, определяющие размерный состав частиц серебра, получаемых

в химической реакции восстановления ионов серебра пирокатехиновыми фрагментами заместителей макроциклического лиганда.

Созданы электроды, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками, для вольтамперометрического определения природных полифенолов (рутина, кверцетина, таксифолина, катехина, танина, а также галловой, кофеиновой, хлорогеновой, феруловой и *n*-кумаровой кислот). Поверхность электродов охарактеризована методом атомно-силовой микроскопии. Модифицирование приводит к структурированию поверхности электродов и значительному увеличению ее средней шероховатости (в 190 раз). Многослойные углеродные нанотрубки ориентированы в виде рядов шириной 0,8-1,0 мкм с чередующимися на них возвышенностями высотой около 586 нм. Исследуемые полифенолы электрохимически активны в доступной области потенциалов в условиях циклической вольтамперометрии на фоне фосфатного буферного раствора pH 7,4. Окисление полифенолов по первой ступени протекает обратимо за исключением танина и галловой кислоты. Использование модифицированного электрода приводит к увеличению токов окисления в 2-4 раза, что связано с увеличением его эффективной площади поверхности. Это, в свою очередь, позволяет понизить пределы обнаружения и расширить диапазоны определяемых содержаний полифенолов. Предложен вольтамперометрический способ оценки антиоксидантной емкости чаев, основанный на окислении их полифенольных соединений. В качестве параметра, характеризующего антиоксидантные свойства чая, выбрана площадь пиков окисления. Установлено, что на вольтамперограммах чая наблюдаются четко выраженные пики и ступени окисления, потенциалы и площадь которых зависят от сорта чая. Так, для зеленого и полужермента чаев характерны три ступени окисления при 0,13-0,15; 0,2-0,25 и 0,6 В. Первые два пика соответствуют по потенциалам окислению эпигаллокатехингаллата, причем первый пик обусловлен окислением пирогаллольной группы кольца Б в структуре полифенола, а второй – окислением галлатного и катехольного

фрагментов. Черный чай дает ступень или пик окисления при 0,2-0,26 В и вторую слабо выраженную ступень при 0,6 В. Исчезновение первой ступени объясняется окислением пирогаллольной группы в процессе ферментации. Ступень окисления при 0,6 В на вольтамперограммах чая соответствует второй ступени окисления катехинового фрагмента. Антиоксидантную емкость (АОЕ) чая выражали в эквивалентах катехина. Проанализировано 24 образца чая. Установлено, что АОЕ зеленого чая на 79 % выше чем, у черного ( $290 \pm 40$  и  $54 \pm 22$  мг/100 мл,  $p < 0,05$ ). АОЕ полуферментированного чая ( $70 \pm 5$  мг/100 мл) значительно меньше, чем у зеленого, и недостоверно выше, чем у черного чая. АОЕ белого чая сопоставима с АОЕ зеленого чая ( $255 \pm 11$  и  $290 \pm 40$  мг/100 мл,  $p > 0,05$ ).

**На кафедре АХ МГУ** предложена композиция неионогенного (Тритон Х-100) и анионного (ДДСН) ПАВ, введение которой приводит к взаимному устранению ингибирующего действия составляющих её ПАВ на сигналы Pb(II), Cd(II) и Cu(II). Найден рабочий состав композиции и установлено, что её использование создаёт благоприятные условия для вольтамперометрического определения Pb(II), Cd(II), Cu(II) в присутствии углеводов (на примере гексана). Перспективность предложенного подхода для анализа объектов, содержащих неполярные, нерастворимые в воде, органические соединения, продемонстрирована на примере одновременного определения Pb(II), Cd(II), Cu(II) в образцах растительных масел на уровне ПДК без предварительной пробоподготовки.

**На кафедре физической и АХ Томского ПУ** изучено вольтамперометрическое поведение иода и селена на новых органо-модифицированных электродах. Исследовано влияние заместителей арилдиазониевых тозилатов на аналитические сигналы аналитов. Изучена кинетика накопления элементов и предложен вероятный механизм процессов электроокисления-восстановления иода и селена на металлическом электроде, модифицированный солями арилдиазония с аминогруппой в качестве заместителя

**В ИНХ СО РАН** разработан метод изготовления электродов для вольтамперометрии на основе пучка углеродных волокон –

нитей из ткани «Урал-ТМ-4». Подложка электрода выполнена из поливинилхлорида, токосъемник сделан из углеродного композита, в качестве связующего и изолятора использован пластифицированный полистирол. Благодаря использованию пластификатора электроды хорошо сохраняют форму и не деформируются в процессе хранения. Электроды такой конструкции представляют собой ансамбль микроэлектродов, разделённых изолирующими промежутками, на которых реализуются условия так называемой «полусферической диффузии», благоприятные для массообмена. Электроды являются многоразовыми, так как обновление поверхности электрода осуществляется простым срезанием кончика острыми ножницами. Электроды из углеродной нити позволяют определять методом инверсионной вольтамперометрии содержание серебра, свинца, висмута, кадмия, ртути в диапазоне концентраций 0,25 – 20 мг/л. Модификация электродов каломелью или введение в раствор солей ртути (до концентрации 1 мг/л) позволяют повысить чувствительность метода и определять свинец, висмут и кадмий в диапазоне концентраций 20 – 200 мкг/л.

**В ИПМ УрО РАН** установлены количественные соотношения аналитов и компонентов минерально-органических фоновых электролитов с высокой сольватирующей способностью при использовании метода системной селективности в вольтамперометрии элементов III-VI групп периодической системы Д.И.Менделеева. Найденные соотношения рекомендованы для селективного выделения вольтамперометрических сигналов ионов p- и d-металлов (Ga, In, Ge, Cu, Cd, Ti, V, Nb, Mo, W и др.) в условиях ЦВА.

### ***Инверсионная вольтамперометрия***

**На кафедре АХ МГУ** для инверсионной вольтамперометрии предложен фоновый электролит, пригодный для определения концентрации ионов деполяризаторов в широком диапазоне потенциалов (1.7 В) – (-1.8 В): в положительной области на золотом электроде (As, Cu,

Se) и в отрицательной области на ртутно-графитовых электродах (Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, Se).

Разработаны новые алгоритмы инверсионно-вольтамперометрического многокомпонентного анализа питьевых вод, содержащих As(III), Se(IV), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) и Mn(II).

**На кафедре физической и АХ Томского ПУ** по результатам исследования электрохимического поведения As(V), As(III), Cu(II), Fe(III), Fe(II) при их отдельном и совместном присутствии с использованием электродов в виде углеродных, а также золотых микроэлектродных ансамблей разработаны способы определения As(III) и As(V) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием этих электродов в присутствии ионов Fe(III) и Cu(II). Предел обнаружения (3 $\sigma$ -критерий) 0,2 мкг/л и 0,5 мкг/л соответственно.

**В ИНХ СО РАН** использованы особенности формирования аналитического сигнала палладия на стационарном капельном ртутном электроде на фоне ацетатного буфера в режиме адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в присутствии диметилглиоксима в качестве лиганда. Аналитические сигналы линейно зависят от концентрации палладия в диапазоне 0,1 – 1 мг/л.

### **Потенциометрия, в том числе ионометрия**

**На кафедре АХ Казанского ФУ** использованы новые ионофоры и мембранные переносчики - азаподанды бис-(N,N'-диоктил)фосфинилметил-1,10-диамино-4,7-диоксодекан, бис-(N,N'-диоктил) фосфинилметил-1,8-диамино-3,6-диоксооктан и бис-N-бензил(N,N'-диоктил) фосфинилметил-1,10-диамино-4,7-диоксодекан – для создания потенциометрических сенсоров на основе полимерных мембран, включающих указанные соединения, с внутренним раствором сравнения. Сенсоры показали высокую селективность сигнала в отношении катионов цезия. Определены потенциометрические коэффициенты селективности отклика сенсоров к широкому кругу щелочных, щелочноземельных и переходных металлов и

показана возможность определения  $10^{-2}$  –  $10^{-5}$  М Cs<sup>+</sup> с нернстовским наклоном градуировочной зависимости. Установлена способность бис-(N,N'-диоктил)фосфинилметил-1,8-диамино-3,6-диоксооктана переносить катионы стронция и бария через импрегнированные жидкие мембраны. Максимальные потоки для иона бария наблюдаются при концентрации нитрат-ионов в отдающей фазе 1.0 М и концентрации переносчика в мембранной фазе, равной 0.2 М, и достигает значения  $5.6 \times 10^{-3}$  моль/м<sup>2</sup>мин.

Использован новый класс ионофоров на основе ассимметричных тетразамещенных тиакаликс[4]аренов, несущих в заместителях нижнего обода эфирные и п-нитрофениламидные группы, для селективного потенциометрического определения карбонат-ионов. Ионофоры включали вместе с тридодециламмоний нитратом и п-нитрофенилоктиловым эфиром в мембрану ПВХ на поверхности печатного графитового электрода, модифицированного полианилином. В щелочной среде потенциометрический сенсор позволяет проводить определение  $10^{-1}$  –  $10^{-5}$  М карбонат-ионов в присутствии 10-100-кратных избытков галогенид-, ацетат-, нитрат-, гидрофосфат-, роданид- и сульфат-ионов.

Разработаны новые способы направленного изменения селективности твердоконтактных сенсоров на основе полианилина и тиакаликсареновых ионофоров в отношении широкого круга катионов металлов и анионов неорганических кислот путем включения в состав поверхностного слоя дополнительных медиаторов электронного переноса, наночастиц серебра и комбинации нескольких ионофоров. С помощью лепестковых диаграмм количественно охарактеризовано изменение селективности сенсоров с различным поверхностным слоем в зависимости от природы металла. Разработаны сенсоры для определения  $1 \times 10^{-1}$  –  $1 \times 10^{-5}$  М хлорид-, иодид- и бромид-ионов, в том числе при их совместном присутствии в интервале концентраций  $10^{-2}$  –  $10^{-4}$  М.

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» на основе твердоконтактных потенциометрических сенсоров с тиакаликсареновыми ионофорами использован для классификации продуктов питания. На примере соевых соусов предложены алгоритмы формирования мультисенсорной системы с целью минимизации числа сенсоров и размера обучающей выборки для достижения требуемой эффективности классификации. С помощью метода главных компонент и линейного дискриминантного анализа установлена возможность разделения 11 торговых марок соевых соусов и рассмотрены возможные механизмы влияния компонентов соусов на сигналы индивидуальных сенсоров. Проведено сравнение результатов классификации с учетом антиоксидантной активности соусов (измерения в присутствии постоянной концентрации хлорного железа) и по редокс-потенциалу среды (измерения без добавления ионов железа).

**На кафедре АХ МГУ** ионные жидкости (ИЖ), имеющие температуру плавления выше комнатной, использованы для создания твердотельных миниатюрных ИСЭ. Получен твердотельный ИСЭ на бромид на основе ИЖ 1,3-дигексадецилимидазолия бромида. Электрод проявляет нернстовский анионный отклик в интервале рН 2-11 в широком диапазоне концентраций,  $C_{\min}=1,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ . Мембрана ИСЭ обладает высокой, анти-гофмейстерской селективностью к бромиду и имеет преимущества перед коммерческими ИСЭ на бромид. Электрод использован для определения бромид-ионов в красном вине «Изабелла». Показано соответствие полученных результатов с данными независимых методов – кулонометрическим титрованием и ионной хроматографией.

Для создания твердотельных ИСЭ впервые использованы две ионные жидкости, одна из которых выступает в роли инертной матрицы, в которой иммобилизована вторая ИЖ, обеспечивающая связывание аналита и формирование потенциометрического отклика. На основе планарного печатного электрода, модифицированного ИЖ лауроилсаркозинатом тетраоктиламмония, получен ИСЭ, проявляющий отклик к анионным формам аминокислот.

Использование наряду с лауроилсаркозинатом тетраоктиламмония второй, более тугоплавкой, ИЖ - бромида 1,3-дигексадецилимидазолия - в качестве инертной матрицы позволило понизить предел обнаружения фенилаланина в несколько раз ( $C_{\min}=2,7 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) и существенно увеличить эксплуатационный ресурс ИСЭ.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** разработана методика потенциометрического определения глицина в системах глицин – сульфат меди и глицин – сульфатат меди – соляная кислота. В зависимости от состава анализируемого раствора наблюдаются два или три скачка титрования. При титровании растворов глицин – сульфат меди первый скачок рН принадлежит завершению образования  $\text{CuCl}_2$ ; второй – образованию осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . В случае титрования растворов, содержащих три вещества, первый скачок на кривой титрования принадлежит  $\text{HCl}$ , второй – концу образования комплекса  $\text{CuCl}_2$ , третий – образованию  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Погрешность определения 1.5 %.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** предложены потенциометрические сенсоры с пластифицированными полимерными мембранами на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексного соединения серебра (I) с цефотаксимом для его определения в лекарственных препаратах. Оценены количественные характеристики комплексного соединения серебра (I) с цефотаксимом. Спектрофотометрическим методом установлен его стехиометрический состав: при рН 8,3 преимущественно образуется соединение  $\text{AgL}_2$ . Логарифм константы устойчивости комплекса составляет 7,69. Определены электроаналитические и операционные характеристики новых сенсоров. Они проявляют чувствительность к  $\beta$ -лактамным антибиотикам в диапазоне концентраций  $1(5) \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ . Угол наклона отклика сенсоров для цефотаксима составляет 54-59 мВ/рС. Время отклика - 30-60 сек, дрейф потенциала – 1-2 мВ/сут, срок службы - 1,5 месяца.

**В Уральском ГЭУ** в продолжение работ по исследованию токсичности наночастиц ( $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) разработана методика потенциометрического определения

оксидант/антиоксидантной активности мышечных клеток линии L20В в их присутствии. Полученные результаты совпадают с закономерностями, наблюдаемыми ранее на другой линии клеток (легкого человека): при переходе к наноразмерам вещества, которые в микрометровом диапазоне являются относительно биологически инертными, становятся высокотоксичными.

Разработан неинвазивный потенциометрический метод определения антиоксидантной активности кожи, оптимизированы условия проведения анализа. В процессе измерения электропроводный гель с введённой в него медиаторной системой  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  наносится на поверхность биологической ткани (кожи человека), на которой размещают также рабочий электрод (Pt), который контактирует с гелем, содержащим медиаторную систему. В контакт с гелем вводят электрод сравнения и измеряют изменение потенциала системы с использованием цифрового анализатора. Это позволяет достоверно определить начальный и конечный потенциал исследуемой системы, что даёт возможность экспрессно в одном измерении найти концентрацию оксидантов или антиоксидантов, экстрагированных в гель. Последняя, как показано путём математического моделирования, является характеристикой оксидант/антиоксидантной активности кожи. Проведены определения оксидант/антиоксидантной активности кожи добровольцев, принимавших орально аскорбиновую кислоту в количестве 1000 мг. Получены корреляции антиоксидантного состояния кожи с состоянием здоровья добровольцев. Предложенным методом исследовано влияние новой серии кремов «Бархатные ручки. Королевская орхидея» («Калина», г. Екатеринбург) на антиоксидантную активность кожи. Наибольший положительный эффект крема отмечен у женщин средней возрастной группы (30-40 лет). Продолжается набор данных для установления референтных норм и критериев наличия патологических состояний. Метод прост в реализации, может использоваться in-situ and on-site. и, по-видимому, будет полезен в массовом скрининге состояния здоровья населения.

## **Кулонометрия**

**На кафедре АХ СПбГУ** в продолжение разработок новых вариантов кулонометрического метода анализа с целью повышения чувствительности и экспрессности прямой и инверсионной потенциостатической кулонометрии показана перспективность использования метода инверсионной кулонометрии (ИКМ) на модифицированных и немодифицированных печатных электродах для определения ионов тяжелых металлов.

**На кафедре АХ Казанского ФУ** разработан кулонометрический способ определения железовосстанавливающей (ЖВС) способности специй, основанный на реакции их спиртовых экстрактов с электрогенерированными гексацианоферрат(III) ионами. Установлено, что максимальное извлечение достигается при однократной экстракции этанолом в течение 10 минут. Соотношение сырье/экстрагент устанавливали экспериментально для каждой специи. Показано, что наибольшая ЖВС характерна для корицы и гвоздики ( $42.3 \pm 0.2$  и  $13.3 \pm 0.2$  Кл/г, соответственно). Наименьшее значение ЖВС способности получено для базилика и кориандра ( $0.79 \pm 0.04$  и  $0.54 \pm 0.03$  Кл/г), что объясняется высоким содержанием в них ненасыщенных липофильных соединений, которые плохо экстрагируются спиртом и не вступают в реакцию с титрантом.

**В ГЕОХИ РАН** проведен детальный анализ основных причин отклонения экспериментально получаемых показателей точности определения основного компонента в методе потенциостатической кулонометрии от теоретически возможных. Составлен подробный перечень основных факторов (источников погрешности метода), влияющих на величину погрешности метода. Определены возмущающие воздействия, не поддающиеся контролю (либо являющиеся случайными, либо меняющимися во времени). Оценка реальных показателей достигаемой точности метода потенциостатической кулонометрии для определения основного

компонента при оптимальных сочетаниях различных факторов проведена с использованием метода многофакторного планирования эксперимента. Рассчитанные уравнения линейной регрессии при различных сочетаниях основных факторов, соответствующие статистическим требованиям, использованы для поиска оптимальных условий определения основного компонента в методе потенциостатической кулонометрии. Выводы, полученные с использованием метода планирования эксперимента, совпали с ранее установленными экспериментальными данными по оптимальным условиям определения.

### ***Кондуктометрия***

***На кафедре АХ Воронежского ГУ*** разработан новый кондуктометрический метод измерения электропроводности селективных мембран для топливных элементов и мембранных методов разделения. В отличие от известных методов он позволяет проводить измерения поперечной электропроводности в равновесии с предельно разбавленными растворами, дает информацию об электрических подвижностях противоионов в мембранах. Измерения электропроводности мембран в широком интервале частот переменного тока и равновесных концентраций позволили сделать вывод о том, что закрепленные в стандартах разных стран равновесные концентрации хлорида натрия 0.6 моль/л дают ошибочную информации о кинетических свойствах мембран. В связи с этим нами рекомендовано проводить измерения электропроводности мембран в равновесии с предельно чистой водой и использовать для этого разработанный нами метод и ячейку.

**xxx**

Представленный материал отчета кратко отражает основные итоги исследований в области ЭМА и в целом показывает высокий их уровень исполнения, соответствующий лучшим зарубежным работам. Практически все результаты обладают новизной решений поставленных задач, оригинальностью подходов и интерпретаций. Особо можно

выделить те результаты, в которых используются междисциплинарные подходы, независимые, в частности, физические методы для доказательства и объяснения схем протекания реакций, природы электрохимического отклика, при выборе рабочих условий определения. Это работы по нанотехнологиям и амперометрическим сенсорам, а также объектам анализа, имеющим непосредственное отношение к проблемам медицины, фармации и оценки качества пищевых продуктов. Эти работы и определяют передовой фронт исследований по ЭМА в нашей стране. Следует отметить, что подразделение отчета на составляющие, т.е. по методам, достаточно условно, поэтому смешанные подзаголовки в ряде случаев сохранились оригинальными. В общем, в этом году представлен несколько меньший объем материала по сравнению с прошлым годом. Не все лаборатории отчитались. В отчет включены итоги работы практически всех ведущих исследовательских центров по линии ЭМА. А их число за год не увеличилось.

### **Химические сенсоры**

**В лаборатории химических сенсоров СПбГУ** предложена методика синтеза диамидов 2,2'-дипиридил 6,6'-дикарбоновой кислоты, с различными заместителями на амидных атомах азота. С помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии изучены процессы комплексообразования этих соединений с лантаноидами, показано, что в координации участвуют атомы кислорода амидных групп. Синтезированные дипиридил диамиды могут успешно применяться в жидкостной экстракции для селективной экстракции актинидов из кислых растворов. Инкорпорирование синтезированных лигандов в полимерные пластифицированные мембраны позволяет получать химические сенсоры с выраженной чувствительностью к катионам лантаноидов в кислых водных растворах. Проводились потенциометрические измерения с разработанными сенсорами в растворах РЗЭ: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолия и иттербия в кислой среде при pH=2. Сенсоры в ряде растворов РЗЭ демонстрируют чувствительность, близкую к нернстовской

(19,7 мВ/дек), при этом чувствительность к тяжелым лантаноидам (гадолиний, иттербий) на 5-10 мВ/дек ниже, чем к более легким. Полученные результаты позволяют провести разработку сенсорной системы типа «электронный язык» для определения РЗЭ в сложных по составу растворах.

**На кафедре АХ Казанского ФУ** потенциметрические сенсоры на основе полимерных мембран, включающих новые ионофоры и мембранные переносчики - азаподанды бис-(N,N'-диоктил)фосфинилметил-1,10-диамино-4,7-диоксодекан, бис-(N,N'-диоктил) фосфинилметил-1,8-диамино-3,6-диоксооктан и бис-N-бензил(N,N'- диоктил) фосфинилметил-1,10-диамино-4,7-диоксодекан, с внутренним раствором сравнения, показали высокую селективность сигнала в отношении катионов цезия. Новый класс ионофоров на основе асимметричных тетразамещенных тиакаликс[4]аренов, несущих в заместителях нижнего обода эфирные и п-нитрофениламидные группы, предложен для селективного потенциметрического определения карбонат-ионов.

Предложены новые способы направленного изменения селективности твердоконтактных сенсоров на основе полианилина и тиакаликсареновых ионофоров в отношении широкого круга катионов металлов и анионов неорганических кислот путем включения в состав поверхностного слоя дополнительных медиаторов электронного переноса, наночастиц серебра и комбинации нескольких ионофоров. Разработаны сенсоры для определения  $1 \times 10^{-1}$  –  $1 \times 10^{-5}$  М хлорид-, иодид- и бромид-ионов, в том числе, при их совместном присутствии в интервале концентраций  $10^{-2}$  –  $10^{-4}$  М. (Полный текст см. раздел «Электрохимические методы. Потенциметрия»).

**На кафедре АХ Кубанского ГУ** для разработки новых, оптически прозрачных чувствительных сенсоров исследованы особенности аналитических реакций, протекающих в желатиновой среде, а также изучена сорбционная способность желатина по отношению к важнейшим аналитическим реагентам. Исследованы особенности сорбции в желатиновый гель пирогаллолового красного (ПГК) и его производных –

бромпирогаллолового красного (БПГК) и 3,9-ди(о-2,3-эпокси пропил)пирогаллолового красного (ПГК-ЭЗ), образующих с рядом тяжелых металлов комплексные соединения с интенсивной окраской. Показано, что введение функциональных групп Вг- в молекулу ПГК увеличивает способность реагента к сорбции в желатиновую матрицу. Введение в молекулу ПГК эпоксипропильных групп приводит к заметному снижению сорбционной способности желатина. Среди трех изученных реагентов наибольшей способностью к сорбции в желатиновый слой обладает БПГК. Степень извлечения БПГК достигает максимального значения при концентрации красителя  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Сорбция красителя максимальна в диапазоне рН от 2 до 3. Сделано предположение о составе форм БПГК, сорбируемых в желатиновую матрицу из растворов с различной кислотностью. Имобилизованные пленки при погружении в растворы металлов (Pb(II), Cu(II), Fe(III), Al(III) и др.) приобретают синюю окраску различной интенсивности. Чувствительность аналитических реакций в твердом слое, контрастность изменения окраски иммобилизованных желатиновых пленок при взаимодействии с рядом тяжелых металлов, а также линейность зависимости оптической плотности пленок от концентрации металла в растворе позволяют предположить перспективность использования изученной системы для создания прозрачных сенсоров для определения ряда элементов с использованием метода твердофазной спектроскопии или визуального тестирования.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** для отдельного определения гомологов хлоридов алкилпиридиния предложены мультисенсорные системы типа «электронный язык». В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сенсоров, селективных к гомологам алкилпиридиния, использовали тетрафенилбораты и додецилсульфаты алкилпиридиния. Линейность электродных функций твердодоконттактных сенсоров сохраняется в интервале  $5 \cdot 10^{-3}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ ) –  $5 \cdot 10^{-5}$  ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) М. Коэффициенты потенциометрической селективности мембран КПАВ-сенсоров, вычисленные по методу бионных потенциалов, варьируются в

интервале 0,7 – 0,8. Близость их к единице свидетельствует о том, что сенсоры одинаково селективны к основному и мешающему ионам. Параметры перекрёстной чувствительности твёрдоконтактных сенсоров на основе различных ЭАК ( $S_{cp}$  – средний наклон электродных функций,  $F$  – фактор неселективности,  $K$  – фактор воспроизводимости) проявляют высокие значения:  $45 < S_{cp} < 59$ ;  $3,4 < F < 15,3$ ;  $17,9 < K < 50,0$ , следовательно, мембраны проявляют чувствительность к основному и мешающему ионам, т.е. являются неселективными. Для анализа двух- и трёхкомпонентных смесей гомологов хлоридов алкилпиридиния использовали массивы из 7 сенсоров. Концентрационные диапазоны катионных ПАВ варьировались в интервале  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-6}$  М в различных соотношениях. Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибок. Погрешность определения гомологов алкилпиридиния составляет 2-7%.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** совместно с кафедрой химии и процессов горения Воронежского института Государственной противопожарной службы МЧС России создан рабочий макет мультисенсорного газоанализатора для оценки уровня токсичности газов и паров, выделяющихся при эксплуатации строительных отделочных материалов. В основу работы системы положена методология искусственных нейронных сетей. При этом коэффициенты активации и обучения нейросетевой модели составляли 0,75 и 0,5 соответственно, инерции- 0,2; количество итераций обучения - 15000. Время обучения сети не превышало 3 мин. Проведена оценка эффективности функционирования разработанной системы вероятностным методом. В результате настройки и оптимизации параметров нейронной сети относительная погрешность определения не превышала 15 %. Для удобства работы газоанализатора создан оригинальный программный продукт в среде Delphi.

*Совместно с кафедрой химии и процессов горения Воронежского института Государственной противопожарной*

службы МЧС России и кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета метод главных компонент использован для интерпретации результатов определения аспарагиновой кислоты, аланина, глицина, лизина, треонина, серина в растворах прототипом «электронного глаза», в основе функционирования которого лежит принцип цифровой регистрации объемных эффектов (набухания, контракции) нескольких гранул из ионогенных и неионогенных полимеров. В работе использованы системы, содержащие до 12 гранул различных полимеров.

**В Воронежском университете инженерных технологий** предложен способ нанесения порошкообразных нерастворимых полимеров (нейтрализованных отходов целлюлозы и сополимеров винилпирролидона и этиленгликольдиметакрилата) в качестве модификатора пьезокварцевого резонатора методом напыления на вязкую подложку.

Разработан высокоселективный сенсор на легколетучие алкиламины C1-C3, изучено состояние сорбционной поверхности на различных этапах взаимодействия сорбция-десорбция, оценены геометрические параметры шероховатости.

## **Хроматографические методы**

### **Газовая хроматография**

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** совместно с Университетом Карла фон Оссиетци (Ольденбург, Германия) разработана методика определения  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -ситостерола методом газовой хроматографии с ПИД. Представлены подходы для модификации мезопористого материала МСМ-41 алифатическими и аминированными силанами, изменяющие сродство материала к биологически активным веществам, таким как  $\alpha$ -токоферол и  $\beta$ -ситостерол.

**В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ** показано, что зависимость хроматографических индексов удерживания от соотношения количеств характеризуемых и

реперных компонентов имеет универсальный характер и проявляется не только в распределительном и адсорбционном вариантах хроматографического разделения, но и в капиллярном электрофорезе. Предложен способ устранения влияния указанного соотношения на параметры удерживания, повышающий межлабораторную воспроизводимость индексов удерживания и, следовательно, надежность хроматографической идентификации.

Предложены новые варианты метода стандартной добавки для количественного определения аналитов в сложных матрицах, обладающих сорбционными свойствами. Показано, что одним из способов анализа подобных образцов является их преобразование на стадии подготовки проб в гетерофазные системы с последующим анализом слоя, содержащего минимальные количества мешающих компонентов.

### ***Жидкостная хроматография***

**На кафедре АХ МГУ** разработаны новые способы синтеза полистирол-дивинилбензольных (ПС-ДВБ) анионообменников для ионной хроматографии: 1) ацилирование ПС-ДВБ уксусным ангидридом – восстановительное аминирование первичными или вторичными аминами – алкилирование оксиранами; 2) хлорацилирование ПС-ДВБ – аминирование первичными или вторичными аминами – алкилирование оксиранами. Данные подходы позволяют получать высокоэффективные сорбенты благодаря минимизации влияния матрицы за счет введения гидрофильной функциональной группы и ее пространственного удаления от матрицы. Полученные сорбенты стабильны и могут применяться для одновременного определения фторида, хлорида, нитрита, бромиды, нитрата, фосфата и сульфата в варианте ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности на уровне, сопоставимом с уровнем зарубежных аналогов.

Соединения класса оксиранов предложено использовать в качестве реагентов для алкилирования атомов азота закрепленных функциональных групп, получены новые

функциональные группы – четвертичные аммониевые группы с одним или двумя оксирановыми фрагментами (3-хлор-2-гидроксипропильный или 2,3-дигидроксипропильный заместители при алкилировании эпихлоргидрином или глицидом соответственно). Это позволило существенно сократить время синтеза, и привело к улучшению хроматографических свойств сорбента благодаря повышению его гидрофильности.

Изучен ряд сорбентов нового типа - сульфокатиониты на основе оксида кремния с органополимерным покрытием – для применения в качестве неподвижных фаз в изократическом и градиентном вариантах ионной хроматографии. Изучено влияние пористости сорбентов, размера и регулярности частиц, плотности прививки сульфогрупп на ионообменные и хроматографические характеристики. Показано, что сорбенты с низкой емкостью применимы в качестве катионообменников для ионохроматографического разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов при использовании растворов винной, лимонной и азотной кислот в качестве элюентов в изократическом режиме. Сорбенты с более высокой плотностью сульфогрупп (ионообменная емкость 0,1 – 0,2 ммоль/г) применимы в качестве неподвижных фаз для создания градиентов с восходящими значениями pH в режиме хроматофокусирования при использовании простых стартовых растворов и элюентов (лимонная кислота, фосфатный буферный раствор).

Продолжено изучение микроэмульсий в качестве подвижных фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Исследована стабильность микроэмульсий, предложены подходы к уменьшению давления в хроматографической системе. Повышение температуры элюента с 20 до 40°C приводит к снижению давления в колонке в 1.6 раз. С использованием монолитных неподвижных фаз полное время анализа в изократическом режиме составляет 2,5 мин. Показана уникальная селективность разделения для режима МЭЖХ.

Предложены способы получения новых сорбентов для ионной хроматографии (“полиэлектролитных анионообменников”), основанные на модифицировании силикагелей растворами катионного полимера (ионенов) и полислоистом покрытии катионным (ионеном или хитозаном) и анионным полимером (лигносульфонатом натрия).

Подобраны условия эксплуатации хроматографических колонок на основе полиэлектролитных сорбентов, позволяющие сохранить первоначальные характеристики в течение более чем 1.5 месяцев. Показана возможность разделения смесей неорганических анионов и фенолкарбонновых кислот в изократическом режиме. Можно определять содержание сорбиновой и бензойной кислот в минеральной воде и ванилиновой, галловой и бензойной кислот в красном вине.

Разработаны методы синтеза наночастиц металлов разного размера (среднего размера 2 нм, 10 нм, 20 нм и т.д. до 100 нм), разной формы и морфологии поверхности (наностержни, сферы), содержащих разные лиганды-стабилизаторы (гидрофобные, гидрофильные, оптически активные группировки и тп.). Показана принципиальная возможность образования архитектур различного строения «конец к концу» и «сторона к стороне». Предложенный метод получения ансамблей на основе наночастиц открывает широкие возможности для дальнейшего их использования в качестве функциональных материалов для хроматографии и катализа. Изучена адсорбция полученных наночастиц на поверхности полистирола. Продолжены работы по исследованию хроматографических характеристик силикагеля и полистирола, модифицированных наночастицами золота, стабилизированными L-цистеином. Получено разделение производных гидразина и энантиомеров  $\beta$ -блокаторов.

**В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ** предложен способ подготовки проб сложных объектов природного происхождения с концентрированием аналитов на сверхсшитых полистиролах, что позволяет обеспечить эффективную очистку экстрактов реальных объектов и снизить пределы обнаружения аналитов в 2 – 3 раза по сравнению с

«традиционными» вариантами подготовки проб. Обоснована возможность сорбционного концентрирования микрокомпонентов биологических сред и пищевых продуктов (комбикорма, премиксы комбикормов, биологические жидкости и т. д.) по принципу лигандного обмена и предложены способы определения витаминов, антибиотиков (тетрациклин, окситетрациклин, метациклин, доксициклин и левомицетин), аминокислот и алкалоида эрготамина с использованием принципа лигандного обмена на сульфированном полистироле в присутствии металла-комплексобразователя Cu(II).

Разработаны методики одновременного определения витаминов и антибиотиков методом ОФ ВЭЖХ с последовательным УФ- и масс-спектрометрическим детектированием с использованием сверхшитоого полистирола PuroSep 200 для очистки и концентрирования экстрактов комбикормов с коэффициентами извлечения аналитов 0.81 – 0.99. Достигнуты пределы обнаружения по водорастворимым витаминам 10 – 2 нг/мл, антибиотикам 5.0 – 0.7 нг/мл, по жирорастворимым витаминам 120 нг/мл.

Выявлена аномальная зависимость хроматографических параметров удерживания некоторых классов природных флавоноидов (в том числе флавоон-3-олов) от содержания органического компонента в элюенте при использовании обращенно-фазовой ВЭЖХ. Показано, что указанные аномалии обусловлены обратимым образованием гидратированных форм аналитов. Выявленный эффект необходимо учитывать при анализе соединений других классов.

Установлены закономерности уникальных вариаций коэффициентов распределения гомологов в гетерофазной системе перфтордекалин-ацетонитрил и охарактеризованы типы аналитических задач, решаемых с использованием данной гетерофазной системы.

**В ГЕОХИ РАН** изучены возможности применения явления катодной электрохемилюминесценции в детекторах для ионной хроматографии. Исследовано влияние формы нахождения ртутеподобных ионов на катодную электрохемилюминесценцию (ЭХЛ) на электродах с

нанометровыми диэлектрическими слоями. Обнаружена и изучена ЭХЛ оловоорганических соединений(ООС), выявлена взаимосвязь между строением и ЭХЛ-откликом. Установлено, что интенсивность ЭХЛ определяется энергией связи Sn-C и стерическими препятствиями при ее атаке свободными радикалами. Обнаружена возможность селективного возбуждения субмолекулярных концентраций Sn (II) в присутствии тысячекратных количеств Sn (IV) в системе ЭХЛ Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, показано, что причиной является образование растворимых алюмофосфатных комплексов Sn (IV). Обнаружены примеры редокс-селективной ЭХЛ для Mn(II,III) и Tl(I,III). Предложены способы использования эффекта в редоксометрии. Создан ЭХЛ-детектор для ионной хроматографии. Показана возможность анализа водных растворов солей диалкил олова с заместителями от C1 до C4 в диапазоне концентраций от 10 до 1000 мкг/л. Показана возможность ЭХЛ-детектирования неорганической ртути и метилртути.

**На кафедре АХ Кубанского ГУ** изучены процессы твердофазного и жидкость-жидкостного извлечения фенольных соединений и флавоноидов из водных экстрактов растений. Определена эффективная схема пробоподготовки лекарственных растений при идентификации фенольных соединений методом ГХ-МС с использованием твердофазной экстракции на патронах, заполненных силикагелем с привитыми группами октадецилсилана.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** разработан способ определения валина пьезорезонансным сенсором в элюате после стадии ионообменного разделения технологического раствора, содержащего смесь аминокислот. В работе использовали сенсор, модифицированный полимером с молекулярным отпечатком одной из разделяемых аминокислот, что позволило контролировать весь хроматографический процесс. Проведена оптимизация условий хроматографического разделения смеси водорастворимых витаминов с учетом адсорбционных моделей удерживания. Изучено влияние количественного состава, pH водно-

ацетонитрильных элюентов и температуры на удерживание водорастворимых витаминов в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Определены функциональные зависимости параметров удерживания компонентов хроматографической системы от мольной доли органического модификатора в ПФ. Исследована применимость адсорбционных моделей удерживания Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Ланина – Никитина в условиях ОФ ВЭЖХ к объяснению механизма сорбции в рассматриваемых хроматографических системах.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** изучено влияние природы и концентрации мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), ионной силы раствора и pH в водной подвижной фазе на эффективность и селективность разделения 17 аминокислот на полярном силикагеле. На примере полярных аминокислот катионного характера (лизина и аргинина) показано, что чем гидрофобнее аминокислота, тем меньше её подвижность, а увеличение концентрации мицелл ПАВ улучшает подвижность, эффективность и селективность разделения. Оптимальная концентрация додецилсульфата натрия лежит в интервале 0.02-0.04 М. С увеличением ионной силы раствора подвижность также растет вследствие всаливания аминокислоты в мицеллу. С увеличением pH подвижность в мицеллярных ПФ ДДС уменьшается вследствие уменьшения катионного заряда аминокислот, а для ПФ на основе мицелл катионных и неионных ПАВ зависимость от pH проходит через максимум. С применением мицеллярных ПФ предложены методики определения аминокислот в трех коммерческих препаратах биологически-активных добавок «Фактор роста», «ВСАА» и «Элтацин».

**В Казанском национальном исследовательском технологическом университете** спектрофотометрическим, атомно-эмиссионным спектральным и хроматографическими методами разработаны методики определения 28 элементов, пестицидов, токсичных аминокислот и антиоксидантов в воздухе, слюне, моче, волосах и в вине. С привлечением методов одномерного и многомерного статистического анализа

установлена зависимость антиоксидантной емкости и концентрации пестицидов в оценке качества окружающей среды и вин.

### **Тонкослойная хроматография**

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** на примере флавоноидов развита стратегия совершенствования хроматографических методов анализа, состоящая в замене органических растворителей в подвижных фазах (ПФ) в ТСХ и ВЭЖХ организованными средами на основе водно-мицеллярных растворов катионных, анионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что модификация ПФ мицеллами ПАВ позволяет в 10-15 раз улучшить эффективность и в 3-5 раз селективность разделения аналитов, а также в 2-3 раза повысить чувствительность их определения по сравнению с водно-органическими элюентами. На основе расчета констант связывания аналитов с мицеллами и констант распределения установлено, что основой улучшения хроматографических параметров является разная степень связывания мицеллами ПАВ компонентов анализируемой смеси и вклад в удерживании сорбатов трех видов равновесий в системах: растворитель-сорбент, растворитель-мицелла и мицелла-сорбент. Предлагаемые фазы являются также экологически безопасными и лишены таких недостатков органических растворителей, как резкий запах, летучесть, воспламеняемость, агрессивность и токсичность. В варианте обращенно-фазовой хроматографии разработаны ТСХ и ВЭЖХ методики определения кверцетина и рутина в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах в водно-мицеллярных подвижных фазах, содержащих додецилсульфат натрия. В ТСХ  $S_r$  изменяется в диапазоне 0,018 - 0,09, в ВЭЖХ  $S_r$  изменяется в диапазоне 0,001 - 0,009, что существенно ниже по сравнению с водно-органическими ПФ. Проведенные исследования соответствуют мировым тенденциям в области жидкостной хроматографии, а в отечественной аналитике практически не проводились.

**В лаборатории хроматографии ИНХС** изучен механизм и особенности хроматографического процесса не изучавшегося ранее варианта ТСХ с контр-пластинкой, в котором над разделяющей пластинкой расположена параллельно такая же контр-пластинка. Показано, что при проявлении разделяющей пластинки (РП) на фронте подвижной фазы (ПФ) непрерывно происходит десорбция ее паров и их последующая сорбция на контр-пластинке. В результате объем ПФ, участвующий в разделении, увеличивается. Поэтому при проявлении пластинки ТСХ в  $S_{min}(CP)$ -камере 1) увеличивается разрешающая способность метода и возрастают до 50% величины удерживания  $R_f$  (в области малых значений  $R_f$ ), 2) повышается эффективность,  $N$  (в 2,0-2,5 раза) и 3) увеличивается разрешающая способность данного метода,  $R_s$  (~на 25%). Новый вариант метода в  $S_{min}(CP)$ -камере целесообразно использовать в аналитической хроматографии. По данной работе подготовлена заявка на изобретение.

**В лаборатории газовой хроматографии СПбГ** разработана методика определения стероидных гормонов, синтетических стероидных средств и нестероидных противовоспалительных лекарственных препаратов (кеторолак, ибупрофен, кетопрофен) в образцах сыворотки крови методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии с денситометрическим детектированием (пределы детектирования 20-100 нг в пробе). Изучено влияние модификаторов хроматографических систем (ДДСН,  $\beta$ -ЦД, ЦТАБ) на эффективность разделения определяемых компонентов. Разработана процедура пробоподготовки биологических жидкостей больных с различными эндокринными патологиями, включающая твердофазную экстракцию с использованием в качестве сорбционного материала  $C_{18}$  – для сыворотки крови, и  $Purosep\ 270$  – для мочи.

### **Хромато-масс-спектрометрия**

**В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ** усовершенствован алгоритм совместной интерпретации масс-

спектрометрических и хроматографических аналитических данных при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений. Способ предусматривает оценку хроматографических индексов удерживания для предполагаемых продуктов органических реакций с использованием «безинкрементных» аддитивных схем. С использованием этого подхода впервые идентифицированы продукты хлорирования алифатических кетонов, хлорпроизводные диалкиловых эфиров, продукты алкилирования аренов и конденсации алифатических и ароматических карбонильных соединений.

Предложен новый алгоритм библиотечного поиска для хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений, основанный на совместном использовании баз масс-спектрометрических и хроматографических данных с предварительным вычислением гомологических инкрементов индексов удерживания.

**На кафедре АХ Кубанского ГУ** предложена методика идентификации фенолкарбоновых, коричных кислот, кумаринов и флавоноидов в лекарственных растениях методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Установлены оптимальные условия дериватизации веществ, позволяющие повысить чувствительность методики. Показано, что в изученных фитоматериалах присутствуют простейшие фенолкарбоновые и коричные кислоты – салициловая, 4-гидроксibenзойная, ванилиновая, протокатеховая и транс-кофейная. Также идентифицированы фенольные соединения, сведения о наличии которых в исследуемых растениях в литературе ранее не встречались (7-метоксикумарин-3-уксусная кислота в ромашке аптечной, 4-гидроксibenзойная и гентизиновая кислоты в полыни горькой, 3,4-дигидроксиминдальная кислота в подорожнике большом и тысячелистнике обыкновенном, 4-гидроксibenзойная кислота в шалфее аптечном).

**В ИОС УрО РАН** методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии проведены исследования по частичному дехлорированию смеси ПХБ

марки «Совол», содержащей тетра-, пента- и гексахлорбифенилы, при взаимодействии с алкоксидами на основе триметилпропана (ТМП). При таком взаимодействии достигается ~80%-ная конверсия исходных соединений. Гекса- и пентахлорбифенилы реагируют практически полностью, тетрахлорбифенилы – частично (~10%). Из гексахлорбифенилов образуются пентахлорбифенилолы и производные, содержащие триметилпропанокси- и гидроксигруппы; из пентахлорбифенилов – в основном тетрахлорбифенилолы и триметилпропанокситетрахлорбифенилы.

Тетрахлорбифенилы в условиях процесса образуют преимущественно триметилпропанокситрихлорбифенилы и трихлорбифенилолы. Во всех случаях регистрируются также производные, полученные при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой ТМП. Изучены масс-спектры всех образующихся продуктов, установлены закономерности путей фрагментации молекулярных ионов. Полученные продукты потенциально являются пригодными для их последующей биологической деградации.

**В ИПЭЭ РАН** разработаны методические подходы к проведению обзорного определения органических соединений в окружающей среде методом ГХ/МСВР, позволяющие путем сканирования полных масс-спектров высокого разрешения в широком интервале масс обнаруживать следовые количества галогенсодержащих и других органических соединений.

Разработан способ обработки данных ГХ/МС нефтяных фракций и нефтепродуктов, основанный на представлении данных в виде трехмерных хроматографических пиков, характеризующих структурные особенности, содержание и молекулярно-массовое распределение групп углеводородов и гетероатомных соединений.

### ***Капиллярный электрофорез***

**На кафедре АХ СПбГУ** предложен новый вариант метода on-line концентрирования по механизму рН-стэкинга, реализованный на примере методики капиллярно-электрофоретического определения микроконцентраций

цинка(II) и кадмия(II) с фотометрическим детектированием в видимой области спектра в форме комплексов с ксиленоловым оранжевым. Диапазон определяемых содержаний 2–400 мкг/л цинка(II), 1–500 мкг/л кадмия(II).

### ***В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ***

синтезированы капиллярные монолитные и PLOT-колонки для капиллярной электрохроматографии (КЭХ) на основе метакрилатов и сверхразветвленных полиэтилениминов, функционализированных мальтозой. Выявлена возможность использования дендритных полимеров с различной молекулярной массой ядра и степенью замещенности мальтозой в качестве компонентов электрофоретических систем для разделения смесей белков. Установлен факт динамической модификации стенок кварцевого капилляра катионными формами дендритных полимеров, что позволяет реализовывать различные варианты капиллярного электрофореза – ЭКХ или КЭХ. Показано, что использование полых колонок на основе сверхразветвленного полимера с использованием стэкинга с большим объемом вводимых проб позволяет снизить пределы обнаружения белков (альбумин, миоглобин, инсулин, лизоцим) по сравнению с традиционным капиллярным зонным электрофорезом в 70 раз.

Методом электрокинетической хроматографии выявлен эффект on-line концентрирования белков с увеличением эффективности до 4 млн т.т./м, сопровождаемый обращением электроосмотического потока (ЭОП) при использовании в составе рабочего буфера (рН 2.2) дендритного полимера.

***На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ*** изучено электро-форетическое поведение 20 L- $\alpha$ -аминокислот в водных и организованных средах при варьировании рН-фактора методом зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде. Установлено дифференцирующее действие организованных сред на основе анионных ПАВ на электрофоретическое поведение 20  $\alpha$ -аминокислот. Выделено три эффекта поведения при воздействии мицелл ДДС: группы: нулевая подвижность, катодно- и анодно-ориентированное перемещение аминокислот. С позиций электростатических и

гидрофобных взаимодействий дана интерпретация наблюдаемым явлениям. Факт гидрофобного взаимодействия аминокислот с мицеллами додецилсульфата натрия подтвержден найденными значениями констант связывания, констант распределения и их соответствием величинам коэффициента распределения аминокислот в системе н-октанол – вода. Предложена схема возможной локализации трех групп аминокислот в мицеллах ДДС. Выявлены новые возможности избирательного электрофоретического выделения 10 аминокислот из смешанных растворов в модифицированном ПАВ буферном электролите. Изучены условия и разработана технология получения электрофоретических тестов на аминокислоты. Показана перспектива применения сканер-технологии и спектроскопии диффузного отражения для определения миллиграммовых концентраций электрофоретически выделенных и визуализированных аминокислот с погрешностью, не превышающей 8–10%. Разработаны селективные тест-бумаги для идентификации пролина и триптофана в многокомпонентных смесях аминокислот. Новизна предлагаемых аналитических решений подтверждена патентом. Электрофоретические тесты применены для выделения и определения аминокислот в растворах и фармацевтических препаратах: глицине, метионине, элтацине. Предварительная пробоподготовка фармпрепаратов предусматривает перевод пробы в раствор, избирательное электрофоретическое выделение аминокислоты на бумажной матрице, ее визуализацию и цветометрическое определение.

## **Спектроскопические методы**

### ***Рентгеновские методы***

**В ИГХ СО РАН** выполнены исследования по распределению микроэлементов в ГСО мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 и оценке стабильности материала при использовании методики рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Рекомендованы условия пробоподготовки тканей рыб для РФА, изучено влияние совокупности

инструментальных процедур и массы аналитической навески на интенсивность спектральных линий и точность результатов. Установлена необходимость индивидуальной оценки погрешности от неоднородности распределения в материале СО каждого аттестуемого элемента. Показано, что по данным РФА можно выявить элементы-индикаторы техногенного прессинга на водные экосистемы ИГХ .

**На кафедре АХ СПбГУ** проведено теоретическое и экспериментальное обоснование универсального алгоритма рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) по способу стандарта-рассеянного излучения для определения благородных металлов (Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Ru) в твердофазных продуктах металлургического производства. Обоснованы уравнения РФА для анализа всех продуктов от начальных руд и шлаков до конечных целевых концентратов. Показана возможность применения полученного алгоритма РФА для анализа других сложных объектов – уранованадиевых руд.

**НПО «Спектрон»** освоен в серийном производстве волнодисперсионный анализатор серы «СПЕКТРОСКАН SWD3». Анализатор отличается высокими аналитическими характеристиками, удобством и простотой эксплуатации, полностью соответствует требованиям ГОСТа и удовлетворяет прогнозу развития требования на анализаторы серы - определение содержания серы 1 мг/кг и ниже. По сравнению с выпускаемым с 2009 г. прибором «СПЕКТРОСКАН SW» в новом аппарате существенно улучшена эргономика: 1) уменьшены габариты аппарата - аппарат выполнен в настольном исполнении; 2) пробозагрузочное устройство рассчитано на одновременную загрузку трёх образцов - двух измеряемых проб нефтепродуктов и контрольного образца, что позволяет оператору за одну загрузку выполнить измерения в полном соответствии с требованиями стандартов, предусматривающих для определения содержания серы обязательное измерение двух проб.

Разработано новое исполнение модификации аппарата рентгеновского для спектрального анализа «СПЕКТРОСКАН МАКС GF» протяжённых образцов. Аппарат предназначен для

применения в экспертных лабораториях (судебно-медицинских, криминалистических и др.). В новом исполнении аппарат оснащён микроскопом и пробоподающим устройством с двухкоординатным столиком образцов с электромеханическим приводом, управляемым от компьютера.

**В Лаборатории исследования кориума НИТИ им. А.П. Александрова** на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» способом фундаментальных параметров проводили элементный анализ проб кориума и продуктов взаимодействия расплава с бетоном. В качестве эталонов для повышения точности анализа использовали прессованные таблетки из чистых оксидов  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ . Контрольный химический анализ проводили на U, Zr, Fe и Si; достигнуто расхождение результатов в пределах 1-2%. Проверку правильности анализов проводили составлением материального баланса введённых в исходную шихту элементов и масс элементов, рассчитанных по результатам определения всех компонентов, полученных в эксперименте (т.е. сравнением масс того, что ввели и того, что получили). Дебаланс этих элементов не превышал 2% отн.

**ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» совместно с ФГУП «ВНИИМС»** с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан-МАКС-GV» и способа фундаментальных параметров, основанного на применении физической модели метода РФА и соответствующей расчётной программы, включённой в программное обеспечение спектрометра, разработана и аттестована методика определения содержания примесей Cr, Mn, Ni, Mo, V, Ti, Si, Cu и Fe в платиновом слое и толщины (поверхностной плотности) наноструктурированных платиновых покрытий на ниобиевой подложке, а также разработана технология изготовления соответствующих образцов сравнения. Интервал определяемых концентраций: 0,01 – 1,0 масс. %, относительное стандартное отклонение 2,0 – 5,0 %. Методика позволяет контролировать толщину платиновых напылений до 50 мкм. С использованием рентгенофлуоресцентному спектрометру «LabCenter XRF-1800» разработана и аттестована методика определения содержания Ni, Cu, Sn, Sb, Pb, Mo, Fe, Ti и Cr в модифицированных

антифрикционных углепластиках (технология наномодификации поверхности высокодисперсными порошками меди, никеля, баббита Б-83 и др), а также технология изготовления соответствующих образцов сравнения. Интервал определяемых концентраций: 0,01 – 10 масс. %, относительное стандартное отклонение 2,5 – 3,0 %.

Разработанный **НПП «Буревестник»** энергодисперсионный анализатор БРА 18 в 2010 – 2011г.г. принял участие в «Межведомственных испытаниях рентгеноспектральных анализаторов» для определения возможности использования отечественных приборов в системе трибодиагностики авиационной техники военного назначения. Для БРА 18 отмечена возможность анализа жидких образцов масел с высокими аналитическими характеристиками по определению концентрации продуктов износа авиадвигателей. Осуществлена модернизация анализатора БРА-18: повышены технические характеристики высоковольтного источника питания рентгеновской трубки; оптимизирован температурный режим внутри прибора; применён твёрдотельный детектор высокого энергетического разрешения. Это позволило снизить предел обнаружения в 2-4 раза по диапазону определяемых элементов от Na до U. БРА-18 применяется в горнодобывающей промышленности, авиации, металлургии, закуплен многими ВУЗами и Университетами. В 2011 г. выпущена партия анализаторов БРА-18 с детектором фирмы «Кетек» с энергетическим разрешением до 135 эВ. Прибор выполнен в едином конструктиве, на основе персонального компьютера промышленного типа, имеет современный внешний вид, оптимизированы рентгенооптическая схема и источник рентгеновского излучения. Улучшена регистрация длинноволнового рентгеновского излучения, что позволило понизить предел обнаружения элементов от Na до S в 2-3 раза. Статистический предел обнаружения для диапазона элементов от Ti до Mo составляет за 100 сек.  $n \cdot 10^{-5}\%$ .

**На кафедре АХ МГУ** исследовано влияние расстояния между окном рентгеновской трубки энергодисперсионного

спектрометра и анализируемым образцом на интенсивность рентгеновской флуоресценции. Получены выражения для координат крайних точек фокусного пятна рентгеновской трубки и области отбора детектора, которые используются при расчёте площади образца, участвующей в анализе. Рассчитаны интенсивности линии FeK $\alpha$  в Fe-содержащих материалах при различных геометрических параметрах спектрометра. Установлено, что расстояние между образцом и детектором, при котором наблюдается максимум интенсивности регистрируемого излучения, зависит от размеров и положения коллиматоров рентгеновской трубки и детектора и их взаимного расположения. Даны рекомендации для достижения максимальной интенсивности рентгеновской флуоресценции при РФА сыпучих материалов непосредственно в технологическом потоке.

Для варианта прямого определения тяжёлых металлов на пенополиуретановых сорбентах рентгенофлуоресцентным и дуговым атомно-эмиссионным методом после статического и динамического концентрирования из водных растворов в виде хелатов и ацидокомплексов показано, что совершенствование стадии формирования аналитического сигнала позволяет существенно расширить аналитические возможности гибридных сорбционно-спектроскопических методик. Диапазон линейности градуировочной зависимости достигает 1,5 – 2 порядков, чувствительность определения составляет от десятых долей до единиц мкг/л.

**В Гохране России** разработана методика пробоотбора и последующего определения Au и Ag в самородном (шлиховом) золоте методом РФА при массовой доле золота 65-98%. На большом статистическом материале оценены показатели точности методики. Показано, что абсолютная погрешность определения золота в таком неоднородном объекте составляет 2%. Для получения более точных результатов необходимо изменить процедуру пробоподготовки таким образом, чтобы получать более однородный материал.

**На химическом факультете Иркутского ГУ** разработана методика рентгенофлуоресцентного определения

Br (4-100 мг/дм<sup>3</sup>) в природных минеральных водах и рассолах. При подготовке к анализу определённый объём жидкой пробы наносится на фильтр, который после высушивания служит излучателем. Внутрिलाбораторная прецизионность характеризуется коэффициентом вариации 3,7-12% в зависимости от диапазона определяемых содержаний; систематическая погрешность незначима.

Сопоставлены два способа учёта зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от химического состава пробы металла, отобранной на шлифовальную шкурку: вариант способа внутреннего стандарта (отношение  $I_j/I_B$ ) с дополнительным введением поправки на мешающие компоненты и способ, использующий отношение  $I_j/I_B$ , полученное экстраполяцией на «тонкие» излучатели. Расчётным путём и экспериментально показано, что лучшую точность, экспрессность и чувствительность имеет первый способ. Его положили в основу разработанной методики рентгенофлуоресцентного анализа сталей. Её рекомендуется использовать при определении химического состава вторичного сырья в металлургии и на таможне.

С помощью математического планирования эксперимента получены модели процессов формирования спектра флуоресценции и некогерентно рассеянного характеристического первичного излучения при РФА сухих и жидких молочных продуктов. Дана интерпретация моделей на основе законов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и рекомендации по выбору оптимальных условий подготовки сухих и жидких молочных продуктов к анализу и учёту взаимного влияния элементов.

**В НИИ прикладной физики Иркутского ГУ** предложен вариант учёта влияния гетерогенности анализируемого материала на интенсивность рентгеновской флуоресценции малых его количеств, осаждённых на фильтр. Алгоритм предусматривает пересчёт измеренной интенсивности гетерогенного образца в интенсивность «тонкого» слоя при неизменном объёме материала путём введения поправок для отдельных гранулометрических фракций. Реализация

предлагаемого варианта требует сведений о гранулометрическом распределении частиц, содержащих отдельные определяемые элементы.

**В Северо-Восточном комплексном НИИ ДВО РАН** разработана методика определения Nd в горных породах для рентгеновского спектрометра S4 Pioneer. Используются сплавленные с флюсом двухслойные излучатели на подложке из борной кислоты. Сопоставление определений с аттестованными содержаниями в СО и с определениями Nd методом ICP-MS показало хорошую сходимость результатов. Предел обнаружения оценён на уровне 5 г/т.

**На физическом и химическом факультетах ЮФУ** разработан вариант применения рентгеноспектрального метода для экспрессного установления области устойчивой корреляции между условиями контактного осаждения Pb на поверхности Al и средней толщиной защитного слоя Pb, имеющего пористую (гетерогенную) структуру. Установлено, что для каждой концентрации исходного раствора есть своя временная зависимость толщины осадка, которая имеет немонотонный характер. Это позволит в конкретных ситуациях и практически значимых условиях решать вопрос выбора концентрации исходного раствора и времени, которое необходимо затратить для получения требуемой толщины защитного слоя Pb. Приведённые результаты являются основой для последующих исследований с целью создания соответствующей методики определения усреднённой по поверхности образца толщины защитного слоя пористого покрытия.

**В НИИ физики ЮФУ** при исследовании сложных оксидов с перовскитной структурой (перспективный диэлектрический материал для твердотельной электроники, используется в виде плёнок) разработана методика получения характеристик поверхностей плёнок методом рентгенофлуоресцентного анализа на основе полного внешнего отражения, исследованы серии плёнок оксидов со структурой перовскита, полученных на разных стадиях газоразрядного распыления, что позволяет имеющиеся данные о превращениях в их кристаллической структуре дополнить данными об элементном составе и

структуре поверхностных слоёв, определены различия в массовых соотношениях компонентов распыляемой мишени в плёнках на начальных и конечных этапах газоразрядного напыления, что позволяет изучать механизмы транспорта вещества из мишени в плёнку.

**В ИЭК СО РАН** разработана методика определения S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ba и Pb в пресных водах на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH). Для приготовления излучателя в пробу объёмом 1 мл вводили 20 мкл стандартного раствора Ga (Merck) с концентрацией 10 мг/л, перемешивали, а затем аликвоту 10 мкл наносили на кварцевую подложку-отражатель диаметром 30 мм, после высушивания которой выполняли измерение спектра (1000 с). Для улучшения однородности распределения материала пробы поверхность отражателя покрывали гидрофобной жидкостью – раствором силикона в изопропанолe (Serva), что позволило снизить погрешность приготовления излучателей для элементов с  $Z \leq 20$  в 2-5 раз. Пределы обнаружения для Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, и Pb - 0.5-1.5 мкг/л; для S, Cl, K, Ca, V и Ba – 2-4 мкг/л. Коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность, в зависимости от содержания аналита, составляет для S, Cl, Zn, As, Se, Br – 3-10%; K, Ca, Sr – 2-5%; V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rb, Ba, Pb – 6-25%. Для контроля правильности результатов анализа использовали многоэлементный стандартный раствор поверхностных вод (ICP solution X). Для ряда проб результаты РФА сопоставлены с данными, полученными методами «мокрой» химии и ИСП-МС.

Разработана методика количественного рентгенофлуоресцентного определения Sr, Rb, U, Th и Pb в горных породах карбонатного состава. Измерения выполнены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker Nano GmbH, Германия). Излучатели прессовались из порошковой пробы массой 5 грамм с использованием связующего вещества (воск) в соотношении 5:1. Время измерения линии и фона для Sr и Rb составило (сек) 60 и 30, для U – 350 и 300, для Th – 200 и 100, для Pb – 100 и 50

соответственно. В качестве аналитических использовались  $K_{\alpha}$  – линии Sr и Rb и  $L_{\alpha}$  –линии U, Th и Pb. Значения пределов обнаружения элементов  $C_{\min}$  оценены с помощью  $3\sigma$ -критерия. Величину  $\sigma_{\text{хол}}$ , характеризующую разброс результатов определения интенсивности фона от холостой пробы, рассчитывали по результатам повторных измерений 10 излучателей, полученных путём прессования диоксида кремния на подложке из борной кислоты. Пределы обнаружения составили (ppm): для Rb и Sr – 3, Pb – 0.8, Th – 1.5 и U – 2. Коэффициенты вариации составили (в %) 2.5, 11, 11.2, 3.4 и 6.3 для Rb, Sr, U, Pb и Th, соответственно.

Для рентгеновского спектрометра S8 TIGER фирмы Bruker разработаны методики количественного рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний 20 элементов в горных породах разнообразного состава. В качестве излучателей применяли прессованные таблетки с подложкой из борной кислоты и таблетки, для которых анализируемый материал перед прессованием смешивали со связующим веществом (ваксой) в соотношении пять к одному. При определении содержаний ряда элементов вносились поправки на наложение излучения линий, имеющих близкие длины волн к длинам волн определяемых элементов. В методике реализован способ стандарта фона в сочетании с уравнением линейной множественной регрессии (использовали интенсивности  $K_{\alpha}$ - линий породообразующих элементов Si, Fe и Ca). Сделана оценка метрологических характеристик разработанных методик. Пределы обнаружения для выбранных условий анализа составили (ppm): для Co, Ga, Ni, Cu – 0.6-1; для S, Cl, K, Sc, Ti, V, Cr, Zn, Sn, Nd – 1.4-5; для P, Mn, Ba, La, Ce – 5.5-8.

### ***Методы атомного спектрального анализа***

**Атомно-эмиссионный анализ.** В ИПТМ РАН показано, что углеродные нанотрубки (УНТ) могут использоваться в дуговом атомно-эмиссионном анализе в качестве спектральной добавки-носителя благодаря обнаруженной высокой летучести из кратера электрода. Снижение пределов определения

элементов в 3 - 8 раз в присутствии этой добавки можно объяснить как увеличением скорости испарения определяемых элементов из кратера электрода, так и созданием благоприятных условий для возбуждения атомных и ионных аналитических линий определяемых элементов.

**В ВИМСе** в связи с особенностью материала гипсового и гипсоангидритового камня и отсутствием методик анализа данных объектов *совместно с ООО «КНАУФ ГИПС»* разработана методика «Определение оксидов магния, алюминия, кремния, кальция, титана, железа и серы сульфатной в карбонатных горных породах, гипсовом и гипсоангидритовом камне атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой».

Разработан проект инструкций и проведена метрологическая аттестация методики атомно-эмиссионного определения с индуктивно связанной плазмой основных компонентов в марганцевых рудах. Методика позволяет обеспечить количественное определение по III категории точности (лучше 1 %) десяти основных элементов (Mn, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe) высокопроизводительным методом, что позволяет увеличить производительность и информативность анализа и снизить его стоимость при проведении геологоразведочных работ.

**В ИГХ СО РАН** автоматизирован дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ с высокоскоростной МАЭС (временное разрешение 4 мс) для определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd и оценки распределения их частиц по крупности в образцах горных пород, руд и технологических пробах. Изучение статистических свойств аналитических сигналов позволило оптимизировать условия получения спектров и способы их обработки. Пределы определения составили: Au 0,004; Ag 0,05; Pt 0,03 и Pd 0,0013 (г/т), соответственно. Представлены новые данные о гранулометрическом составе частиц Au, Ag, Pt и Pd с размерами более 2 мкм в 14-и стандартных образцах горных пород и руд разнообразного состава.

Модернизирована спектральная установка, в которой излучение от одного дугового источника постоянного тока

(электродуговой генератор "Шаровая молния") одновременно регистрируется в широком спектральном диапазоне за счёт установки на трех спектрографах (ДФС-8, ДФС-13 и PGS-2) дифракционных решёток 1200 и 1800 штр/мм и использования твердотельных панорамных приемников МАЭС (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", РФ, Новосибирск). Таким образом, завершена автоматизация рутинных атомно-эмиссионных методик анализа горных пород, почв и донных отложений, в которых для учёта случайных флуктуаций, минимизации матричных эффектов и снижения пределов определения используются 1) способ внутреннего стандарта, 2) буферирование, 3) носители и 4) химические реакции в электроде. Улучшено качество результатов определения РЗЭ, группы легколетучих элементов (Ag, Ge, Tl, Zn, Pb, Cu, Sn, Mo, В) и элементов средней летучести (Ni, Co, V, Cr, Ga, Ba, Sr, Sc, Be) в ГЕОХИ РАНмических образцах; производительность анализа выросла.

**В ИНХ СО РАН** проведено исследование аналитических характеристик метода ИСП-АЭС при анализе твердых проб с искровым пробоотбором. На примере определения железа и меди изучено влияние параметров отбора пробы (частоты повторения разряда и амплитуды постоянного напряжения) на вид частиц аэрозоля, глубину и диаметр кратеров эрозии поверхности пробы и величину аналитического сигнала. Показано, что пределы обнаружения Cr, Cu, Mn, Ni, Si и Ti при искровом пробоотборе и при анализе растворов с содержанием железа на уровне 0,5 % мас. отличаются не более, чем в 2-3 раза. Показана возможность построения градуировочных графиков для количественного анализа металлов и сплавов по многоэлементным растворам аналитов. Для получения правильных результатов необходимо использовать в качестве внутреннего стандарта линии, имеющие значения энергий ионизации и возбуждения, близкие к значениям линий аналитов.

**В ИСАНе** исследовались влияния «третьих» элементов на результаты эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов при использовании электроконтактного импульсного

пробоотбора вещества на спектрометрах типа ПАПУАС-4. Выяснено, что при анализе малых доз вещества, взятых с помощью электроконтактного пробоотбора, существенно уменьшаются влияния «третьих» элементов на результаты измерений. Найдены оптимальные параметры как пробоотбора, так и процесса измерения получаемых проб.

**Атомно-абсорбционный анализ.** В ООО «Газпром ВНИИГАЗ» подготовлен и опубликован обзор, посвященный анализу основных достижений российской науки в области атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) в период 1990-2009 г.г. Показано, что российские ученые внесли существенный вклад в изучение процессов в графитовых печах для электротермической ААС. Значительные успехи достигнуты также в области приборостроения и при разработке методик анализа сложных объектов. Так как теоретические основы метода ААС к настоящему времени изучены достаточно хорошо, основным направлением исследований становятся его практические приложения.

**На кафедре АХ МГУ** продолжают проводить оценку аналитических возможностей атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием источника сплошного спектра. Рассмотрены различные типы спектральных интерференций для ряда элементов и возможности их учета или устранения. На примерах анализа проб воды и определения подвижных и кислоторастворимых форм металлов в почвах различного типа сделаны оценки пределов обнаружения и метрологических характеристик анализа. Продемонстрированы основные преимущества ААС с источником сплошного спектра и перспективы практического применения этого подхода.

**В ИГХ СО РАН** разработана, аттестована и зарегистрирована в Федеральном реестре МИ методика определения массовых долей серебра, сурьмы, теллура, висмута и кадмия в горных породах, почвах, донных отложениях и золе углей методом атомно-абсорбционного анализа с атомизатором "печь-пламя". Прямое определение элементов в порошковых пробах различных по составу ГЕОХИ РАНмических проб значительно сокращает время анализа, исключает

использование кислот и позволяет получать данные в диапазоне концентраций (мгн-1): Ag – 0,010-7,0; Sb, Te – 0,50-40; Bi – 0,10-35 и Cd – 0,030-5,0.

**Использование лазеров. В ИПТМ РАН** методом лазерной флуоресцентной спектроскопии (ЛФС) изучено поведение флуоресцентных и эмиссионных спектров при реактивном катодном распылении ванадия в диодном и магнетронном режимах в тлеющем разряде. Продемонстрировано преимущество ЛФС по сравнению с эмиссионным методом. При этом увеличивается разрешение спектра и чувствительность определений на 1.5-2 порядка. Исследовано пространственное распределение атомов ванадия и молекул оксида ванадия при различных условиях разряда. Найдены условия, при которых происходит реакция окисления в газовой фазе. Найдены оптимальные условия для мониторинга изменяющегося состава газовой фазы при различных параметрах разряда и условиях распыления. Полученные в этих условиях данные позволяют судить о формировании и динамике изменения оксидной и металлической фаз на поверхности мишени и связанного с этим процессом изменения атомарного и молекулярного состава газовой фазы разряда.

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

**Спектрофотометрия и термолинзовая спектрометрия. На кафедре АХ МГУ** получены оптические, цветометрические и кислотно-основные характеристики метилового оранжевого в присутствии катионных (бромиды цетилтриметиламмония и цетилпиридиния), анионного (додецилсульфат натрия) и неионогенного (неонол АФ) ПАВ при переменной ионной силе. Установлено сильное влияние катионных ПАВ на константы диссоциации. Получены оптические и физико-химические характеристики бромфенолового синего (БФС) и бромтимолового синего (БТС). Рассчитанные молярные коэффициенты в цветометрии выше, чем молярные коэффициенты поглощения в спектрофотометрии в 70–100 раз. Спектрофотометрическим методом в расчетном и графическом вариантах определены

константы диссоциации БФС и БТС. Построены диаграммы распределения форм обоих реагентов в растворе в зависимости от кислотности среды.

Спектрофотометрическим методом найдены оптимальные условия комплексообразования ионов переходных металлов [Cu(II), Ni(II), Co(II, III) и Fe(II, III)] с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии катионных (бромидов цетилпиридиния и цетилтриметиламмония) и неионных (ОП-10, неонол) ПАВ. Введение неионных ПАВ на оптические характеристики систем не влияет, катионных – приводит к гиперхромным и гипсохромным (для системы Fe(III) – НРС – ПАВ) эффектам. Установлено увеличение молярных коэффициентов поглощения и цветометрических функций в 2 – 5 раз по сравнению с двухкомпонентными системами.

Установлено, что спектры растворов наноалмазов подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера. Показано, что в спектрах поглощения наноалмазов присутствует как компонента поглощения, так и компонента рассеяния, причем обе оказывают существенное влияние на формирование сигнала. Предложены условия спектрофотометрического определения наноалмазов на длине волны 250 нм и в кювете 10 мм. Пределы обнаружения составляют от 60 нг/мл (NanoPure-GO1) до 2 мкг/мл (SDND). Доказано, что спектры водных растворов наноалмазов не изменяются в течение длительного времени, поэтому возможно изготовление стандартных растворов. Установлено, что термолинзовая спектрометрия позволяет увеличить чувствительность определения наноалмазов более чем на порядок по сравнению со спектрофотометрией при неизменной пробоподготовке (за счет меньшего влияния светорассеяния образца).

**На кафедре АХ Омского ГУ при участии кафедры АХ Кубанского ГУ** показано, что при спектрофотометрическом определении суммарных содержаний родственных аналитов в пересчете на некоторое стандартное вещество несовпадение чувствительности определения индивидуальных аналитов и стандартного вещества ведет к систематическим погрешностям. Знак и величина погрешности зависит от

выбора стандартного вещества, состава смеси аналитов, а также от условий измерения обобщенного аналитического сигнала, но не зависит от общей концентрации компонентов смеси, а также от наличия или отсутствия стандартного вещества в исследуемой пробе. Выведены и подтверждены в эксперименте формулы, позволяющие прогнозировать величину систематических погрешностей и вводить поправки к результатам анализа. Выведенные формулы позволяют оптимизировать подбор стандартного вещества при оценке суммарных содержаний родственных аналитов с помощью интегральных показателей типа фенольного индекса, обобщенной антиоксидантной активности, суммарного содержания нефтепродуктов и т.п.

**В ГЕОХИ РАН** предложен принципиально новый метод исследования растворов - электроиндуцированная термолинзовая спектроскопия. Выведено уравнение, связывающее концентрацию определяемого элемента с термолинзовым сигналом.

**Люминесцентные методы.** На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ изучены флуоресцентные свойства ряда вновь синтезированных кумаринов (производных хромен-6-она), обладающих высокой биологической активностью. Изучена также сенсibilизированная флуоресценция их хелатов с ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , смешанно-лигандных комплексов указанных хелатов в присутствии фенантролина, триоктилфосфиноксида, теноилтрифторацетона и ЭДТА в водных средах и в присутствии мицелл ПАВ. Показано, что все кумарины обладают собственной флуоресценцией в области 385-420 нм ( $\lambda_{\text{возб.}}$  240-270 нм). Сенсibilизированная флуоресценция с ионами указанных лантаноидов наблюдается только в случае 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3b]хроменб-она, причем для тербия ( $\lambda_{\text{фл.}}$  545 нм) она в 10-100 раз интенсивнее, чем для других металлов. Среди вторых лигандов наибольшее влияние на флуоресценцию хелата тербия оказывает фенантролин, добавки которого увеличивают флуоресценцию еще в 21 раз, вероятно, за счет дополнительного переноса энергии со второго лиганда.

Мицеллы додецилсульфата натрия увеличивают интенсивность бинарного хелата тербия только в 2.5 раза, а мицеллы всех ПАВ тушат сенсibilизированную флуоресценцию тербия во всех его смешанно-лигандных комплексах.

Изучена твердофазная флуоресценция  $\text{Eu}^{3+}$ , сенсibilизированная антибиотиком доксициклином на фильтровальной бумаге, модифицированной сахарозой. Интенсивность флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  в сорбированном хелате увеличивается, если в исходном растворе присутствуют мицеллы ПАВ. Максимальное 60-кратное увеличение интенсивности флуоресценции происходит в присутствии мицелл неионогенного ПАВ Твин-80. Разработана сорбционно-флуориметрическая методика определения доксициклина (ДЦ) с пределом обнаружения 1.7 нг. Градуировочный график линеен в диапазоне 2.8 –  $2.8 \cdot 10^3$  нг ДЦ. Методика апробирована на лекарственном препарате «Вибрамицин», величина  $S_T$  не превышает 0.04.

**ИК- и КР-спектроскопия.** На кафедре АХ МГУ методом ИК-НПВО-спектроскопии проведен качественный анализ поверхности агрегатов наноалмазов в широкой выборке их коммерческих образцов. Показано, что все спектры являются характеристическими, проведено отнесение полос поглощения с поверхностными группами при модификации образцов действием сильных кислот, оснований, окислителей и термической обработки. Предположено, что полосы в районе 1100  $\text{cm}^{-1}$  и 470  $\text{cm}^{-1}$  связаны друг с другом и принадлежат колебанию С–О–С связей и С=О связей в циклической ангидридной группе, а полоса в районе 1320–1370  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит колебанию С–О– в диссоциированной СОО– группе, ответственной за способность наноалмазов образовывать коллоидные растворы. На примере коммерческих и модифицированных наноалмазов показана целесообразность использования ИК-спектроскопии для их паспортизации. Показана перспективность сочетания ИК-спектроскопии с химическими методами анализа для количественного и качественного анализа поверхностных слоев наноалмазов.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** развита концепция безэталонного структурно-группового анализа супрамолекулярных систем на основе квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования в совокупности с анализом экспериментальных ИК и ЯМР спектров. Отличие предлагаемого метода от используемых в литературе состоит в построении репрезентативных фрагментов супрамолекулярных систем с различным расположением рецептора и субстрата (или их фрагментов), и выбором наиболее вероятной структуры путем сравнения теоретического и экспериментального спектров. При этом, если репрезентативный фрагмент супрамолекулярной системы состоит из нескольких молекулярных компонент, надмолекулярная структура формируется посредством постепенного добавления новой молекулярной составляющей к предыдущей структуре, наилучшим образом воспроизводящей экспериментальный спектр. Внедрение теоретических методов расчетов, основанных на первых принципах, является основанием повышения качества исследования сложных молекулярных объектов.

Разработан метод безэталонного структурно – группового анализа супрамолекулярных систем. Получены математические эталоны ИК и ЯМР спектров репрезентативных фрагментов сульфокатионообменников в формах ионов щелочных металлов и глицина. На основе квантово – химического расчета установлено, что положение максимумов полос поглощения функциональных групп в ИК спектрах катионообменников и химический сдвиг ядер протониев в ЯМР спектрах могут быть использованы для установления типа ионной пары (контактная или гидраторазделенная) в исследованных системах. Показано, что в сульфокатионообменниках в формах ионов щелочных металлов и глицина реализуется гидраторазделенная ионная пара. На основе анализа структуры данных систем и энергетики химических связей выявлена определяющая роль водородной связи в транспортных процессах ионообменников. Определены геометрические характеристики водородных связей в репрезентативных

фрагментах ионообменных систем, показано разрушающее действие ионообменников на структуру воды.

Получены математические эталоны ИК спектров молекулярной и ионных форм дипразина, позволяющие идентифицировать форму дипразина в водных растворах. Выявлены закономерности изменений в ИК спектрах при изменении рН среды. Экспериментально установлено и подтверждено квантово-химическим расчетом, что сульфокатионообменник обладает большим сродством к дипразину, чем аминокарбоксильный полиамфолит, и более эффективен для целей извлечения данного лекарственного вещества из водных растворов при пробоподготовке образцов к анализу.

**xxx**

В отчетном году, как и в предыдущих, количество работ, выполненных в области молекулярной спектроскопии, невелико. Из относительно новых направлений следует отметить ряд работ, выполненных в области термолинзовой и колебательной ИК-спектроскопии в МГУ (наноалмазы) и Воронежском ГУ (разработка математических эталонов ИК спектров в системах, содержащих катионообменники и аналиты). С 2009 года продолжается интересная работа по новому варианту электроиндуцированной термолинзовой спектрометрии (ГЕОХИ РАН РАН), применению явления переноса энергии для сорбционно-флуориметрического определения антибиотиков на твердой поверхности, модифицированной сахарозой и мицеллами ПАВ (Саратовский ГУ). В очередной раз показано, что цветометрический подход позволяет добиться существенно более низких пределов обнаружения по сравнению с классической фотометрией (МГУ). Продолжаются работы по совершенствованию фотометрического определения составляющих многокомпонентных неразделенных смесей (Омский ГУ).

### **Масс-спектрометрия**

**На кафедре АХ СПбГУ** предложен и реализован вариант определения содержания элементов с высоким потенциалом

ионизации в твердотельных пробах с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом. На примере азота показано, что добавка гелия в тлеющий разряд позволяет эффективно ионизовать азот, содержащийся в пробе.

Разработан и апробирован интерфейс для времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом, позволяющий проводить одновременный элементный и изотопный анализ широкого круга элементов в микрообъемах растворов

**В лаборатории инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН** совместно с ИОФ РАН разработан лазерный масс-спектрометр, использующий новый метод ионизации путем лазерной десорбции-ионизации органических соединений с поверхности структурно разупорядоченных полупроводниковых подложек (метод SALDI). Масс-анализатор прибора выполнен по схеме рефлектрона с ортогональным вводом ионов через газонаполненный радиочастотный квадруполь. Оригинальный узел ввода пробы обеспечивает нанесение анализируемой жидкой пробы на поверхность структурно разупорядоченной подложки при атмосферном давлении и быстрое перемещение подложки с нанесенной на ее поверхность пробой в вакуумную камеру масс-анализатора без существенного изменения давления в ней. Изготовлены опытные образцы прибора, предназначенные для экспресс-анализа жидких биологических проб и применения в области лекарственного мониторинга и фармакокинетики.

**В лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН** создан масс-анализатор МАА-1Ф по программе "Фобус-Грунт". В процессе выполнения программы "Фобус-Грунт" в лаборатории для масс-анализатора были разработаны, изготовлены и отлажены блок высоковольтного и низковольтного электрического питания прибора; блок генератора, обеспечивающего селективное определения ионов определяемого вещества, блок регистрации ионов, широкополосный усилитель ионов, разработан и создан

микропроцессорный блок управления масс-спектрометром и передачи информации в центральный компьютер станции, написан пакет программ для управления обработки и передачи информации, создана программа для внутреннего тестирования прибора. Представлена вся техническая документация в соответствии с требованиями заказчика. Выполненные работы были сданы заказчику. В ИКИ РАН выполнены окончательные стыковочные работы, получены масс-спектры в автономном режиме работы масс-спектрометра и режиме работы вместе с хроматографом. Сняты основные аналитические характеристики диапазон анализируемых масс 2-400 а.е.м. Разрешающая способность 1 а.е.м. Технические характеристики прибора: масса 3,5 кг, потребляемая мощность 32 Вт.

**В НИЯУ МИФИ** совместно с ООО "Линантек" разработан спектрометр ионной подвижности / времяпролетный масс-спектрометр. Новизна подхода обусловлена сочетанием дрейфового спектрометра ионной подвижности высокого разрешения и времяпролетного масс анализатора с секторным электростатическим полем и ортогональным вводом. Спектрометр ионной подвижности обеспечивает разрешающую способность 70-100. Времяпролетный масс-спектрометр обеспечивает разрешающую способность 2000. Длительность записи данных составляет от 3х до 100 секунд. При химической ионизации при атмосферном давлении (коронный разряд) демонстрируются пороги обнаружения в газовой фазе по модельным соединениям в диапазоне ррт. При ионизации электрораспылением пороги обнаружения 2,6-DtBP и йодида тетра бутил аммония составляют 1,5 нМ и 15 нМ соответственно. Диапазон масс – 20-890 Da.

**В ВИМСе** разработана и проведена метрологическая аттестация методики определения 50 элементов примесного состава железных и марганцевых руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методика позволяет использовать один из высокочувствительных методов анализа для определения больших групп элементов, что

повышает производительность, информативность и комплексность извлечения полезных ископаемых

**В ИГХ СО РАН** предложена методика определения металлов платиновой группы (МПГ): Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os и Au, Re в геологических образцах методом МС-ИСП на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2 (Finigan MAT) с использованием открытого кислотного разложения или сплавления нерастворимого остатка с фторидом аммония и отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8. Для катионита на стандартных растворах изучены степень извлечения хлорокомплексов МПГ, а также степень удаления мешающих матричных элементов. Найдены оптимальные размеры хроматографической колонки, режимы выделения МПГ и условия восстановления катионита. Степень извлечения хлорокомплексов Os и Re близок к 100 % в отличие от золота, которое частично теряется на колонке. МС-спектрометр градуировали по сертифицированным многоэлементным растворам фирмы SPEX CERTIPREPINC и NIST от 0,05 до 5 мкг/л. В качестве внутреннего стандарта вводили In, кислотность растворов 2 % по азотной кислоте. Анализировали образцы массой 1 г, фактор разбавления составил от 200 до 2000 в зависимости от содержания определяемых элементов. Использование ультрачистых реактивов и посуды позволило получить значения контрольных опытов (мкг/л): 101Ru – 0,0024, 103Rh – 0,0016, 105Pd – 0,026, 195Pt – 0,019, 193Ir – 0,0017, 190Os – 0,00022, 197Au – 0,016, 185Re – 0,0013, – и обеспечить нижнюю границу определяемых содержаний 10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup>% мас. Правильность результатов подтверждена анализом двух ГСО: Ж-3, РП-1 (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Au), СОП ЕСО-2 (Pd, Pt) и анализом стандартного образца OZE-1 (Китай). Результаты определения элементов Os и Re считали оценочными из-за отсутствия контроля по СО. Методика определения МПГ применена для анализа перидотитов с целью изучения распределения платиноидов в процессе дифференциации ультраосновного расплава.

**В ИНХС РАН** предложен новый подход к исследованию структурных особенностей аминокислотных полимеров и

олигомеров, основанный на проведении реакций с карбонильными соединениями с образованием иминов (оснований Шиффа) и последующем анализе методом масс-спектрометрии МАЛДИ. По количеству образованных иминных групп, определяемых по сдвигу массовых чисел молекулярных ионов на инкремент массы дериватирующего агента, легко определить число первичных аминогрупп в анализах на молекулярном уровне. Показано, что для дериватизации полиэтиленимина наиболее эффективной является реакция с 2,3-дигидроксибензальдегидом, так как только в этом случае наблюдается наилучшее масс-спектрометрическое разделение производных до индивидуальных олигомеров. В настоящее время предложенный метод является единственным способом определения числа NH<sub>2</sub>-групп в разветвленном полиэтиленимине на уровне каждого олигомерного типа

**На кафедре АХ МГУ** разработана методика определения сурьмы и олова в сенсорах на основе диоксида олова, выращенных из газовой фазы по механизму «пар – жидкость – кристалл». Методика основана на разложении твердой пробы цементацией на цинке с последующим определением аналитов методом масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой. Разработанная методика характеризуется пределами обнаружения сурьмы 0,01 – 0,03 мкг/л и величиной  $sr = 0,10$ .

**В ООО «Русское масс-спектрометрическое общество»** разработано и аттестовано 7 методик аналитического контроля концентраций препаратов в морской воде, в том числе методика определения фосфорных эфиров этоксилированных жирных спиртов С<sub>6</sub>-С<sub>12</sub>, N,N-диэтаноламидов жирных кислот С<sub>8</sub>-С<sub>18</sub>, диоктилсульфосукцината натрия, препарата DF-1, монометилового эфира дипропиленгликоля, фенола и нафталина, бензола, толуола и о-ксилола.

**В Антидопинговом центре** предложен ретроспективный способ обнаружения анаболических стероидов, кортикостероидов, диуретиков, стимуляторов, наркотиков, бета-агонистов и веществ с антиэстрогеном методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с орбитальной ионной ловушкой с фотоионизацией при

атмосферном давлении. Проведена валидация данного способа для обнаружения 250 допинговых препаратов. Высокая точность измерения масс, сверхчувствительное детектирование в режиме полного сканирования и универсальный метод ионизации, лежащие в основе данного подхода, позволяют проводить ретроспективный анализ. Идентифицированы ранее неизвестные долгоживущие метаболиты препарата «Орал Туринабол» методами газовой хроматографии/тандемной масс-спектрометрии.

### **Радиоаналитические методы**

*На химическом факультете МГУ совместно с Институтом ядерных исследований РАН и ИФХЭ РАН разработан метод получения радионуклидов Ac-225 ( $T_{1/2}=10$  д.) и Ra-223 ( $T_{1/2}=11.4$  д.), а также Bi-213 ( $T_{1/2}=46$  мин.), который является продуктом распада Ac-225, из облученных протонами средних энергий (80-160 МэВ) металлических ториевых мишеней. Аналитический цикл основан на растворении мишени, сбросе на головной стадии макроколичеств тория методом жидкость-жидкостной экстракции с ТБФ и ТОФО и последующем экстракционно-хроматографическом выделении суммы РЗЭ(III) и Ac(III) с использованием колонки, заполненной микропористым носителем с Д<sub>2</sub>ЭГФК. На последней стадии проводили выделение Ac-225 методом экстракционной хроматографии с использованием колонки, заполненной микропористым носителем и СМРО. Весь аналитический цикл занимает 2 дня, суммарный выход Ac-225 – не менее 97%. Для выделения изотопов радия выбран экстракционно-хроматографический метод с использованием в качестве сорбента 4,4'(5')-ди-т-бутилцеклогексано 18-краун-6, нанесенного на инертную основу. Установлено, что провести количественное выделение радиохимически чистой фракции изотопов радия не представляется возможным. В ИЯФ РАН была проведена термохроматография с целью отгонки элементов IIА группы (стронций, барий, радий). Для дальнейшего извлечения изотопов радия из фрагментов хроматограмм проводили их обработку 3 М раствором HNO<sub>3</sub>.*

На колонке сорбируются изотопы стронция и бария, а радий элюируется 3 М раствором  $\text{HNO}_3$ .

**В ВИМСе** совместно с ГИН РАН разработана новая методика определения микроэлементов нейтронно-активационным методом. Методика позволяет определять микроэлементы в широком спектре объектов (начиная от горных пород и заканчивая биологическими материалами растительного и животного происхождения), а благодаря современным оборудованьям расширяется и перечень определяемых элементов, в которых учитывается взаимное мешающее влияние радионуклидов элементов. Спектр гамма-излучения радионуклида современная аппаратура при заданных условиях анализа может выделить без помех, обусловленных взаимным наложением спектров радионуклидов пробы.

### **Локальный анализ и анализ поверхностей**

**На кафедре АХ СПбГУ** разработана методика количественного фазового анализа наноразмерных частиц методом мессбауэровской спектроскопии. Данная методика позволила определить толщину и фазовый состав пленок, образованных на поверхности частиц из металлического железа.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  выполнены исследования локальных магнитных свойств железокислородных наноструктур на кремнии как сразу после синтеза, так и после различных режимов восстановления. Показано, что при выбранных условиях восстановления происходит регулируемое превращение синтезируемых нанослоев не только до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но и в большей степени до  $\text{Fe}^\circ$ .

**ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»** разработана и аттестована методика определения содержания примесей Cr, Mn, Ni, Mo, V, Ti, Si, Cu и Fe в платиновом слое и толщины (поверхностной плотности) наноструктурированных платиновых покрытий на ниобиевой подложке с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан-МАКС-GV Типичный интервал определяемых концентраций: 0,01 – 1,0

масс. %. Прецизионность результатов измерений в рабочих диапазонах концентраций характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 2,0 – 5,0 %.

Разработана и аттестована методика определения содержания Ni, Cu, Sn, Sb, Pb, Mo, Fe, Ti и Cr в модифицированных антифрикционных углепластиках (технология наномодификации поверхности высокодисперсными порошками меди, никеля, баббита Б-83 и др) применительно к рентгенофлуоресцентному спектрометру «LabCenter XRF-1800», а также разработана технология изготовления соответствующих образцов сравнения. Интервал определяемых концентраций: 0,01 – 10 масс. %. Прецизионность результатов измерений в рабочих диапазонах концентраций характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 2,5 – 3,0

**В ИХТРЭМС КНЦ РАН** методом МС-ИСП с лазерной абляцией проведен локальный анализ монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  и послойный анализ пластин  $\text{LiTaO}_3$  с целью выявления распределения легирующего и собственных элементов в направлении, перпендикулярном оси роста ( $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ) или по глубине пластины ( $\text{LiTaO}_3$ ). Изучение распределения Er в легированном  $\text{LiNbO}_3$  в поперечном направлении позволило получить достоверные сведения о характере изменения концентрации примеси и собственных элементов на границах полос роста, и на их основе сделать предположения о механизмах вхождения легирующей примеси в кристалл.

**В ИОНХ РАН** в электроннозондовом рентгеноспектральном микроанализе разработан способ разделения сигнала углерода, входящего в состав образца, и сигнала углерода, обусловленного образованием на поверхности исследуемого объекта углеводородной пленки.

### **Кинетические методы**

**На кафедре АХ МГУ** предложено использовать реакцию бромирования родамина бЖ как индикаторную для определения бромлирующихся органических соединений. На

основе анализа литературных данных выбраны органические соединения, способные легко бромироваться (бензиловый спирт, бензиламин, бензохинон, гидрохинон, акриламид, бензилпенициллин). Обнаружено, что при взаимодействии родамина бЖ с N-бромсукцинимидом полоса спектра флуоресценции родамина (590 нм) сдвигается в коротковолновую область (537 нм), что может быть объяснено образованием бромпроизводных родамина и удобно для измерения скорости реакции. Показана возможность определения бензилпенициллина в водном растворе по его ингибирующему действию в названной реакции.

**На кафедре стандартизации и сертификации МИТХТ им. М.В. Ломоносова** исследована каталитическая активность растворов осмия в реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного и найдено, что реакцию катализируют как тетраоксид осмия, так и гексахлоросмат калия. В диапазоне  $(0,2 \div 1,0) \times 10^{-8}$  М каталитическая активность  $K_2[OsCl_6]$  составляет  $0,25 \pm 0,015$  от каталитической активности  $OsO_4$ . Возможно определение осмия в обеих формах, причем при использовании формы гексахлоросмата не требуется проводить отделение осмия от основы дистилляцией тетраоксида. Это уменьшает трудоемкость подготовки проб. Правильность результатов определения подтверждена методом «введено-найдено» на модельных растворах, содержащих обычно сопутствующие осмию элементы.

### **Биохимические методы анализа**

#### **Биохимические и биологические методы**

**На кафедре АХ МГУ** предложен новый способ получения интенсивно флуоресцирующего производного кверцетина, основанный на реакции его пероксидазной дериватизации дифенилэтилен-диамином, с целью разработки высокочувствительной методики его определения. Установлено, что в оптимальных условиях ферментативной дериватизации кверцетина интенсивность флуоресценции в 4 раза превышает собственную флуоресценцию флавоноида; введение

макроциклического соединения  $\beta$ -циклодекстрина на 20% повышает скорость пероксидазного окисления кверцетина, а в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества Твин-20 (0,05 М) флуоресцентный сигнал возрастает в 2 раза. Разработана методика определения 0,05-5 мкМ кверцетина ( $s_r=0,01$  при сн,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ,  $s_{мин} = 0,03$  мкМ). При содержании кверцетина на уровне сн его гликозид – рутин мешает определению только при  $\geq 100$ -кратном избытке.

Разработан способ иммобилизации растительных пероксидаз в пленки целлюлозы, полученные ее растворением в ионной жидкости – 1-бутил-3-метилимидазолий хлориде для создания на основе ферментсодержащих целлюлозных мембран оптических сенсоров для определения различных биологически активных органических субстратов пероксидаз (катехоламинов, фенолов и др.) в водных и водно-органических растворах. Разработанный новый ферментный препарат на основе целлюлозы, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и растительных пероксидаз выгодно отличается от имеющихся в литературе аналогов (с применением других ферментов) высокой каталитической активностью, составляющей не менее 95% от активности нативного фермента.

Получили развитие исследования, направленные на разработку способов эффективного биопревращения ограниченно растворимых в воде органических субстратов растительных пероксидаз и создание на их основе новых индикаторных систем для ферментативного определения этих соединений в водно-органических растворах. Модельными органическими соединениями служили нерастворимые в воде гетероциклические серосодержащие субстраты пероксидаз: тианизол и дибензотиофен. Гемоглобин из крови быка оказался более эффективным, чем пероксидаза хрена, катализатором биоконверсии указанных соединений в водно-органических средах. В выбранных оптимальных условиях обеспечивается высокая скорость биоконверсии дибензотиофена (время проведения реакции сокращено в 10 раз по сравнению с литературными данными); уменьшается расход биокатализатора (в 2,5 раза), предотвращается его

денатурация и достигается высокая селективность выхода сульфоксида дибензотиофена ( $94\pm 2\%$ ). Для обеспечения эффективного катализа окисления среднеокисляемых субстратов – фенотиазинов требуется в 40 и 20 раз меньшее количество гемоглобина и пероксида водорода, соответственно, чем для окисления трудноокисляемых серосодержащих соединений.

Предложены новые подходы к чувствительному, селективному, простому и экспрессному ферментативному (в присутствии пероксидаз хрена и сои) определению природных (в частности, артемизинина) и синтетических (например, 1,2,3,4-тетраоксана) эндопероксидов – основных компонентов лекарственных средств для лечения малярии – в модельных растворах и фармацевтических препаратах. Изученные эндопероксидные соединения использованы в ферментативных индикаторных реакциях окисления арилдиаминов, фенолов и катехоламинов (фотометрических и флуоресцентных) в качестве субстратов-окислителей и эффекторов указанных пероксидаз.

**На кафедре химической энзимологии МГУ** методами генетической инженерии сконструирована плазида рETL7-bssr, которая кодирует гибридный белок, Luc-bssr, включающий термостабильный мутант люциферазы светляков *Luciola mingrelica*, 87 С-концевых аминокислотных остатков биотин-связывающего белка (bssr) *E.coli* и дополнительную His-6 С-концевую последовательность. Показано, что гибридный белок по каталитическим свойствам, термостабильности и спектрам биолюминесценции близок к исходной люциферазе. Линейная зависимость интенсивности биолюминесценции от концентрации белка соблюдается в интервале концентраций от 0,1 пМ до 10 нМ. Комплекс Luc-bssr – стрептавидин использован в качестве метки в иммуноферментном анализе для детекции клеток сальмонеллы с использованием биотинилированных антител. Динамический диапазон составил от  $10^4$  до  $5 \cdot 10^6$  КОЕ/мл.

Разработана высокоэффективная методика получения конъюгатов люциферазы светляков с биоспецифическими

белками ковалентной модификацией поверхностных SH-групп фермента с использованием гетеробифункционального сшивающего агента (SPDP). Получены высокоактивные и стабильные конъюгаты люциферазы с бычьим сывороточным альбумином, Luc-BCA, и авидином, Luc-Avi. Конъюгаты Luc-BCA использованы в конкурентном иммуноферментном анализе для детекции низких концентраций альбумина (тест на микроальбуминурию). Конъюгаты Luc-Avi апробированы на системе, содержащей биотинилированные антитела к сальмонелле, для детекции клеток сальмонеллы, адсорбированных на полистирольные планшеты.

Использование многофакторного анализа для оптимизации экспериментальных условий проведения реакции усиленной хемилюминесценции позволило резко повысить чувствительность определения пероксидаз хрена и сои. На основе высокочувствительной хемилюминесцентной системы детекции пероксидазной активности (с пределом обнаружения 30 фМ) разработаны иммуноферментные тест-системы для определения пестицида 2,4-Д в цитрусовых, гормонального препарата дексаметазона в молоке (конкурентный формат) и антител против онкомаркера GIPС-1 в буферном растворе (сэндвич формат).

**В Институте физиологически активных веществ РАН** совместно с лабораторией экобиокатализа химического факультета МГУ проведена валидизация полученных ранее высокочувствительных планарных биосенсоров на основе нанопленок холиноксидазы и полидиметилдиаллиламмония. Для этого определены активности ацетилхолинэстеразы (АХЭ) и бутилхолинэстеразы (БХЭ) в *in vitro* экспериментах по их ингибированию (-)-гуперзином А – селективным ингибитором АХЭ и изо-ОМПА – селективным ингибитором БХЭ в препаратах крови мышей.

**На кафедре АХ Казанского ФУ** разработаны новые электрохимические аптасенсоры на основе новых медиаторов электронного переноса, полученных модификацией тиакаликсаренов, несущих карбоксильных группы в заместителях нижнего обода, феназиновым красителем

Нейтральным красным. Как показало исследование электрохимических характеристик медиатора, сигналы окисления-восстановления Нейтрального красного определяются обменными процессами электронного переноса между окисленными и восстановленными группами медиатора. Образование комплексов аптамер – тромбин блокирует внутримолекулярный электронный перенос, увеличивая вклад электродной реакции. Аптасенсоры позволяют определять до 0.3 нМ тромбина, на сигнал не влияет присутствие сывороточных белков и изменение ионной силы раствора. Установлено влияние конформации макроцикла на сигнал аптасенсора.

Изучены ДНК-сенсоры на основе полиэлектролитных комплексов с включением полистиролсульфоната, полиаллиламин гидрохлорида и полимерных форм фенотиазиновых красителей, получаемые путем самосборки на поверхности стеклоуглеродных электродов. С помощью импедиметрии и вольтамперометрии показано, что ДНК в составе полиэлектролитных комплексов сохраняют способность к специфическим взаимодействиям с интеркаляторами (даунорубицин и Метиленовый синий), причем сигнал ДНК-сенсора кратно меняется при изменении числа слоев ДНК в составе полиэлектролитного комплекса. Интеркалирование сопровождается уменьшением степени разделения заряда (импедиметрия) и увеличением на 20% объема слоя ДНК (атомно-силовая микроскопия), вплоть до разрушения слоя. Полученные данные могут найти применение при моделировании процессов повреждения ДНК под действием антропогенных токсикантов или противораковых препаратов, а также для тестирования различных объектов контроля для обнаружения ДНК-повреждающих факторов. Предложены упрощенные «безреагентные» способы характеристики состояния ДНК в составе полиэлектролитных комплексов на поверхности электродов по контролю равновесия обмена даунорубицина и фенотиазинов из нативной ДНК.

Разработаны новые электрохимические холинэстеразные сенсоры на основе печатных графитовых электродов,

модифицированных фталоцианином кобальта и поликарбоксилированными макроциклическими рецепторами. Ацетилхолинэстеразу иммобилизовали путем карбодимидной сшивки на макроциклических носителях. Благодаря наноразмерной структуре поверхностного слоя биосенсоры обладают быстрым устойчивым откликом на субстраты и ингибиторы в сочетании с высокой чувствительностью регистрации необратимого ингибирующего действия. Установлен вклад стерических факторов (конфигурация макроцикла, длина линкеров при карбоксильных группах заместителей) в характеристики биосенсора. В оптимальных условиях разработанные биосенсоры позволяют определять до 0.5 мкг/л малаоксона и параоксона. Предложены простые методики установления присутствия пестицидов в природной, питьевой и минеральной воде, виноградном соке и зерне.

Впервые отмечено, что микотоксины охратоксин А (ОТА) и зеараленон (ЗЕА) проявляют свойства обратимых ингибиторов ЦДГ, ЗЕА – тирозиназы и холинэстеразы, что позволяет определять их с помощью соответствующих биосенсоров, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ), в концентрационном диапазоне от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-11}$  М. На ЦДГ сенсоре, модифицированном УНТ, в данных концентрационных диапазонах как ЗЕА, так и ОТА ингибируют трансформацию L-цистеина: сн составляет для ЗЕА  $7 \times 10^{-11}$ , для ОТА  $8 \times 10^{-12}$  М. На сенсоре, не модифицированном УНТ, ОТА в области от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-6}$  М и от  $1 \times 10^{-9}$  до  $1 \times 10^{-11}$  М увеличивает каталитическую активность ЦДГ, а в области от  $1 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-9}$  М – ингибирует ее. Разработан новый иммуноферментный сенсор для определения афлатоксина В1 (АФВ) с использованием в качестве метки тирозиназы шампиньонов. Область рабочих концентраций сенсора -  $1 \times 10^{-8}$  –  $8 \times 10^{-12}$  М. Разработаны методики, позволяющие определять ОТА и АФВ на уровне и ниже ПДК в зернах арахиса и зерновых культурах (пшеница, рожь) с помощью модифицированных УНТ и немодифицированных биосенсоров на основе ЦДГ, холинэстеразы и иммуноферментного сенсора. (

**На кафедре химии Липецкого ГТУ** предложены новые подходы к формированию биорецепторного слоя на поверхности пьезокварцевого сенсора, предназначенного для определения трициклических антидепрессантов, аминогликозидных и тетрациклиновых антибиотиков, включающие образование самоорганизующихся монослоев ациклических и гетероциклических тиолов и кросс-сшитого хитозана. Методами пьезокварцевого микровзвешивания и атомно-силовой микроскопии установлено, что наиболее плотные монослои, обеспечивающие иммобилизацию максимального количества молекул конъюгата гаптен-белок, образуются при использовании ациклических тиолов, не содержащих дополнительных радикалов, или смеси ациклических и гетероциклических тиолов. Показано, что характеристики смешанного монослоя зависят от технологии его получения.

### ***Иммунохимический анализ***

**В Институте биохимии им. А.Н. Баха РАН** разработан иммуноферментный метод определения свободного фуллерена C<sub>60</sub> (предел обнаружения 2 нг/мл) и показана возможность его применения для определения содержания C<sub>60</sub> в тканях животных. Исследована специфичность взаимодействия моно- и полклональных антител против фуллерена C<sub>60</sub> с различными углеродными наноструктурами (нативные и модифицированные фуллерены, углеродные нанотрубки и др.).

Для определения антибиотиков, психоактивных веществ, вирусных патогенов реализованы мультипараметрические иммунохроматографические тест-системы, позволяющие одновременно определять несколько соединений. Предложен метод мультиплексного анализа с формированием зон связывания на мембране в виде упорядоченного массива точек диаметром 10-50 мкм. Показано отсутствие интерферирующих воздействий при проведении иммунохимических взаимодействий в одной тест-системе и возможность достоверной видеоцифровой регистрации степени связывания. Такой формат анализа позволяет одновременно определять до

100 параметров в пробе, тем самым существенно снижая стоимость и повышая информативность определения

*Совместно с Национальным центром биотехнологии Республики Казахстан* проведена апробация разработанных тест-систем для диагностики бруцеллеза крупного рогатого скота, основанных на определении антигенов возбудителя заболевания и специфических антител к ним. Показано, что иммунохроматографические тест-системы обеспечивают 95-98%-ное совпадение диагностических результатов с традиционно используемыми иммуноферментными тест-системами, но при этом позволяют сократить продолжительность определения в 8-10 раз.

**На кафедре химической энзимологии МГУ** синтезированы иммунореагенты и разработаны методики определения в 10-50 мкл образца в течение 1-10 мин с нижней границей определяемых концентраций 10-100 нг/мл микотоксина зеараленона в зерне; меламина в молоке; гербицида бутахлора в сточных водах методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа.

**На кафедре химии Липецкого ГТУ** установлены константы аффинности и коэффициенты кросс-реактивности поликлональных и моноклональных антител к пенициллину G и ампициллину и групп-специфичных антител к антибиотикам пенициллинового ряда. Изучены условия иммобилизации конъюгатов пенициллина G и ампициллина с бычьим сывороточным альбумином на поверхности пленки полипиррола, полученной методом электрополимеризации.

Разработаны методики определения индивидуальных антибиотиков и суммарного содержания тетрациклинов и трициклических антидепрессантов, пенициллинов с помощью пьезокварцевого иммуносенсора в свинине и курином мясе, яйцах, молоке и сыре на уровне 0,01 – 250 нг/мл.

Изучены возможности применения пьезокварцевого иммуносенсора для прямого определения некоторых фито- (окадаиновая кислота) и бактериотоксинов (стафилококковый энтеротоксин A) при оценке безопасности пищевой продукции.

Изучены условия иммобилизации моноклональных антител к токсинам на поверхности пьезокварцевого иммуносенсора.

### **Тест-методы**

**На кафедре АХ МГУ** кремний-титановые золь-гель материалы использованы для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения дигидрохверцетина и аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах. На примере цветных шкал на основе пенополиуретана изучена возможность использования калибраторов мониторов Eye-One Pro (GretagMacbeth) и Colormunki Photo (X-Rite, Incorporated) в качестве регистрирующих устройств для измерения спектров диффузного отражения и координат цвета в системах RGB, СМУК и Lab. Сопоставлены аналитические характеристики этих устройств с характеристиками лабораторного колориметра «Спектротон». Показана принципиальная возможность использования калибраторов для определения веществ после образования окрашенного продукта в твердой фазе.

Рассмотрена возможность применения натриевой соли ализаринового красного С для сорбционно-фотометрического определения местноанестезирующих органических оснований новокаина и лидокаина. Рассчитанные молярные коэффициенты ЦФ сорбатов в 200 раз превышают таковые для соответствующих экстрактов. На основе разработанных методик созданы цветовые шкалы для тест-определения аналитов.

**На кафедре стандартизации и сертификации МИТХТ** разработан тест-метод определения микроколичеств осмия по арсенит броматной индикаторной каталитической реакции, проходящей в присутствии красителя нейтрального красного. Найдены условия, в которых уменьшение интенсивности окраски красителя может быть зафиксировано на бумажных носителях визуально или фотометром отражения и использовано для определения концентрации катализатора. Возможно обнаружение до  $2,5 \cdot 10^{-8}$  мкг/мл осмия. Тест-метод

селективен к большинству цветных металлов, не мешают более чем 100-кратные избытки других платиновых металлов.

Разработан тест-метод определения родия с использованием каталитической реакции окисления сульфарсазена периодатом на твердом бумажном носителе. Протекание реакции можно наблюдать визуально и с помощью рефлектометра «Экотест-2040» при 430 нм. В выбранных условиях в диапазоне концентраций родия 0,4 – 2,0 мкг/мл градуировочная зависимость в координатах: зональный коэффициент отражения реакционной зоны бумаги – концентрация родия – линейна. Разработан тест-метод определения рутения по его каталитическому действию в индикаторной реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия в слабокислой среде. В диапазоне концентраций рутения ( $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ ) моль/л градуировочная зависимость в координатах: зональный коэффициент отражения реакционной зоны бумаги – концентрация родия – линейна.

**В ИОНХ РАН** созданы хромогенные бензокса-зол-2-илгидразон-кремнезем и 1-(2-кар-боксиметоксифенил)-5-(бензоксазол-2-ил)-формазан-кремнезем. На их основе изготовлены индикаторные трубки для определения ряда тяжелых металлов и тетраэтилсвинца. Созданы новые высокочувствительные тест-системы для определения суммы тяжелых металлов в воде и для определения свинца в бензине. Создан набор индикаторных трубок для определения антидетанационных добавок в автомобильных бензинах: тетраэтилсвинца, ферроцена и цимантрена.

#### **Анализ в потоке**

**На кафедре АХ СПбГУ** на примере определения оксидов азота в атмосферном воздухе показаны возможности автоматизации методик анализа газообразных сред с использованием системы «циклического инъекционного анализа» (**ЦИА**) и ионоселективных полевых транзисторов в качестве проточного детектора.

**В РХТУ им. Д.И. Менделеева** проведено сравнительное изучение реакций комплексообразования алюминия(III) с органическими спектрофотометрическими реагентами различной природы – пирокатехиновым фиолетовым, эриохромцианином R и некоторыми азосоединениями. Установлено, что наибольшая степень протекания реакции в проточных условиях – до ~ 80% – достигается при использовании эриохромцианина R, что можно связать со спецификой хелатирующего центра реагента, исследованной методами квантовой химии.

**В Липецком ГТУ** разработаны методики проточно-инжекционного определения индивидуальных антибиотиков (тетрациклин, хлортетрациклин, пенициллин G, ампициллин) и суммарного содержания тетрациклинов, трициклических антидепрессантов и пенициллинов в пищевой продукции с помощью пьезокварцевого иммуносенсора. Исследованы условия определения инсулина, омега-3 кислоты и стафилококковый энтеротоксин A с помощью пьезокварцевого сенсора.

**В ИОНХ РАН** разработаны автоматизированные методы проточно-инжекционного определения ряда аминокислотных лекарственных веществ на основе использования реакций их окисления, как в растворах, так и на химически модифицированных электродах, содержащих многостенные углеродные нанотрубки. Методы апробированы на реальных фармацевтических препаратах и биологически активных пищевых добавках. Преимущества новых методов: малый объем пробы, высокая воспроизводимость и производительность (60 – 120 опр./час).

### **Микрочипы в аналитике**

**В Институте аналитического приборостроения РАН** ведутся работы по созданию современных высокоэффективных методов разделения и анализа биологических проб на основе микрофлюидных чипов и методов электрофореза. Осуществлялись работы по совершенствованию приборно-аппаратного комплекса на

основе микрочиповых технологий и электрофоретических методов разделения. Получены новые конструкции микрофлюидных чипов с увеличенной сепарационной длиной канала, что дает возможность улучшить качество разделения проб. Важным направлением исследований являлись работы по развитию и совершенствованию методик электрофоретического разделения биологических проб на МФЧ. Сочетание высокоселективных иммунных методов с микрочиповыми технологиями позволит получить качественно новые аналитические системы для высокочувствительного экспрессного определения биологических веществ. Методом электрофореза на микрофлюидном чипе осуществлено экспресс-определение инсулина в биопробах (См. раздел «Биологические и медицинские объекты»).

### **Наноаналитика**

**На кафедре физической и АХ Томского ПУ** написан обзор по определению металлов, неметаллов, анионов и неорганических соединений в различных объектах электрохимическими методами на электродах с использованием наноматериалов. Показано, что для изготовления электродов широкое применение находят углеродсодержащие материалы (нанотрубки, углеродное волокно и др.), смеси оксидов металлов, электропроводящие полимеры (например, нанопроволоки из полипиррола), нанокомпозиты. Отмечены различные способы модифицирования электродов с использованием нанотехнологий (см. раздел «Электрохимические методы»).

**В Уральском ГЭУ** при изучении электрохимического поведения наночастиц золота, серебра и висмута разного размера показано, что в зависимости от природы подложки и размера наночастиц преобладает либо эффект взаимодействия наночастиц с подложкой (сдвиг потенциала электроокисления в сторону *положительных* значений в ряду стеклоуглерод, объемное золото, платина), либо эффект поверхностной свободной энергии Гиббса наночастиц (сдвиг потенциала электроокисления в сторону *отрицательных* значений).

Предложена математическая модель электроокисления, корректность которой подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных результатов. Установлена взаимосвязь размера наночастиц, их общей массы, распределения на поверхности электрода со свойствами сенсоров, предназначенных для реализации основных вариантов концентрирования в методе инверсионной вольтамперометрии: разряд ионов металлов на поверхности электрода; образование малорастворимого химического соединения с материалом сенсора; адсорбционное концентрирование. Для концентрирования цинка, кадмия и свинца в результате *разряда ионов* металлов оптимальной является масса частиц висмута на поверхности электрода равная 0,14 мкг. В этом случае наночастицы висмута на поверхности электрода не образуют агломератов и, скорее всего, имеют такие же размеры  $30 \pm 5$  нм. Для определения сульфид-ионов, которые концентрируются в виде *малорастворимого соединения* с материалом сенсора, оптимальной является масса частиц на уровне 1,4 мкг, образующих агломераты размером  $181 \pm 7$  нм. При определении Ni(II), которые концентрируются в результате *адсорбции* его комплексного соединения с диметилглиоксимом, оптимальным масса частиц составляет 5,6 мкг, агрегаты которых имеют размер  $380 \pm 76$  нм. Получены метрологические характеристики определения указанных элементов (см. раздел электрохимические методы) и методики их определения в различных объектах. Предложен быстрый и простой способ химического синтеза наночастиц висмута (Віnano-хим) размером  $30 \pm 5$  нм в золе. Разработан высокочувствительный вольтамперометрический сенсор на основе химически синтезированных наночастиц золота для определения меди(II) и разновалентных форм мышьяка(III,V) методом анодной инверсионной вольтамперометрии, получены метрологические характеристики методик, которые применены для инверсионно-вольтамперометрического определения мышьяка и меди в питьевых и природных водах, а также мышьяка в почвах (см. раздел «Электрохимические методы»).

**На кафедре АХ МГУ** изучено влияние различных факторов на сорбцию пенополиуретаном наночастиц золота, полученных цитратным методом, а также проведен синтез наночастиц золота непосредственно в матрице пенополиуретана восстановлением аскорбиновой кислотой, сорбированной на ППУ золотохлористоводородной кислоты. Установлено, что наночастицы золота в матрице пенополиуретана сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу. Показана возможность использования эффекта уменьшения интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектрах диффузного отражения для определения бромидов цетилтриметиламмония и гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (полный текст см. раздел «Разделение и концентрирование»).

Установлено, что спектры водных растворов наноалмазов подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера и не изменяются в течение длительного времени, поэтому возможно изготовление их стандартных растворов. В спектрах поглощения наноалмазов присутствует как компонента поглощения, так и компонента рассеяния, причем обе оказывают существенное влияние на формирование сигнала. Предложены условия спектрофотометрического определения наноалмазов на длине волны 250 нм и в кювете 10 мм. Пределы обнаружения составляют от 60 нг/мл (NanoPure-GO1) до 2 мкг/мл (SDND). Термолинзовая спектрометрия позволяет увеличить чувствительность определения наноалмазов более чем на порядок по сравнению со спектрофотометрией. Методом ИК-НПВО-спектроскопии проведен качественный анализ поверхности агрегатов наноалмазов в широкой выборке их коммерческих образцов. Показано, что все спектры являются характеристическими, проведено отнесение полос поглощения с поверхностными группами при модификации образцов действием сильных кислот, оснований, окислителей и термической обработки. Показана целесообразность использования ИК-спектроскопии для их паспортизации (см. раздел «Спектральные методы»).

Разработаны методы синтеза наночастиц металлов разного размера (среднего размера 2 нм, 10 нм, 20 нм и т.д. до 100 нм), разной формы и морфологии поверхности (наностержни, сферы), содержащих разные лиганды-стабилизаторы (гидрофобные, гидрофильные, оптически активные группировки и тп.). Показана принципиальная возможность образования архитектур различного строения «конец к концу» и «сторона к стороне». Предложенный метод получения ансамблей на основе наночастиц открывает широкие возможности для дальнейшего их использования в качестве функциональных материалов для хроматографии и катализа. Изучена адсорбция полученных наночастиц на поверхности полистирола. Продолжены работы по исследованию хроматографических характеристик силикагеля и полистирола, модифицированных наночастицами золота, стабилизированными L-цистеином. Получено разделение производных гидразина и энантиомеров  $\beta$ -блокаторов ( см. раздел «Хроматографические методы»).

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** для эффективной экстракции органических аналитов (алифатических и ароматических альдегидов, ацетона, бензохинона) предложены варианты концентрирования их ациформ нитросоединений (реагент – 2,4-динитрофенилгидразин) методом мицеллярной экстракции с применением поверхностно-активных веществ различных типов. Найдены условия фазового разделения мицеллярных растворов ионных, неионных ПАВ и их смесей при температуре 20 - 25 $^{\circ}$ C. Преимуществами определения карбонилсодержащих аналитов, основанного на экстракции в мицеллярную фазу ПАВ с цветометрической регистрацией аналитического сигнала, являются более низкие пределы обнаружения, экспрессность, экономичность и высокая производительность. Разработаны методики цветометрического определения, гептаналя, бензальдегида, ацетона и 1,4-бензохинона с пониженным в 3-4 раза пределом обнаружения по сравнению с фотометрическими вариантами в среде КПАВ и на 1-2 порядка относительно известных в литературе фотометрических и экстракционно-фотометрических методик.

Методами УФ-, ИК- и видимой спектроскопии изучено влияние супрамолекулярных самоорганизующихся сред поверхностно-активных веществ (ПАВ) на реакции диазотирования и азосочетания в системах: первичный ариламин (п-нитро-, п-карбоксо- и п-сульфоанилин) – дифениламин (ДФА) – нитрит-ион и 1-нафтиламин (1-НА) – нитрит-ион. Установлено образование ионных ассоциатов азосоединений с додецилсульфат-ионами и каталитические эффекты в мицеллах ПАВ. Разработаны методики определения нитрит-иона на уровне долей ПДК в пищевых продуктах, минеральных и природных водах, отличающиеся хорошей воспроизводимостью.

Изучено влияние мицеллярных концентраций различных ПАВ на твердофазную флуоресценцию  $\text{Eu}^{3+}$ , сенсibilизированную антибиотиком доксициклином на фильтровальной бумаге, модифицированной сахарозой. Показано, что интенсивность флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  в присутствии мицелл ПАВ увеличивается, в частности при использовании неионного ПАВ Твин-80, наблюдается 60-кратное увеличение интенсивности сигнала. Разработана сорбционно-флуориметрическая методика определения доксициклина с пределом обнаружения 1.7 нг и линейностью градуировочного графика в диапазоне 2.8 –  $2.8 \cdot 10^3$  нг ДЦ, апробированная на лекарственном препарате «Вибрамицин» (См. раздел «Спектральные методы»).

**В ГЕОХИ РАН** исследована сорбция системы ПАУ – наночастицы благородных металлов на поверхности трековых мембран и разработаны новые подходы к определению полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в разбавленных растворах и на поверхности мембран сорбционно-люминесцентным методом. В качестве аналитического сигнала предложено использовать интенсивность свечения новых концентрирующих систем на основе наночастиц серебра в мицеллах различных поверхностно-активных веществах (ПАВ). Установлено, что наблюдаемое свечение возникает в результате переноса на них электронной энергии фотовозбужденных ПАУ. Исследование

процессов преобразования энергии электронного возбуждения в системах: ПАУ – наночастицы серебра в ПАВ позволило выяснить роль среды и разработать способы управления их структурообразованием. Предполагается, что новые концентрирующие системы позволят повысить селективность определения ПАУ в смеси методом синхронной спектрофлуориметрии и флуоресценции при комнатной температуре.

**В лаборатории спектроскопических методов анализа ИПТМ РАН** показано, что углеродные нанотрубки (УНТ) могут использоваться в дуговом атомно-эмиссионном анализе в качестве спектральной добавки-носителя благодаря обнаруженной высокой летучести из кратера электрода. Их применение обеспечивает снижение пределов определения элементов в 3 - 8 раз. При использовании УНТ для сорбционного концентрирования примесей Cu, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn в динамическом варианте на микроколонке разработаны методики пламенного атомно-абсорбционного (ПААА) и дугового атомно-эмиссионного (АЭА) методов анализа природных вод, а также гречневой крупы и речного ила. Концентрирования с УНТ позволяет существенно снизить относительные пределы определения элементов при уменьшении навески образца в 10 раз по сравнению с прямыми методами (см. раздел «Спектральные методы»).

**В Институте биохимии им. А.Н. Баха** охарактеризовано применение для иммунодетекции низко- и высокомолекулярных соединений флуоресцентных наноразмерных носителей – квантовых точек (КвТ). Получены характеристики различных методик синтеза конъюгатов КвТ со специфическими антителами и очистки продуктов синтеза. На примере определения антибиотика хлорамфеникола иммунохроматографическим методом сопоставлены возможности применения КвТ и коллоидного золота в качестве маркеров; показана возможность снижения предела обнаружения при использовании КвТ. Предложена и апробирована портативная видеоцифровая регистрирующая система для измерения флуоресценции КвТ на мембранных

носителях, документирования и количественной оценки результатов иммунохроматографического анализа.

**На кафедре АХ Казанского ФУ** в продолжение исследований, связанных с разработкой моноаминоксидазных биосенсоров на основе графитовых печатных электродов, предложено использовать для модификации рабочей поверхности электродов многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) в различных растворителях. Рассмотрено действие УНТ на аналитические возможности биосенсоров для определения антидепрессантов. Найдены сочетания фермент-субстрат-антидепрессант, обеспечивающие лучшие условия для аналитических определений конкретного лекарственного соединения. Разработаны методики определения активного компонента в ряде антидепрессантов, в том числе в препаратах, содержащих аскорбиновую кислоту.

Разработаны новые амперометрические биосенсоры на основе графитовых печатных электродов, модифицированных УНТ, и биочувствительной части, в состав которой входит цистеиндесульфгидраза (ЦДГ). Из охарактеризованных антидепрессантов наиболее широкий концентрационный диапазон, минимальная  $c_n$  ( $8 \times 10^{-8}$  М) и наибольший коэффициент чувствительности наблюдаются при определении имипрамина.

**На кафедре химии Липецкого ГТУ** исследованы условия усиления аналитического сигнала пьезокварцевого сенсора при определении стрептомицина с помощью наночастиц золота. Обоснованы способы получения наночастиц золота с узким распределением по размерам путем восстановления золотохлористоводородной кислоты борогидридом натрия в условиях микроволнового нагрева и в обратных микроэмульсиях. Показано, что при синтезе в обратных микроэмульсиях на основе гексана, тритона X-100 или бромида цетилтриметиламмония диаметр наночастиц золота определяется концентрацией поверхностно активных веществ. Использование наночастиц золота диаметром  $4 \pm 2$  нм позволило снизить предел обнаружения стрептомицина с 8 до 0,2 нг/мл.

Разработана методика прямого определения инсулина в биологических жидкостях с применением наночастиц серебра в одно- и двухстадийном режиме. Оптимизированы условия иммобилизации антител к инсулину с применением каликсаренов. Методика апробирована при определении инсулина в плазме крови.

**Во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева** разработана «Методика измерений количества твердых частиц в выбросах отработавших газов двигателями транспортных средств в соответствии с требованиями ECE/TRANS/wp.29/2008/62». Относительная расширенная неопределенность в диапазоне размеров частиц от 20 нм до 2 мкм при  $k=2$  составляет 20 %. Диапазон измерений количества твердых частиц – от 108 до 1014 частиц на километр. Методика применяется при испытаниях транспортных средств категории M1 и N 1.

**xxx**

Анализ представленных результатов и сравнение их с 2010 годом позволяет впервые отметить небольшое увеличение числа работ по синтезу и применению в химическом анализе твердых нанообъектов (наночастиц), что соответствует мировым тенденциям. Отличие же в том, что в других странах подобные работы начались около 15 лет назад и идут широким фронтом, поэтому имеется много аналитических обзоров, посвященных применению наночастиц разной природы и морфологии в различных методах анализа. В этих обзорах и оригинальных работах иногда дается обоснование выбора природы материала и размера наночастиц, который необходим для проявления аномальных квантовых и аналитических эффектов. Поскольку в России такие работы начались относительно недавно и пока единичны, просматривается некоторое отсутствие опыта по выбору природы и варьированию в широких пределах размеров наночастиц для поиска условий получения аналитического сигнала максимального по величине и устойчивого во времени. Может быть, нужно теснее взаимодействовать в этой области с физиками, владеющими такой информацией. В то же время следует отметить, что делаются уже первые попытки связать

аналитический эффект, например с термодинамической природой нанообъектов, но при этом пока не прослеживается связь размера с квантовыми эффектами.

Анализ отчетов, представленных за последние 3 года, показывает образование в России устойчивых центров, в которых проводятся системные исследования по применению жидких и твердых нанообъектов в анализе, в результате которых защищаются кандидатские и докторские диссертации: это кафедра АХ МГУ (молекулярная спектроскопия, электрохимия, КЭФ, ВЭЖХ, тест-методы), Саратовский ГУ (равновесия в растворах, молекулярная спектроскопия, электрохимия, ТСХ, мицеллярная экстракция, сенсоры, тест-методы) и ИБФРМ РАН (Саратов, золотые наночастицы в диагностике), СПбГУ (КЭФ, ВЭЖХ), УрГЭУ (Екатеринбург, электрохимия), ИНХ СО РАН (Новосибирск, экстракционное концентрирование, молекулярная спектроскопия), Поволжский (Казанский) ун-т (электрохимия, равновесия в растворах), ИФХиЭХ РАН (Москва, хроматография), ИПТМ РАН (Черноголовка, углеродные нанотрубки в сорбции и атомно-эмиссионном анализе). В последние годы появились новые организации, использующие наночастицы в анализе: ГЕОХИ РАН (методы разделения, люминесценция), ИМЕТ РАН (Москва, анализ нанопорошков), ВНИИМ имени Менделеева (метрология, СПб). К сожалению, не все указанные центры предоставили свои отчеты в 2011 году.

Из представленных отчетов следует отметить продолжение работ, начатых в УрГЭУ в 2009 году, по влиянию размера наночастиц золота, серебра, висмута на потенциал их электроокисления на твердых электродах. Особый интерес вызывает показанная возможность замены ртути висмутом в инверсионной вольтамперометрии при концентрировании и определении цинка.

## **АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ**

Наиболее значимые результаты в области создания и совершенствования аналитических приборов достигнуты в типичных для российской аналитической школы направлениях:

## 1. В области масс-спектрометрии:

**ГЕОХИ РАН** совместно с ИОФ РАН разработан лазерный масс-спектрометр, использующий новый метод ионизации путем лазерной десорбции-ионизации органических соединений с поверхности структурно разупорядоченных полупроводниковых подложек (метод SALDI). Изготовлены опытные образцы прибора, предназначенные для экспресс-анализа жидких биологических проб и применения в области лекарственного мониторинга и фармакокинетики.

**Кафедрой АХ СПбГУ** совместно с НПФ «Люмекс» завершена разработка времяпролётного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом. Изготовлен и поставлен во ВНИИТФ (Федеральный ядерный центр, Снежинск) масс-спектрометр Люмас-30, предназначенный для определения относительных содержаний изотопов лития в микрообъемах растворов. Изготовлен масс-спектрометр Люмас-30 для института им Бочвара (Москва), предназначенный для определения содержания примесей в урансодержащих материалах и определения относительного содержания изотопов урана и плутония в твердотельных пробах.

В рамках неудачно завершившейся программы «Фобос-грунт» **ГЕОХИ РАН** разработан и изготовлен миниатюрный (масса 3,5 кг) масс-спектрометр.

## 2. В области приборов на принципах рентгеновских методов:

### 2.1. **НПП «Буревестник»**

- усовершенствовал анализатор урана и тория ТРФ-7. Готовится выпуск второй промышленной партии АРФ-7 под конкретных заказчиков;

- провёл межлабораторные испытания анализатора серы в нефтепродуктах (АСЭ-2). АСЭ-2 рекомендован к применению для контроля качества нефти и нефтепродуктов по показателю «массовая доля серы»;

- модернизировал энергодисперсионный анализатор БРА18, предназначенный для анализа жидких образцов масел и определения концентрации продуктов износа авиадвигателей и

кристалл-дифракционный анализатор серы в нефти и нефтепродуктах АСВ-1 для определения серы в диапазоне от 5 ppm до 5%. В результате модернизации повышена надежность определения малых концентраций серы в нефтепродуктах.

2.2. **НПО «Спектрон».** Освоен в серийном производстве волнодисперсионный анализатор серы «СПЕКТРОСКАН SWL3», отличающийся высокими аналитическими характеристиками, удобством и простотой эксплуатации.

3. В области оптической спектрометрии:

3.1. **В ГЕОХИ РАН** завершены работы по модернизации спектрографов с целью автоматизации рутинных атомно-эмиссионных методик анализа горных пород, почв и донных отложений. Итогом работ явилось улучшение качества результатов определения РЗЭ, группы легколетучих элементов (Ag, Ge, Tl, Zn, Pb, Cu, Sn, Mo, В) и элементов средней летучести (Ni, Co, V, Cr, Ga, Ba, Sr, Be) в ГЕОХИ РАНмических образцах, выросла производительность анализа.

3.2. **В НПП «Буревестник»** осуществлен выпуск первой промышленной партии эмиссионных анализаторов ЭМИС-2. Эмис-2 предназначен для измерения массовой концентрации ионов различных элементов в водных средах в потоке. Диапазон определяемых концентраций: от 0,01 до 200 мг/дм<sup>3</sup>. Прибор предназначен для многоэлементного анализа водных сред. Данные о его аналитических характеристиках и конкурентоспособности по отношению к другим типам эмиссионных спектрометров пока отсутствуют.

4. В области техники электрохимических методов анализа:

4.1. **В Томском ПУ** разработан специализированный автоматизированный вольтамперометрический анализатор «ТИОЛ», предназначенный для определения суммарного содержания тиоловых соединений в сыворотке крови.

5. Работы в области создания и совершенствования аналитических приборов дополнены разработками средств испытаний и метрологической аттестации широко используемых средств аналитического контроля.

**Во ВНИИМе им. Д.И. Менделеева** создан рабочий эталон 1-го разряда для проведения испытаний, поверки и калибровки газоанализаторов и сигнализаторов на пары взрывопожароопасных жидкостей.

## **АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ**

### **Минеральное сырье**

**В ИГХ СО РАН** предложена методика определения металлов платиновой группы (МПГ): Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os и Au, Re в геологических образцах методом МС-ИСП на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT-2 (Finigan MAT) с использованием открытого кислотного разложения или сплавления нерастворимого остатка с фторидом аммония и отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8. Для данного катионита на стандартных растворах изучены степень извлечения хлорокомплексов благородных металлов, а также степень удаления мешающих матричных элементов. Найдены оптимальные размеры хроматографической колонки, режимы выделения МПГ и условия восстановления катионита. Для Os и Re степень извлечения их хлорокомплексов близка к 100 % в отличие от золота, которое частично теряется на колонке. Масс-спектрометр градуировали по сертифицированным многоэлементным растворам фирмы SPEX CERTIPREP INC и NIST от 0,05 до 5 мкг/л. В качестве внутреннего стандарта вводили In, кислотность растворов 2 % по азотной кислоте. Анализировали образцы массой 1 г, фактор разбавления составил от 200 до 2000 в зависимости от содержания определяемых элементов. Использование ультрачистых реактивов и посуды позволило получить значения контрольных опытов (мкг/л): 101Ru – 0,0024, 103Rh – 0,0016, 105Pd – 0,026, 195Pt – 0,019, 193Ir – 0,0017, 190Os – 0,00022, 197Au – 0,016, 185Re – 0,0013, – и обеспечить нижнюю границу определяемых содержаний 10<sup>-7</sup>%-10<sup>-6</sup> % мас. Правильность результатов подтверждена анализом двух ГСО Ж-3, РП-1 (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Au), СОП ЕСО-2 (Pd, Pt) и анализом стандартного образца OZE-1 (Китай). Результаты определения Os и Re считали оценочными из-за отсутствия контроля по СО. Методика

определения МПГ применена для анализа перидотитов с целью изучения распределения платиноидов в процессе дифференциации ультраосновного расплава.

Автоматизирован дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ с высокоскоростной МАЭС (временное разрешение 4 мс) для определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd и оценки распределения их частиц по крупности в образцах горных пород, руд и технологических пробах. Изучение статистических свойств аналитических сигналов позволило оптимизировать условия получения спектров и способы их обработки. Пределы определения составили (г/т): Au 0,004; Ag 0,05; Pt 0,03 и Pd 0,0013 соответственно. Представлены новые данные о гранулометрическом составе частиц Au, Ag, Pt и Pd с размерами более 2 мкм в материале 14 стандартных образцов горных пород и руд разнообразного состава.

Разработана, аттестована и зарегистрирована в Федеральном реестре МИ методика определения массовых долей серебра, сурьмы, теллура, висмута и кадмия в горных породах, почвах, донных отложениях и золе углей методом атомно-абсорбционного анализа с атомизатором "печь-пламя". Прямое определение элементов в порошковых пробах различных по составу ГЕОХИ РАНмических проб значительно сокращает время анализа, исключает использование кислот и позволяет получать данные в диапазоне концентраций (млн<sup>-1</sup>): Ag – 0,010-7,0; Sb, Te – 0,50-40; Bi – 0,10-35 и Cd – 0,030-5,0.

**На кафедре физической и АХ Томского ПУ** разработана и аттестована методика инверсионно-вольтамперометрического определения платины в минеральном сырье по пику селективного электроокисления индия из ИМС с платиной.

**В ВИМСе** разработана и проведена метрологическая аттестация методики определения 50 элементов примесного состава железных и марганцевых руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методика позволяет использовать один из высокочувствительных методов анализа для определения больших групп элементов, что

повышает производительность, информативность и комплексность извлечения полезных ископаемых.

В связи с особенностью материала гипсового и гипсоангидритового камня и отсутствием методик анализа на данные объекты совместно с ООО «КНАУФ ГИПС» разработана методика определения оксидов магния, алюминия, кремния, кальция, титана, железа и серы сульфатной в карбонатных горных породах, гипсовом и гипсоангидритовом камне атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой.

Разработан проект инструкций и проведена метрологическая аттестация методики атомно-эмиссионного определения с индуктивно связанной плазмой основных компонентов в марганцевых рудах. Методика позволяет обеспечить количественное определение по III категории точности десяти основных элементов (Mn, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe) высокопроизводительным методом, что позволяет увеличить производительность и информативность анализа и снизить стоимость при проведении геологоразведочных работ.

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

**В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН** простой и экспрессный метод минерализации органических веществ сожжением в колбе с кислородом по Шенигеру успешно использован на первой стадии анализа борфторида лития. Разработана уникальная методика элементного анализа  $\text{LiBF}_4$  с определением 3 элементов (Li, B и F) из одной навески. Образец сжигают в колбе с кислородом, продукты горения поглощают водой и в аликвотных частях поглотительного раствора проводят определение лития методом атомно-эмиссионной спектрометрии, бора и фтора – методом спектрофотометрии.

**На кафедре АХ СПбГУ** предложена методика капиллярно-электрофоретического определения микроконцентраций цинка(II) и кадмия(II) в форме комплексов с ксиленоловым оранжевым с фотометрическим детектированием в видимой области спектра. Диапазон

определяемых содержаний 2–400 мкг/л цинка(II), 1–500 мкг/л кадмия(II).

**В РХТУ им. Д.И. Менделеева** разработан подход, позволяющий определять методом РФА до 0,31 масс. % Nb и 0,38 % масс. Ta (в фазе сорбенте) на рентгенофлуоресцентном спектрометре с дисперсией по длине волны после предварительного сорбционного концентрирования их анионных фторидных комплексов на анионообменниках из водно-органических растворов.

**На кафедре АХ МГУ** разработана методика определения сурьмы и олова в сенсорах на основе диоксида олова, выращенных из газовой фазы по механизму «пар – жидкость – кристалл». Методика основана на разложении твердой пробы цементацией на цинке с последующим определением аналитов методом масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой. Характеризуется пределами обнаружения сурьмы 0,01 – 0,03 мкг/л и величиной  $sr = 0,10$ .

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован процесс восстановления поверхности высшего оксида Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при облучении низкоэнергетическими ионами Ar<sup>+</sup> и O<sub>2</sub><sup>+</sup> в условиях высокого вакуума. Обнаружено, что в поверхностных слоях оксида Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в результате преимущественного распыления кислорода при бомбардировке ионами инертного газа Ar<sup>+</sup> образуются промежуточный оксид TaO<sub>2</sub>, низший оксид TaO и металлический Ta. Бомбардировка ионами химически активного газа O<sub>2</sub><sup>+</sup> приводит к образованию только незначительного количества промежуточного оксида TaO<sub>2</sub>. Установлено, что кинетика ионно-лучевого восстановления поверхности Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> зависит от типа иона, дозы и энергии ионного облучения.

**В ИИХ СО РАН** разработаны

- ИСП-АЭС методика определения 44 примесей (Ag, Al, As, В, Ва, Ве, Ви, Са, Сd, Со, Сr, Сu, Fe, Ga, Hf, In, К, La, Li, Mg, Mn, Мо, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Те, Ti, Tl, W, Y, Zn, Zr) в высокочистом кремнии с пределами обнаружения 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-6</sup> % мас. и внутрилабораторной прецизионностью  $s_{отн}=10-15\%$ . Пробоподготовка включает

растворение навески кремния в микроволновой печи MARS (растворитель HF:HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 5,0:2,5:0,1) и выпаривание раствора с отгонкой кремния в виде SiF<sub>4</sub>. Способом «введено-найденно» подтверждена правильность определений.

- комплекс методик анализа нового сцинтилляционного материала – йодида стронция, легированного европием:

- методики атомно-абсорбционного и спектрофотометрического определения Sr и Eu с относительным стандартным отклонением <0,03;

- две методики определения йода в SrI<sub>2</sub> методом прямой вольтамперометрии с использованием сигнала разряда-ионизации  $J^-/J^0$  и инверсионно-вольтамперометрического титрования раствором AgNO<sub>3</sub> с точностью результатов анализа 1.5 – 2.0 % для первой и 0.5 – 1.0 % для второй методики анализа;

- ИСП-АЭС методики определения 15 примесей с пределами обнаружения 10<sup>-1</sup> – 10<sup>-3</sup> % мас;

- методика ЛИМС (лазерная ионизационная масс-спектрометрия), которая позволяет контролировать в SrI<sub>2</sub> содержание до 50 примесей с пределами обнаружения на уровне 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> % мас. Метод ЛИМС позволяет проводить также определение в йодиде стронция содержание технологически важных примесей F, Cl, P и S на уровне 10<sup>-5</sup>–10<sup>-3</sup> % мас.

- методика ААС определения примесей Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni и Pb в MoO<sub>3</sub> с пределами обнаружения 4·10<sup>-7</sup> – 7·10<sup>-6</sup> % мас. после микроволнового разложения пробы в смеси HCl, HNO<sub>3</sub> и HF. Методика применена для оперативного аналитического обеспечения технологии получения высокочистого триоксида молибдена;

- методика ААС-ЭТА определения Ge в высокочистом висмуте и его оксиде с пределом обнаружения 2·10<sup>-5</sup> % мас. Растворы проб после разложения в азотной кислоте разбавляются до содержания основы 20 мг/мл, при котором она не влияет на аналитический сигнал германия. Правильность методики подтверждена методом «введено-найденно».

**В ИХВВ РАН совместно с Нижегородский ГУ** разработано газохроматографическое определение углерода в форме карбида в керамике на основе оксидов алюминия и иттрия, основанное на переводе карбидов алюминия и иттрия в метан путем кислотного вскрытия образца керамики. В качестве реагента использовали пиррофосфорную кислоту, полученную дегидратацией ортофосфорной кислоты особой чистоты. Растворение керамики в пиррофосфорной кислоте проводили при температуре 200°С в предварительно вакуумированных ампулах из высокочистого кварцевого стекла SUPRASIL-F 300 фирмы Heraeus. Определение выделившихся газов проводили на установке, собранной на базе хроматографа Цвет-500, с пламенно-ионизационным детектором. Достигнутый предел обнаружения углерода для пробы керамики массой 0.1 г, определенный по 3s-критерию, составил  $8 \times 10^{-6}$  % масс. Сходимость результатов определения примесей характеризуется относительным стандартным отклонением не выше 0.26. Правильность анализа подтверждали методом варьирования навески.

**В лаборатории масс-спектральных и ядерно-физических методов анализа ИПТМ РАН** разработана методика анализа  $\gamma$ -модификации высокочистого оксида алюминия (корунд, сапфир, лейкосапфир), основанная на использовании метода атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для растворения пробы использовали смесь серной и фосфорной кислот в закрытых кварцевых пробирках при давлении 140 Бар и температуре 300°С. Время растворения составляет 6 час. Полученный раствор с содержанием образца 0.5% анализируют методом ИСП-АЭС для определения распространенных элементов, а после разбавления до 0.1% анализируют методом ИСП-МС. Возможно определение 63 примесных элементов с пределами определения от 5-10 мкг/г для Na и Ca, до 1 нг/г для Y, Cs, PЗЭ, Th, U. Предложена методика инструментального прямого анализа пластин сапфира, основанная на использовании лазерной абляции с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ЛА-ИСП-

МС). Время анализа - от 1 до 2 мин (без учета калибровки масс-спектрометра). В качестве внутреннего стандарта при измерении использовали алюминий, а в качестве внешних образцов для калибровки - пластины металлического алюминия, содержание элементов в котором было предварительно установлено. Пределы определения составили от 5-10 мкг/г для Na и Ca, до 1 нг/г для РЗЭ, Th, U.

Разработана методика инструментального прямого определения отношения галлия к лантану в кристаллах лангасита и лангатата для контроля за возможными потерями галлия при повторном использовании шихты при выращивании кристаллов методом Чохральского, основанная на использовании лазерной абляции с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС). Время анализа - от 1 до 2 мин. Погрешность определения Ga/La не превышает 1.2% отн.

*Совместно с ГИРЕДМЕТОМ* разработана методика высокочувствительного ИСП-МС определения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te в РЗЭ на основе их предварительного экстракционного или экстракционно-хроматографического отделения. Использование отделения позволило на 1-4 порядка снизить нижнеграницы диапазонов определяемых содержаний этих элементов. Показано, что использование двухзарядных ионов  $Ln^{2+}$  в квадрупольной масс-спектрометрии позволяет на 1-2 порядка снизить помехи от оксидных и гидроксидных полиатомных ионов при ИСП-МС определении Dy, Ho, Tm и Er в образцах неодима, самария и европия.

**В лаборатории инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН** разработан метод определения циркония, включающий его сорбцию и комплексообразование в сильноокислых средах на полиакрилонитрильном волокне ПАНВ, наполненном сильнокислотным катионообменником КУ-2, и последующее определение циркония с арсеназо III на твердой фазе. Предел обнаружения составляет 2 нг/мл, что на порядок ниже по

сравнению с известными методами определения циркония в растворе и на твердой фазе.

### **Металлы, сплавы и другие продукты металлургического производства**

**На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ** проведен анализ реальных объектов (латунь и платиновые концентраты) на содержание Cu и Zn, а также металлов платиновой группы с использованием метода независимых компонент для декомпозиции перекрывающихся спектров. Коэффициенты корреляции свидетельствуют об идентификации индивидуальных комплексов с вероятностью 99%, индекс  $A_{\text{max}}$  в обоих случаях составил 0.13. По результатам анализа сделан вывод о перспективности использования метода независимых компонент для анализа многокомпонентных смесей, содержащих цветные и платиновые металлы.

**На кафедре АХ СПбГУ** проведено теоретическое и экспериментальное обоснование универсального алгоритма рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) по способу стандарта-рассеянного излучения для определения благородных металлов (Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Ru) в твердофазных продуктах металлургического производства. Обоснованы универсальные уравнения РФА для анализа всех продуктов от начальных руд и шлаков до конечных целевых концентратов. Показана возможность применения универсального алгоритма РФА для анализа других сложных объектов – уранованадиевых руд.

**ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»** разработана унифицированная методика определения фосфора в различных промышленных и природных объектах (стали легированные и высоколегированные, ферросплавы, сплавы на основе никеля, меди и др., вода сточная, природная, донные отложения, почвы). Метрологические характеристики методики: диапазон определяемых концентраций фосфора – от 0,001 до 10 % масс.; предел обнаружения –  $1 \cdot 10^{-4}$  % масс.; относительное стандартное отклонение – 1-5 %. Используются аналитические спектральные линии, расположенные в

вакуумной УФ-области спектра ( $\lambda < 200$  нм.). Эксперименты выполнены с использованием автоклавной микроволновой системы «Speedwave four» (Berghof Products, Германия) для минерализации проб и ИСП-ОЭС «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США).

Предложен вариант прямого определения азота в сталях с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Продемонстрировано успешное применение метода для образцов стали с различным содержанием азота. Проведено исследование зависимости интенсивности сигнала азота от времени задержки выталкивающего импульса, установлено оптимальное время задержки. Предел обнаружения составил 0,03%.

**В ИХТРЭМС КНЦ РАН** разработаны методики определения примесных элементов в тантале, фтортанталате калия и пентаксиде тантала методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Показана возможность проведения измерений на квадрупольном приборе низкого разрешения (ф. Perkin Elmer), до сих пор эти задачи решались только на приборах высокого разрешения. Методики позволяют контролировать содержание 22 элементов в широком диапазоне концентраций ( $10^{-1}$ - $10^{-7}$  %). Они применимы при испытании порошка тантала,  $Ta_2O_5$  и  $K_2TaF_7$  - прекурсоров для его получения, и  $Ta_2O_5$ , используемого для получения шихты с целью выращивания кристаллов. Методики применялась для контроля качества порошка тантала, используемого для производства конденсаторных порошков и пентаоксида тантала, применяемого для выращивания кристаллов  $LiTaO_3$ ,  $LiTaO_3:Mg$ ,  $LiTaO_3:Zn$ . Правильность методик оценивалась по результатам анализа ГСО, проведены сличения с методом АЭС с дуговым разрядом, традиционно применяемым для этих целей.

### **Благородные металлы**

**В ООО «Прецизионные технологии»** разработана методика рентгено-флуоресцентного определения химического состава и толщины (до 40 мкм) наноструктурированных

платиновых покрытий на подложке из ниобия. Определяли Cr, Mn, Mo, V, Ti, Si, Cu, Fe в платиновом слое в интервале массовых долей 0,01 - 1 % с отн. станд. отклонением 2 – 5 %.

**В Институте химии Саратовского ГУ** использовали алгоритмы хемометрики для качественного и количественного анализа платиновых концентратов. На модельных смесях, содержащих различное количество МПГ (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru), было установлено, что наилучшим алгоритмом для декомпозиции спектров подобных систем является алгоритм MILCA. Идентификация проведена с вероятностью 99%. После анализа модельных систем со спектрофотометрическим детектированием проведен количественный анализ платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3, КП-3(1), КП-5.

**В Гохране России** разработана методика пробоотбора и последующего определения Au и Ag в самородном (шлиховом) золоте методом РФА при массовой доле золота 65-98%. Оценены показатели точности методики на большом статистическом материале. Показано, что абсолютная погрешность определения золота разработанным методом в таком неоднородном объекте составляет 2%. Для получения более точных результатов необходимо изменить процедуру пробоподготовки таким образом, чтобы получить более однородный материал.

**На кафедре стандартизации и сертификации МИТХТ** исследована каталитическая активность растворов осмия в реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного и найдено, что реакцию катализируют как тетраоксид осмия, так и гексахлоросмат калия. Возможно определение осмия в обеих формах. Правильность результатов подтверждена методом «введено-найденно» на модельных растворах, содержащих обычно сопутствующие осмию элементы.

Разработаны тест-методы для определения микроколичеств:

- осмия по арсенит броматной индикаторной каталитической реакции, проходящей в присутствии

красителя нейтрального красного, сопровождающейся изменением окраски;

- родия с использованием каталитической реакции окисления сульфарсазена периодатом на твердом бумажном носителе;

- рутения по его каталитическому действию в индикаторной реакции окисления метилового оранжевого периодатом калия в слабокислой среде

Возможно обнаружение до  $2,5 \cdot 10^{-8}$  мкг/мл осмия; 0,4 мкг/мл родия; 0,1 мкг/мл рутения.

Разработана методика определения микропримесей свинца, кадмия и хрома в хлориде палладия атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. Методика использована для анализа продукции ОАО «Красцветмет» и технологических растворов палладия. Полученные результаты хорошо согласуются с данными метода атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.

**На ОАО «Красцветмет»** в 2011 г. опубликованы и введены в действие новые национальные стандарты «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением»; «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазм»; «Иридий. Родий. Рутений. Метод определения потери массы при прокаливании». В лаборатории стандартных образцов ОАО «Красцветмет» проведена межлабораторная аттестация комплекта стандартных образцов состава серебра аффинированного (комплект из 8 образцов, аттестовано содержание 21 элемента-примеси).

### **Биологические и медицинские объекты**

**На кафедре АХ МГУ** для разработки новых методов неинвазивной и малоинвазивной клинической диагностики и создания новых биосенсоров осуществлен электросинтез нового высокостабильного сенсорного материала на основе гексоцианоферратов железа и никеля. Электросинтез

производился как путем совместного осаждения, так и послойным нанесением пленок различных гексацианоферратов. Наилучший результат был достигнут в результате послойного нанесения гексацианоферратов железа и никеля. Полученный в результате сенсор на пероксид водорода по аналитическим характеристикам не уступал сенсору на основе чистой Берлинской лазури: обладая в 2.5-3 раза меньшей чувствительностью, сенсор тем не менее за счет меньшего уровня шума обладал тем же динамическим диапазоном (3-4 порядка концентраций  $H_2O_2$ ) и нижней границей определяемых содержаний (50 наномоль/л). Однако по стабильности новый сенсорный материал превосходит Берлинскую лазурь на 4 порядка. Разработан глюкозный биосенсор с верхним пределом обнаружения глюкозы 20 мМ и система экспрессного анализа малых объемов (1 мкл) цельной (неразбавленной) крови на данном биосенсоре. Показана возможность применения системы для создания персональных глюкозных тестов.

Выбраны оптимальные условия для экспрессного определения ловастатина и симвастатина в плазме крови с использованием микроэмульсии в качестве подвижной фазы. Показаны преимущества нового способа пробоподготовки (разбавления плазмы крови микроэмульсией) по сравнению с традиционными (жидкостная, твердофазная экстракция, осаждение белков). Правильность предложенного подхода проверена методом «введено – найдено». Разработан способ прямого определения аминокислот и органических кислот, а также их метаболитов в плазме крови без предварительной пробоподготовки методом ВЭЖХ-МС. Предложена методика определения маркеров люизита в биожидкостях. Разработан сорбционно-оптический и цветометрический методы определения лидокаина бромтимоловым синим, пригодный для определения аналита в жидкости ротовой полости. Получена цветовая шкала для тест-определения лидокаина.

Разработана методика ИСП-МС определения галлия в биологических жидкостях человека, позволяющая проследивать каналы метаболизма противораковых галлий-

содержащих препаратов. Достигнутые пределы обнаружения (~ 60 нг/л) позволяют определять низкие концентрации галлия без стадии концентрирования. Правильность методики проверена методом «введено-найдено». С использованием масс-спектрометра высокого разрешения исследована природа фонового сигнала на массах изотопов галлия и оценено его фоновое содержание в моче (5 нг/л). Показано, что уровень фона при измерениях на квадрупольном масс-спектрометре определяется не фоновым содержанием галлия, а мешающим влиянием полиатомных ионов с близкими отношениями  $m/z$ .

Выявлены особенности сорбционного поведения метилксантинов на различных по природе сорбентах: ССПС, Strata-X, углеродном наноматериале Таунит и Диасорбах (100-С<sub>16</sub>, 100-С<sub>1</sub>Т, 100-С<sub>8</sub>Т, 100-С<sub>16</sub>Т). Разработаны методики сорбционного концентрирования метилксантинов на сверхсшитом полистироле и их последующего определения в элюате методом ВЭЖХ; методики применены для определения теобромина, теофиллина и кофеина в моче и кофеина в модельном растворе на основе речной воды.

**В лаборатории кинетических методов анализа кафедры АХ МГУ** разработана ферментативная методика определения артемизинина кинетическим методом в интервале его концентраций 0.15 – 1 мМ,  $sr = 0.01$  при  $sn (n=6)$ , которая вполне пригодна для экспрессного анализа качества растительного сырья. Эпидемии малярии продолжают оставаться серьезной проблемой тропических и субтропических регионов мира. В настоящее время наряду с артемизинином — природным лекарственным средством на основе китайской полыни Qinghao (*Artemisia annua* L) — для лечения малярии используют его синтетические аналоги, содержащие эндопероксидную группу в структуре. Для контроля качества растительного сырья и фармацевтических препаратов, правильного выбора лекарственных средств в конкретных эпидемиологических ситуациях, а также для проведения фармакокинетических исследований новых антималярийных препаратов необходимы чувствительные, точные и экспрессные методики определения природных и

синтетических эндопероксидов. Сегодня нет общепринятой методики определения артемизинина и других антималярийных эндопероксидных соединений в растительном сырье, фармацевтических препаратах и биологических жидкостях. В результате изучения десяти индикаторных систем (некаталитических и каталитических, в том числе и ферментативных с использованием пероксидазы хрена), показано, что для определения природного эндопероксидного соединения артемизинина и синтетического эндопероксида 1,2,4,5-тетраоксана перспективно использовать две индикаторные системы:  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{I}$ - и *o*-дианизидин-пероксидаза- $\text{H}_2\text{O}_2$  соответственно. Оптимизированы условия проявления действия эндопероксидных соединений в индикаторных реакциях  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{I}$ - и *o*-дианизидин-пероксидаза -  $\text{H}_2\text{O}_2$  при использовании спектрофотометрического метода контроля их скорости. Показана принципиальная возможность ферментативного определения 1,2,4,5-тетраоксана в лекарственных субстанциях по реакции окисления *o*-дианизидина пероксидом водорода, катализируемой пероксидазой, на уровне его концентраций не менее 0.2 мМ.

***В лаборатории инженерной энзимологии кафедры химической энзимологии МГУ*** изучены механизмы гибридационного анализа ДНК на поверхности кремниевых микрочипов с использованием наноструктур золота в качестве метки методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Особенностью метода является регистрация числа дуплексов ДНК, образованных на единице площади поверхности микрочипа, по числу наночастиц золота, используемых в качестве метки ДНК либо олигонуклеотидного зонда. Разработана методика ковалентной иммобилизации олигонуклеотидных зондов на микрочипах из кремния, предварительно очищенных кислородной плазмой и модифицированных 3-глицеропропилэпоксисиланом. В качестве метки ДНК используется молекула биотина, который затем выявляется конъюгатом стрептавидина с наночастицами золота. Стрептавидин ковалентно связывали с наночастицами золота, модифицированными меркаптоянтарной кислотой.

Размер наночастиц составлял  $27 \pm 3$  нм. В результате взаимодействия олигонуклеотидов комплементарной структуры на поверхности чипа образовывались дуплексы ДНК, меченые наночастицами золота через комплекс биотин-стрептавидин. Их выявляли методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе SUPRA 40 (Carl Zeiss). Определение числа дуплексов ДНК проводили подсчетом числа наночастиц золота в зонах микрочипа после отмывки. Площадь фрагмента зоны ячейки микрочипа, в которой проводили расчет числа образовавшихся дуплексов ДНК, составляла от 1,7 до 30 мкм<sup>2</sup> в зависимости от увеличения микроскопа. Было установлено, что для достижения высокой воспроизводимости результатов анализа (коэффициент вариации не выше 10 %) число исследуемых фрагментов каждой зоны должно быть не менее трех. Разработанный метод обладает более высокой чувствительностью и лучшим соотношением сигнал/фон. Соотношение числа дуплексов ДНК к фоновому значению существенно превышало соотношение сигнал/фон при колориметрической детекции на основе фермента пероксидаза хрена. Разработанный метод может быть основой для создания высокочувствительных молекулярных детекторов ДНК.

Разработаны основы гибридационного анализа ДНК на микрочипах для одновременного выявления различных типов генов и точечных мутаций в них. Разработан метод гибридационного анализа в «сэндвич» варианте на ДНК-микрочипах с колориметрической детекцией на основе пероксидазы хрена для идентификации генов металло- $\beta$ -лактамаз (МБЛ). Для этих целей используются два типа олигонуклеотидных зондов: первый тип – улавливающие зонды, используются в иммобилизованном состоянии на микрочипах. Во второй тип зондов – выявляющих специфические участки исследуемых генов - вводится метка–биотин. Биотин в составе дуплексов ДНК выявляется конъюгатом стрептавидин-пероксидаза. Выполнен молекулярный дизайн выявляющих олигонуклеотидных зондов для идентификации различных генетических групп и подгрупп МБЛ. Исследовано влияние структуры этих зондов, а также влияние взаимного расположения участков гена для выбора зондов (расстояния

между улавливающим и выявляющим зондами) на эффективность сэндвич-варианта гибридного анализа ДНК. Проведено сравнение аналитических характеристик двух методов гибридного анализа (прямого и сэндвич-вариантов). Предел обнаружения специфических генов МБЛ методом гибридного анализа в «сэндвич» варианте составил 0,10 мкг/мл, по стандартной прямой схеме - 0,15 мкг/мл, коэффициенты вариации составили 9 % и 15%, соответственно. Метод гибридного анализа на ДНК-микрочипах характеризуется хорошей специфичностью, чувствительностью и производительностью. Метод на основе сэндвич-схемы является более универсальным, в нем отсутствует необходимость введения метки в исследуемую ДНК. Он может быть использован в клинических микробиологических лабораториях для характеристики возбудителей инфекционных заболеваний, а также эффективного эпидемиологического контроля и предупреждения широкого распространения данного механизма антибиотикорезистентности.

Для экспресс-диагностики острого инфаркта миокарда (ОИМ) разработан полуколичественный визуальный экспресс-метод определения концентрации белка, связывающего жирные кислоты – БСЖК, и тропонина-I в сыворотке, основанный на принципе латерального проточного иммуноанализа (иммунохроматографического анализа) с использованием в качестве метки наночастиц золота. Получена хорошая корреляция с данными твердофазного иммуноферментного анализа БСЖК и тропонина-I в реальных сыворотках пациентов. Использование разработанной экспресс-тест-системы в клинико-диагностических лабораториях медицинских учреждений кардиологического профиля, а также отделениях скорой помощи и кардиореанимации позволит более эффективно и надёжно подтверждать диагноз на ранних стадиях возникновения ОИМ (с первого часа и более).

Разработаны общие принципы для технологического процесса получения устройств для проведения экспресс-анализа X-вируса картофеля на основе

иммунохроматографического мембранного анализа в латеральном потоке жидкости.

**Кафедра «Экспертиза в допинг- и наркоконтроле» РХТУ им. Д. И. Менделеева** совместно с ФГУН Институт токсикологии ФМБА России ( С.-Петербург), Российским антидопинговым агентством (Москва), НУЗ ЦБ №4 ОАО РЖД (Москва), Центральным военным клиническим госпиталем №2 им. П.В. Мандрыки ( Москва) и AIB's private histology ( Лос-Анджелес, Калифорния, США). В основе патогенеза инфекционных и воспалительных заболеваний человека лежат нарушения в экспрессии или функционировании эндогенных антимикробных пептидов (АМП), повышенные уровни которых признаны маркерами системной активации нейтрофилов (воспаления, бактериальной инфекции) и прогностическими тестами при мониторинге течения болезни. В работе использованы методы: ИСП-МС, ИФА, оптическая и электронная микроскопия, гистохимические. Методом ИСП-МС получены первичные (или предварительные) стрессорные и специфические элементограммы различных биосубстратов (моча, кровь, шерсть) экспериментальных животных. Методом ИФА определены концентрации АМП в плазме и сыворотке крови экспериментальных животных. Установлена антипротозойная активность *in vitro* и *in vivo* синтезированных нами комплексов Cu(II) и Ni(II) с метронидазолом в отношении штаммов *Trichomonas vaginalis*, резистентных к метронидазолу; взаимосвязь между отрицательным результатом пробы на наличие простейших у экспериментальных животных, леченных комплексами Cu(II) и Ni(II) с метронидазолом (в виде мази), нормализацией концентраций АМП (BPI, LBP, Lf, DN) в плазме (или сыворотке) крови и восстановлением элементного статуса, нарушенного при трихомониазе и при лечении метронидазолом. По данным проведенного ранее рентгеноструктурного анализа тетраэдрическая структура обсуждаемых комплексов близка строению активного центра карбоангидразы С и комплементарна конформации фосфолипидов мембраны клетки. Антитрихомонадная активность комплексов Cu(II) и Ni(II) с метронидазолом связана с особенностями их структуры, являющейся “узнаваемой” для

клетки и вследствие этого проявляющей ферментимитирующую способность. Рецидивы инфекции при использовании в стандартной терапии трихомониаза препаратов группы 5-нитроимидазола (по сообщениям многих авторов) составляет 50%. Альтернативой существующим способам санации инфекции может стать новая генерация лекарственных средств персонализированной медицины, полученных на основе предлагаемых биоконплексов микроэлементов.

**В Московском государственном открытом университете (МГОУ) им.В.С.Черномырдина** совместно с Казанским (Приволжским) федеральным университетом (КФУ) разработан способ сорбционного концентрирования и извлечения из водных растворов ионов кобальта в нитроцеллюлозную мембрану, иммобилизованную N-ациламинофосфатами общей формулы  $RC(X)NHP(Y)(OPr-i)_2$ , где  $R= PhNH, Ph$ ;  $X,Y=S,O$ . Максимальная степень извлечения наблюдается в области  $pH=7.8-8.4$ . Модификация мембраны соединением  $PhNHC(S)NHP(S)(OPr-i)_2$  позволяет селективно извлекать и концентрировать  $Co(II)$  со степенью извлечения  $R=85\%$ . При использовании в качестве модифицирующего агента соединения  $PhC(S)NHP(O)(OPr-i)_2$  наблюдается преимущественно селективное извлечение ионов  $Co(III)$  со степенью извлечения  $R=95\%$ . Селективность извлечения ионов кобальта в различных степенях окисления обусловлена природой донорных атомов и заместителей у хелатообразующего фрагмента N-ациламинофосфатов. Полученные данные были использованы для разработки методики вольтамперометрического определения  $Co(II)$  в сыворотке крови в присутствии  $Co(III)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$  после предварительного извлечения и концентрирования в виде соответствующего комплекса на нитроцеллюлозной мембране. В различных образцах сыворотки крови человека определено от  $2.5 \times 10^{-8}$  до  $6.0 \times 10^{-8}$  моль/л  $Co(II)$ . Правильность результатов определения  $Co(II)$  в модельных растворах контролировали способом «введено-найдено», а в случае анализа реальных образцов сыворотки крови сравнением с результатами определения  $Co(II)$  с помощью амперометрического ДНК -

содержащего биосенсора. Полученные данные свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемой методики селективного определения  $\text{Co(II)}$ .

**В Институте аналитического приборостроения РАН** для правильной диагностики сахарного диабета (некоторые заболевания по своей клинике или симптомам напоминают сахарный диабет) и оперативного контроля качества инсулина на различных технологических стадиях производства в фармацевтической промышленности создана система для высокочувствительного и селективного экспресс-определения инсулина в биопробах. Реализован метод конкурентного иммунного анализа, в котором меченый антиген АГ\* (или его аналог) конкурирует с немеченым антигеном АГ (анализируемым веществом из пробы) за связывание с ограниченным количеством соответствующих антител АТ. Иммунную реакцию осуществляли в пробирке до проведения электрофореза (*off-line*). Продукты реакции разделяли методом электрофореза на микрофлюидном чипе и регистрировали техникой лазер-индуцированной флуоресценции. Метод электрофореза аффинных (иммунных) проб на микрофлюидном чипе позволяет осуществлять обнаружение инсулина за время около 160 секунд.

**В Липецком ГТУ** разработана методика прямого определения инсулина в биологических жидкостях с помощью пьезокварцевого иммуносенсора, усиленного наночастицами серебра. Методами пьезокварцевого микровзвешивания и атомной силовой микроскопии изучены условия иммобилизации антител к инсулину с применением каликсаренов. Методика апробирована при определении инсулина в плазме крови.

**В ИИХ СО РАН** разработаны АЭС методики прямого анализа биологических проб (высушенных и растертых в порошок органов животных, цельной крови, сыворотки и плазмы крови, костной ткани) с возбуждением излучения в двухструйной дуговой плазме высокой мощности. Метод позволяет использовать единые образцы сравнения на основе графитового порошка и простую пробоподготовку (разбавление

спектроскопическим буфером). Пределы обнаружения микроэлементов составляют 0,1-10 мкг/г и могут быть снижены после предварительного обугливания пробы (не озоления). Показано, что влияние размера частиц порошковых проб на аналитический сигнал элементов может быть устранено выбором оптимального расхода транспортирующего газа. Достоинством разработанных методик является возможность анализа малых количеств проб (5-20 мг), что важно для медико-биологических исследований с мелкими экспериментальными животными.

**В ИПТМ РАН** разработана методика высокочувствительного ИСП-АЭС и ИСП-МС определения элементного состава биологических объектов массой 1-2 мг, а также изотопного состава магния в этих объектах. *Совместно с Оренбургским ГУ*, используя эту методику, удалось получить данные по влиянию изотопного состава магния на скорость роста биомассы. Обнаружено различное соотношение макро- и микроэлементов в бактериях в зависимости от типа изотопа магния. Увеличение внешнего постоянного магнитного поля до 100 мТ приводит к уменьшению потребления клетками основных элементов, таких как Са, Fe, Mn и др.

**В ГЕОХИ РАН** совместно с МГУ разработан способ оценки связывания противоопухолевого комплекса галлия орального действия с белками крови, не требующий применения дорогостоящих методов разделения, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография или капиллярный электрофорез. Для разделения свободной и белковой фракций использована ультрафильтрация, с последующим определением комплекса галлия в фильтрате методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Оценены реакционная способность комплекса галлия по отношению альбумину и трансферрину и его суммарное связывание в сыворотке крови.

**В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ** разработана процедура пробоподготовки биологических жидкостей больных с различными эндокринными патологиями, включающая твердофазную экстракцию с использованием в

качестве сорбционного материала C18 – для сыворотки крови, и Purosep 270 – для мочи. Синтезированы капиллярные монолитные и PLOT-колонок для капиллярной электрохроматографии (КЭХ) на основе метакрилатов и сверхразветвленных полиэтилениминов, функционализированных мальтозой. Выявлена возможность использования дендритных полимеров с различной молекулярной массой ядра и степенью замещенности мальтозой в качестве компонентов электрофоретических систем для разделения смесей белков. Показано, что использование полых колонок на основе сверхразветвленного полимера с использованием стэкинга с большим объемом вводимых проб позволяет снизить пределы обнаружения белков (альбумин, миоглобин, инсулин, лизоцим) по сравнению с традиционным капиллярным зонным электрофорезом в 70 раз.

Методом электрокинетической хроматографии выявлен эффект *on-line* концентрирования белков с увеличением эффективности до 4 млн т.г./м, сопровождаемый обращением электроосмотического потока (ЭОП) при использовании в составе рабочего буфера (рН 2.2) дендритного полимера.

**На кафедре АХ СПбГУ** расширены аналитические возможности метода микрочиповой полимеразно-цепной реакции в режиме реального времени (ПЦР-РВ). Разработаны новые тест-системы для определения возбудителей инфекций, передающихся половым путем (ИППП), проводятся испытания тест-систем ИППП в медицинских учреждениях. Оптимизирована технология массового производства микрочипов из кремния и алюминия с иммобилизованными реагентами в микрореакторах чипа.

Предложена методика определения марганца, хрома и никеля в цельной крови человека на основе Зеemanовской модуляционной поляризационной атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим способом атомизации (ААС-ЭТА). Методика прямая, то есть не требует предварительной пробоподготовки образцов крови. Правильность методики проверена по результатам анализа стандартного образца состава цельной крови Seronorm™ Trace

Elements Whole Blood L-3. Пределы обнаружения ( $3\sigma$ ) для проб крови 0,2 мкг/л (Mn); 0,4 мкг/л (Cr) и 0,5 мкг/л (Ni). Воспроизводимость результатов (Sr) не более 11%. Разработанная методика была использована для определения Mn, Cr, Ni в крови 38 электросварщиков (стаж работы не менее 10 лет). Разработана методика определения бериллия и никеля в цельной крови на основе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим способом атомизации (ААС-ЭТА) и высокочастотной модуляционной поляризационной зеемановской коррекцией неселективного поглощения. Правильность методик проверена анализом стандартного образца состава крови Seronorm™ Trace Elements Whole Blood L-3 с аттестованным значением концентрации Be и Ni. Диапазон определяемых содержаний — 0,5–25 мкг/л и 1–25 мкг/л для Be и Ni соответственно. Воспроизводимость (Sr) не превышала 12 %. По разработанной методике проанализированы реальные образцы крови. Бериллий был определён в крови крыс, подвергнутых воздействию его солей. Никель определяли в крови 38 электросварщиков и 24 человек других профессий из контрольной группы. Разработана новая методика прямого определения таллия в крови на основе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим способом атомизации и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения. Данная методика не требует предварительного разложения проб – пробоподготовка предполагает только пятикратное разбавление проб крови 0.1% Triton X-100. Воспроизводимость (Sr) <12%. Предел обнаружения таллия в крови 0.2 мкг/л.

Рассмотрены основные подходы к выполнению микроэлементного анализа биологических жидкостей и возникающие при этом проблемы. Специфика этих подходов проиллюстрирована примерами анализа конкретных объектов на содержание различных микроэлементов. Показано преимущество метода ААС с зеемановской модуляционной поляризационной коррекцией неселективного поглощения для прямого определения в них микроэлементов

**На кафедре АХ Казанского ФУ** предложены новые амперометрические биосенсоры для определения антидепрессантов на основе модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ) печатных графитовых электродов и иммобилизованных ферментов: моноаминоксидазы и цистеиндесульфгидразы, позволяющие в ряде случаев расширить диапазон определяемых концентраций, снизить  $S_n$  (до уровня  $n \times 10^{-9}$  моль/л и ниже), увеличить коэффициент чувствительности, улучшить коэффициент корреляции, получить более воспроизводимые результаты по сравнению с немодифицированными аналогами. Лучшие аналитические характеристики моноаминоксидазных биосенсоров обеспечивал как модификатор рабочей поверхности раствор УНТ в хитозане; устранить мешающее действие аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах и мочевой кислоты в моче позволяют биосенсоры на основе печатных графитовых электродов с УНТ, диспергированными в нафине. Найдены специфичные сочетания фермент-субстрат-антидепрессант, позволяющие подобрать лучшие условия для определений конкретного лекарственного соединения. Для определения моклобемида, судя по 50% ингибирующей способности антидепрессанта, следует использовать дофамин, а для определения имипрамина, карбамазепина и тианептина – серотонин. Наиболее низкие значения  $S_n$  наблюдаются при определении тианептина в системе моноаминоксидаза - серотонин ( $9 \times 10^{-10}$  моль/л). Показана возможность определения остаточных количеств антидепрессантов на примере имипрамина и тианептина в моче человека. Мешающее действие матричных компонентов достигалось разбавлением образцов в 50 раз и использованием биосенсоров, модифицированных УНТ в нафине. Предлагаемые моноаминоксидазные биосенсоры позволяют проводить определение антидепрессантов на уровне  $n \times 10^{-8}$  моль/л с  $S_r$  не более 0.11.

Предложены способы вольтамперометрического определения *l*-дофа, дофамина, адреналина и серотонина на электродах, модифицированных наночастицами благородных металлов. Использование таких электродов с каталитическим

откликом в качестве амперометрического детектора позволяет проводить высокочувствительное определение биогенных аминов в условиях проточно-инжекционного анализа. Использование кумулятивных свойств полимерной пленки нафтона позволяет проводить концентрирование аминов на поверхности химически модифицированного электрода. В результате сочетание приемов концентрирования и принципов электрокатализа снижает предел их обнаружения до  $n \times 10^{-10}$  М. Разработанный способ может быть использован для определения биогенных аминов в биологических жидкостях (полный текст см. раздел «Электрохимические методы»).

Показана возможность получения наночастиц элементного серебра, оксидов железа (III) и меди (II) путем их химического восстановления или осаждения в полиэлектrolитных комплексах. Установлены электрохимические характеристики окисления-восстановления переменновалентных металлов в составе комплексов и их участие в медиаторном восстановлении пероксида водорода и окислении глюкозы и дофамина. Разработаны способы определения  $1 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-2}$  М пероксида водорода и  $1 \times 10^{-4}$  –  $1 \times 10^{-2}$  М глюкозы в присутствии 10-100 кратных избытков аскорбиновой кислоты и других электроактивных соединений матрицы. Разработан новый способ определения дофамина по сигналу катодного восстановления продукта циклизации – допахрома, образующегося при окислении исходного соединения на электроде, модифицированном макроциклическими рецепторами на тиакаликсареновой платформе, содержащими наноразмерные частицы элементного серебра. Метод позволяет проводить определение 1 нМ – 1 мкМ дофамина (предел обнаружения 0.5 нМ) при отсутствии мешающего влияния мочевой и аскорбиновой кислоты (полный текст см. в разделе «Электрохимические методы»).

**В Казанском национальном исследовательском технологическом университете** разработаны новые способы установления фенотипа ацетилирования организма человека путем спектрофотометрического определения

месалазина, сульфаметоксазола и сульфадиметоксина в моче при использовании 7-хлор-4,6-динитробензофуроксана как аналитического реагента. Оптимальные результаты определений достигаются при длине волны 500 нм и рН 6-8. Предел обнаружения лекарственных веществ составляет 0,1 мкг/мл. Показана возможность использования разработанных методик для оценки индивидуальных фенотипов метаболизма процессов ацетилирования у человека. Изучена фармакокинетика тест-препаратов ацетилирования и окисления при вирусном гепатите С, установлены пути регуляции активности этих ферментных систем лекарственным препаратом ксимедоном. Разработанные методики использованы в медицинской практике для персонализации лечения и оптимизации применения противовирусных лекарственных средств. Изучены особенности фармакокинетики тест-препарата окисления антипирина при совместном приеме с ксимедоном, а также установлены временные и доза-зависимые эффекты индукции монооксигеназной системы организма человека ксимедоном при различных фенотипах окисления. Исследования проводились в группе здоровых добровольцев в возрасте 20-37 лет (215 человек). Критерием увеличения активности ферментов системы цитохрома Р450 служил фенотип окисления, который оценивался по кумулятивному количеству антипирина, выведенному со слюной за 12 часов методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектрофотометрии. Величина индукции определяется фенотипом окисления обследуемых. Использование ксимедона позволит осуществить профилактику, персонализированное лечение острых и хронических интоксикаций лекарственными средствами, биотрансформация которых зависит от активности ферментов системы окисления. Кроме того, целенаправленная регуляция активности окислительных ферментов с помощью ксимедона является безопасной с точки зрения передозировки самого индуктора вследствие его крайне низкой токсичности.

Спектрофотометрическим, атомно-эмиссионным спектральным и хроматографическими методами разработаны

методики определения 28 элементов, пестицидов, токсичных аминосоединений и антиоксидантов в воздухе, слюне, моче, волосах и в вине. С привлечением методов одномерного и многомерного статистического анализа установлена зависимость антиоксидантной емкости и концентрации пестицидов в оценке качества окружающей среды и вин.

**В Томском ПУ** разработана методика определения суммарного содержания тиоловых соединений в сыворотке крови человека с целью диагностики и контроля за эффективностью лечения ряда заболеваний (эпилепсия, оксидативный стресс и т.д.).

**На кафедре физической и АХ Воронежского государственного университета инженерных технологий** разработан способ анализа биологических объектов (моча) для диагностики инфекций мочевыводящих путей с применением анализатора газов «МАГ-8» на основе 8 пьезосенсоров. Разработан способ неинвазивной диагностики и лечения дисбиозных состояний птицы (на примере цыплят и кур) по результатам анализа легколетучих фракций биопроб с применением массива пьезосенсоров.

*Совместно с кафедрой физики и химии Военного авиационного инженерного университета и кафедрой фармацевтической, токсикологической и аналитической химии Курского государственного медицинского университета* разработаны эффективные экстракционные системы для практически полного извлечения витаминов группы В водорастворимыми полимерами поли-N-виниламидного ряда, а также полиэтиленгликолями («зеленая экстракция»). Изучено влияние концентрации полимеров на коэффициенты распределения и степень извлечения витаминов. Предложены экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров для разделения витаминов группы В, характеризующиеся высоким значением фактора разделения. Методики применены для анализа биологических жидкостей (плазмы крови и мочи) наряду с анализом энергетических напитков, кондитерских изделий, соков. Содержание

витаминов в одном концентрате определяли безреагентным методом Фирордта.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** изучено электрофоретическое поведение 20 L-α-аминокислот в водных и организованных средах при варьировании рН-фактора методом зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде. Установлено дифференцирующее действие организованных сред на основе анионных ПАВ на электрофоретическое поведение аминокислот. Выделено три эффекта поведения при воздействии мицелл ДДС: группы с нулевой подвижностью, катодно- и анодно-ориентированным перемещением аминокислот. Разработана методика ионометрического определения цефуроксима в жидкости ротовой полости практически здоровых лиц и больных с инфекционной-соматической патологией. Диапазон определяемых содержаний  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-3}$  мкг/мл; предел обнаружения –  $4,8 \cdot 10^{-5}$  мкг/мл.

**В Уральском ГЭУ** в продолжение работ по исследованию токсичности наночастиц (Au, Ag, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) разработана методика определения оксидант/антиоксидантной активности мышинных клеток линии L20В в их присутствии. Полученные результаты совпадают с закономерностями, наблюдаемыми ранее на другой линии клеток (легкого человека): при переходе к наноразмерам вещества, которые в микрометровом диапазоне являются относительно биологически инертными, становятся высокотоксичными.

Разработан неинвазивный потенциометрический метод определения антиоксидантной активности кожи, оптимизированы условия проведения анализа. В процессе измерения электропроводный гель с введённой в него медиаторной системой K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], наносится на поверхность биологической ткани (кожи человека), на которой размещают также рабочий электрод (Pt), который контактирует с гелем, содержащим медиаторную систему. В контакт с гелем вводят электрод сравнения и измеряют изменение потенциала системы с использованием цифрового анализатора. Это позволяет достоверно определить начальный

и конечный потенциал исследуемой системы, что даёт возможность экспрессно, в одном измерении найти концентрацию оксидантов или антиоксидантов, экстрагированных в гель. Последняя, как показано путём математического моделирования, является характеристикой оксидант/антиоксидантной активности кожи. Проведены определения оксидант/антиоксидантной активности кожи добровольцев, принимавших орально аскорбиновую кислоту в количестве 1000 мг. Измерена антиоксидантная активность кожи через 60 и 180 мин. после приема. Получены корреляции антиоксидантного состояния кожи с состоянием здоровья добровольцев. Предложенным методом также исследовано влияние новой серии кремов «Бархатные ручки. Королевская органа» («Калина», г. Екатеринбург) на антиоксидантную активность кожи. Наибольший положительный эффект крема отмечен у женщин средней возрастной группы (30-40 лет). Продолжается набор данных для установление референтных норм и критериев наличия патологических состояний. Метод прост в реализации, может использоваться *in-situ and on-site*. и, по-видимому, будет полезен в массовом скрининге состояния здоровья населения.

### **Фармацевтические препараты**

**На кафедре АХ МГУ** показана возможность разделения энантиомеров профенов методом неводного капиллярного электрофореза в присутствии эремомицина. Применение данного подхода сокращает время разделения оптических изомеров в 1,5 раза. Показано, что в фармацевтическом препарате «Быструм-гель» содержится рацемическая смесь S- и R-энантиомеров кетопрофена. Разработаны методики определения и идентификации физиологически активных компонентов лекарственных растений (5 методик) методами ВЭЖХ-МС и ГХ-МС.

Осуществлен синтез наночастиц золота непосредственно в матрице пенополиуретана путем восстановления сорбированной на ППУ золотохлористоводородной кислоты

аскорбиновой кислотой. Изучено влияние на выход наночастиц кислотности раствора, времени контакта фаз, концентрации аскорбиновой кислоты и бромида цетилтриметиламмония. Показано, что функция Кубелки-Мунка в максимуме полосы ППР наночастиц в матрице ППУ линейно связана с концентрацией аскорбиновой кислоты в растворе, что может быть использовано для ее определения с помощью спектроскопии диффузного отражения с пределом обнаружения 0,05 мкг/мл. Проведено определение аскорбиновой кислоты в витаминном препарате «Ревит».

**В ИОНХ РАН** разработаны спектрофотометрические системы ПИА как для избирательного, так и для совместного определения ряда аминокислотосодержащих лекарственных веществ и токсичных примесных соединений в динамических ПИ-системах с программируемым концентрационным профилем ламинарного потока и незавершенной химической реакцией. Методы апробированы на реальных фармацевтических препаратах.

Разработаны новые ХМЭ на основе функционализации поверхности стеклоуглеродного электрода многостенными углеродными нанотрубками, ионо-обменными мембранами, комплексами переходных металлов и ионными жидкостями. Установлена их высокая электрокаталитическая активность в отношении трудноокисляемых аминокислот (L-триптофана и L-тирозина) и других аминокислотосодержащих производных ароматических и гетероароматических соединений, играющих заметную роль в жизнедеятельности живых организмов. Показаны возможности их использования в анализе фармацевтических препаратов и биологических жидкостях.

**На кафедре АХ СПбГУ** разработаны автоматизированные методики фотометрического определения катехоламинов в лекарственных препаратах в условиях циклического инъекционного и последовательного инъекционного анализа и проведено сравнение их основных аналитических характеристик. Показано, что в условиях циклического инъекционного анализа предел обнаружения

может быть снижен в два раза по сравнению с методикой последовательного инъекционного анализа. Предложено использовать 18 - молибдофосфат аммония  $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  в качестве нового реагента для определения адреналина и норадреналина по реакции образования восстановленной формы гетерополикомплекса.

**В лаборатории газовой хроматографии химического факультета СПбГУ** предложен способ подготовки проб сложных объектов природного происхождения с концентрированием аналитов на сверхсшитых полистиролах, что позволяет обеспечить эффективную очистку экстрактов реальных объектов и снизить пределы обнаружения аналитов в 2 – 3 раза по сравнению с «традиционными» вариантами подготовки проб. Обоснована возможность сорбционного концентрирования микрокомпонентов биологических сред и пищевых продуктов (комбикорма, премиксы комбикормов, биологические жидкости и т. д.) по принципу лигандного обмена и предложены способы определения витаминов, антибиотиков (тетрациклин, окситетрациклин, метациклин, доксициклин и левомицетин), аминокислот и алкалоида эрготамина с использованием принципа лигандного обмена на сульфированном полистироле в присутствии металла-комплексообразователя  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Разработаны методики одновременного определения витаминов и антибиотиков методом ОФ ВЭЖХ с последовательным УФ- и масс-спектрометрическим детектированием с использованием сверхсшитого полистирола PuroSep 200 для очистки и концентрирования экстрактов комбикормов с коэффициентами извлечения аналитов 0.81 – 0.99. Достигнуты пределы обнаружения по водорастворимым витаминам 10 – 2 нг/мл, антибиотикам 5.0 – 0.7 нг/мл, по жирорастворимым витаминам 120 нг/мл.

**В ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН** разработана методика определения N-[(2S)-(6-метоксинафтил-2)пропионил]-(3S)-2,3-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-4Н-[1,4]-бензоксазин в образцах

N-[(2S)-(6-метоксинафтил-2)пропионил]-(3S)-2,3-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-4H-[1,4]-бензоксазина, являющихся полупродуктами синтеза антибактериального препарата левифлоксацина, методом ГЖХ в диапазоне концентраций от 90.0% до 99.9%. Количественную оценку проводили по методу абсолютной градуировки с использованием стандартного образца N-[(2S)-(6-метоксинафтил-2)пропионил]-(3S)-2,3-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-4H-[1,4]-бензоксазина с массовой долей основного вещества 99.9%.

Разработаны методики выполнения измерения массовой доли этилнитроацетата, являющегося полупродуктом синтеза противовирусного препарата триазавирин, в диапазоне от 90.0% до 99.9% и суммы массовых долей нитрометана, хлороформа, *изо*-нитрозоацетоацетата и 3,4-диэтоксикарбонил-1,2,5-оксадизол-2-оксида (фуразана) – примесей этилнитроацетата - в диапазоне от 0.1% до 10.0% методом ГЖХ. Количественную оценку массовых долей примесей проводили по методу внутреннего стандарта с использованием стандартных образцов нитрометана, хлороформа, *изо*-нитрозоацетоацетата и 3,4-диэтоксикарбонил-1,2,5-оксадизол-2-оксида с массовой долей основного вещества 99.9%, в качестве внутреннего стандарта использовали стандартный образец нонана. Количественную оценку массовой доли этилнитроацетата проводили по методу абсолютной градуировки с использованием стандартного образца этилнитроацетата с массовой долей основного вещества 99.5 %.

**На кафедре АХ Казанского ФУ** разработаны химически модифицированные электроды (ХМЭ) с каталитическим откликом для вольтамперометрического определения микроколичеств органических соединений. Установлена каталитическая активность благородных металлов (золота, палладия), электроосажденных на поверхности СУ, по отношению к биогенным аминам. Частицы палладия проявляют каталитическую активность в кислых электролитах, а частицы золота - как в кислых, так и в нейтральных. Предложены способы вольтамперометрического определения *l*-дофа, дофамина, адреналина и серотонина на электродах,

модифицированных наночастицами благородных металлов, в том числе в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Сочетание приемов концентрирования и принципов электрокатализа снижает предел обнаружения биогенных аминов до  $n \times 10^{-10}$  М. Разработанный способ может быть использован для определения биогенных аминов в биологических жидкостях.

Изучено электроокисление парацетамола и ацетилсалициловой кислоты на СУ электроде, модифицированном электроосажденной неорганической пленкой из гексацианорутената (II) рутения (III). Каталитическое окисление парацетамола наблюдается при 0.80 В в области окисления оксочастиц Ru(III), а ацетилсалициловой кислоты - при 1.05 В в области окисления оксочастиц Ru(IV), что позволяет значительно повысить селективность их вольтамперометрического определения. Разработан высокочувствительный и селективный способ определения парацетамола и ацетилсалициловой кислоты при их совместном присутствии на стеклоуглеродном электроде, модифицированном пленкой RuO-RuCN, в условиях ПИА. Линейная зависимость каталитического тока от концентрации аналитов наблюдается в интервале от  $5 \times 10^{-8}$  М до  $1 \times 10^{-3}$  М. Разработанный способ использован для селективного определения парацетамола и ацетилсалициловой кислоты при совместном присутствии в фармпрепаратах. Определению не мешают сопутствующие компоненты, что подтверждается хорошей сходимостью результатов определения ( $Sr < 5 \%$ ).

**На кафедре АХ Дальневосточного ФУ** предложена схема выделения флавоноидов из растений, представителей флоры Приморского края - потенциальных источников биологически активных соединений и вторичного возобновляемого сырья (шелухи и травы гречихи посевной). Из исследуемого сырья выделены и идентифицированы отдельные представители класса флавоноидов. Из гречихи посевной выделен ситостерулин (ситостерол-3-О- $\beta$ -глюкозид), соединение, обладающее иммуномоделирующим действием и

препятствующее сорбции холестерина на стенках кровеносных сосудов.

**В Липецком ГТУ** разработана методика прямого определения инсулина в биологических жидкостях с помощью пьезокварцевого иммуносенсора, усиленного наночастицами серебра. Методами пьезокварцевого микровзвешивания и атомной силовой микроскопии изучены условия иммобилизации антител к инсулину с применением каликсаренов. Методика апробирована при определении инсулина в плазме крови.

**На кафедре АХ Кубанского ГУ** разработана схема определения некоторых тропановых алкалоидов в дурмане индийском, включающая схему пробоподготовки с твердофазной экстракцией и хроматографическое (ГХ и ВЭЖХ) определение аналитов. Схема является экспрессной, обеспечивает полноту извлечения алкалоидов, диапазон определяемых концентраций атропина и скополамина составляет 0.01 – 30 мг/мл, предел детектирования – 3 мкг/мл для обоих веществ. В ходе ВЭЖХ-МС исследований идентифицированы и определены в экстракте дурмана индийского помимо скополамина и атропина гоматропин, апоскополамин, апоатропин. Методика позволяет одновременно определять вещества, относящиеся к другим классам соединений.

Предложена схема анализа лекарственных растений, включающая идентификацию компонентов методами ГЖХ и ВЭЖХ-МС и определение фенольных соединений и флавоноидов в фитоматериалах методом ВЭЖХ. Схема апробирована при анализе водных экстрактов тысячелистника. Были определены протокатеховая, транс-кофейная, 3-О-кофеилхинная, 4-О-кофеилхинная, 5-О-кофеилхинная, 3,4-О-дикофеилхинная, 3,5-О-дикофеилхинная, 4,5-О-дикофеилхинная кислоты. Разработанная ВЭЖХ методика апробирована при оценке содержания кофеилхинных, кофейной и протокатеховой кислот в экстрактах

тысячелистника обыкновенного восьми различных ценопопуляций. Установлено содержание кислот: 1.1-2.0 мкг/г для 4-О-кофеилхинной, 1.7-5.1 мкг/г для 3-О-кофеилхинной, 7.1-11.0 мкг/г для 5-О-кофеилхинной, 3.2-7.1 мкг/г для 3,4-О-дикофеилхинной, 5.0-13.3 мкг/г для 3,5-О-дикофеилхинной и 8.1-16.0 мкг/г для 4,5-О-дикофеилхинной кислот. Проведена дифференциация образцов тысячелистника с использованием метода главных компонент. Образцы различных мест произрастания можно разделить на группы по концентрациям 5-О-кофеилхинной и 3-О-кофеилхинной кислот.

Проведена оценка стабильности и содержания фенольных соединений и флавоноидов при хранении фитоматериалов различных производителей. Содержание индивидуальных фенольных соединений и флавоноидов, сумма дубильных веществ и антиоксидантная активность водных экстрактов растительного сырья в процессе хранения при постоянных температуре и влажности без доступа света, остаются стабильными в течение одного года после заготовки сырья.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** разработаны потенциометрические измерительные комплексы, подтвержденные патентами РФ, для многокомпонентного анализа пищевых и фармацевтических технологических растворов, а также лекарственных и наркотических препаратов. Разработаны спектрофотометрические способы отдельного определения аскорбиновой, никотиновой, фолиевой кислот и рутина в двойных и тройных смесях в интервале концентраций  $10^{-6}$  –  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Предложены уравнения Фирордта для систем, содержащих аскорбиновую, никотиновую и фолиевую кислоты. С целью снижения погрешностей определения витаминов, спектры которых значительно перекрываются, разработан дифференциально-спектрофотометрический способ определения компонентов бинарных смесей фолиевая кислота – рутин и рутин – никотиновая кислота.

Разработаны потенциометрические мультисенсорные системы, включающие перекрестно чувствительные ПД-сенсоры, ИСЭ и алгоритмы обработки многомерных данных, для количественного определения лизина, глицина, тиамина, пиридоксина, никотиновой кислоты, новокаина, лидокаина и катионов щелочных и щелочноземельных металлов в многокомпонентных растворах. Новизна ПД-сенсоров и мультисенсорных систем подтверждена патентами РФ.

Совместно с Университетом Карл фон Оссиетцки (Ольденбург, Германия) разработана методика определения  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -ситостерола методом ГЖХ с ПИД. Представлены подходы для модификации мезопористого материала МСМ-41 алифатическими и аминированными силанами, изменяющие сродство материала к биологически активным веществам, таким как  $\alpha$ -токоферол и  $\beta$ -ситостерол.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** изучена твердофазная флуоресценция  $\text{Eu}^{3+}$ , сенсibilизированная антибиотиком доксициклином на фильтровальной бумаге, модифицированной сахарозой. 60-кратное увеличение интенсивности флуоресценции происходит в присутствии мицелл неионогенного ПАВ Твин-80. Разработана сорбционно-флуориметрическая методика определения доксициклина (ДЦ) с пределом обнаружения 1.7 нг. Градуировочный график линеен в диапазоне 2.8 –  $2.8 \cdot 10^3$  нг ДЦ. Методика апробирована на лекарственном препарате «Вибрамицин», величина  $\text{Sr} \leq 0.04$ .

Изучено влияние природы и концентрации мицелл ПАВ, ионной силы раствора и pH в водной подвижной фазе на эффективность и селективность разделения 17 аминокислот на полярном силикагеле. С применением мицеллярных ПФ предложены методики определения аминокислот в трех коммерческих препаратах биологически-активных добавок «Фактор роста», «ВСАА» и «Элтацин».

Изучено электрофоретическое поведение 20-ти L-α-аминокислот в водных и организованных средах при

варьировании рН-фактора методом зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде. Установлено дифференцирующее действие организованных сред на основе анионных ПАВ на электрофоретическое поведение 20 α-аминокислот. Выделено три эффекта поведения при воздействии мицелл ДДС: группы: нулевая подвижность, катодно- и анодно-ориентированное перемещение аминокислот. Факт гидрофобного взаимодействия аминокислот с мицеллами додецилсульфата натрия подтвержден найденными значениями констант связывания, констант распределения и их соответствием величинам коэффициента распределения аминокислот в системе н-октанол – вода. Показана перспектива применения сканер-технологии и спектроскопии диффузного отражения для определения миллиграммовых концентраций электрофоретически выделенных и визуализированных аминокислот с погрешностью, не превышающей 8–10%. Разработаны селективные тест-бумаги для идентификации пролина и триптофана в многокомпонентных смесях аминокислот. Новизна предлагаемых аналитических решений подтверждена патентом. Электрофоретические тесты применены для выделения и определения аминокислот в растворах и фармацевтических препаратах: глицине, метионине, элтамине. Предварительная пробоподготовка фармпрепаратов предусматривает перевод пробы в раствор, избирательное электрофоретическое выделение аминокислоты на бумажной матрице, ее визуализацию и цветометрическое определение.

**На кафедре физической и АХ Воронежского ГУИТ** совместно с кафедрой физики и химии ВАИУ, кафедрой фармацевтической, токсикологической и аналитической химии КГМУ разработаны эффективные экстракционные системы для практически полного извлечения витаминов группы В водорастворимыми полимерами поли-N-виниламидного ряда, а также полиэтиленгликолями («зеленая экстракция»). Предложены экстракционные системы на основе

водорастворимых полимеров для разделения витаминов группы В, характеризующиеся высоким значением фактора разделения. Содержание витаминов в одном концентрате определяли безреагентным методом Фирордта. Методики применены при анализе мультивитаминных комплексов «Алфавит», «Нейромультивит», «Комблипен».

**В лаборатории микроанализа ИЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова** на автоматическом CHNS-анализаторе vario Microcube Elementar проведено определение азота и серы в нескольких сериях низкомолекулярного гепарина, выделенного на разных стадиях синтеза этого препарата в процессе отработки технологии его получения (РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГУ «Государственный институт кровезаменителей и медицинских препаратов»). Общее содержание натрия в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии после разложения их концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по Кьельдалю. Для устранения мешающего влияния натрия на определение серы автоматическим методом использованы добавки WO<sub>3</sub> к навеске в соотношении 3:1. Правильность полученных результатов подтверждена определением серы по методу Шенигера, который является стандартным при анализе фармпрепаратов на серу.

**В ГЕОХИ РАН** совместно с ИОФ РАН разработан новый подход к масс-спектрометрическому экспресс-анализу жидких биологических проб и создан образец лазерного масс-спектрометра для применения в области лекарственного мониторинга и фармакокинетики. Технология экспресс-анализа основана на использовании метода лазерной десорбции-ионизации органических соединений с поверхности структурно разупорядоченных полупроводниковых подложек (метода SALDI). При регистрации фармакокинетики в плазме крови разработанный лазерный масс-спектрометр обеспечивает предел обнаружения менее 1 пикограмм определяемого вещества в пробе, вводимой в прибор

**На кафедре материаловедения Обнинского института атомной энергетики НИЯУ «МИФИ»** проведены исследования биоэквивалентности и биодоступности ряда

лекарственных субстанций. Экспериментально установлен структурный полиморфизм типа реконструктивного и/или дисторсионного переходов при идентичном внутримолекулярном строении фармацевтических субстанций: фамотидина, периндоприла и этилметилгидроксипиридина сукцината. Показано, что структурный полиморфизм имеет место в пределах одной и той же субстанции и характеризуется наличием доминирующей фазы, содержание которой 80-85 %.

Показано влияние полярности растворителя на кристаллическую структуру, гидрофильность и биодоступность получаемых методом кристаллизации из раствора лекарственных субстанций. Установлена связь положения полосы валентных колебаний адсорбированной воды в ИК-спектрах поглощения со степенью гидрофильности веществ. Экспериментально показано, что адсорбированная вода может вступать в химическое взаимодействие с поверхностью органических веществ с образованием аморфных гидратов.

Разработана методика определения скорости растворения субстанций с помощью измерения Релеевского рассеяния лазерного излучения (He-Ne лазер). Методика позволяет фиксировать уменьшение размера растворяемых частиц до 20 нм.

**В Московском ГМУ им. И.М. Сеченова** проведено изучение возможности использования комплекса методов термического анализа (ДСК, ТГА) и ИК-спектроскопии (НПВО, БИК) для оценки качества лекарственных средств из группы сульфаниламидов. Методом ДСК и ТГА доказано присутствие примесей метастабильных полиморфных форм в субстанциях и таблетированных формах стрептоцида и норсульфазола. В образцах субстанции сульгина выявлено присутствие примесей метастабильных полиморфных форм и кристаллогидратов и/или сольватов, а в таблетках сульгина – только кристаллогидратной и/или сольватной формы. Методом ДСК установлено, что при плавлении сульфацил-натрия, норсульфазола, этазола происходит необратимая аморфизация; стрептоцида, сульгина, сульфалена, сульфадимезина, сульфадимезин-натрия, сульфаметоксазола –

рекристаллизация, а стрептоцид растворимый, норсульфазол-натрий и сульфадиметоксин плавятся с разрушением. Отмечено, что при повторном нагревании сульфадимезина и сульфадимезин-натрия происходит их рекристаллизация. Результаты исследования образцов сульфаниламидов различных серий и предприятий-изготовителей, полученные методом ДСК, свидетельствуют о неоднородном составе стрептоцида, стрептоцида растворимого, сульфацил-натрия, норсульфазола и фталазола, что может быть обусловлено некоторыми различиями в технологии их получения.

Показано, что НПВО- и БИК-спектры сульфаниламидов субстанций и однокомпонентных таблеток практически совпадают и могут быть использованы для подтверждения подлинности лекарственных веществ в составе лекарственных форм.

**В НИИ фармакологии имени В.В. Закусова РАМН** разработаны методики определения качества новых лекарственных форм – гимантана и кардиоциклида – препаратов нейротропного и кардиотропного действия. Проведены исследования поведения лекарственных форм гимантана и кардиоциклида, а также полупродуктов их синтеза и продуктов деструкции методами ТСХ, ВЭЖХ и ГЖХ. Разработаны методики определения в них посторонних примесей, изучена их устойчивость при хранении методом «ускоренного старения» и в естественных условиях, установлены предварительные сроки годности.

Проведена фармацевтическая стандартизация новых ноотропных лекарственных средств – производных 2-меркаптобензимидазола и препаратов пептидной структуры: афобазола, ноопепта и дилепта. Проведены исследования поведения афобазола, ноопепта и дилепта в субстанциях и лекарственных формах, а также исходных и промежуточных продуктов их синтеза и продуктов деструкции методами ТСХ и ВЭЖХ. Разработаны методики определения посторонних примесей в субстанциях и лекарственных формах. Предложена методика определения содержания остаточных растворителей в субстанциях афобазола, ноопепта и дилепта с помощью ГЖХ.

Разработаны методики количественного определения афобазола, ноопепта и дилепта в лекарственных формах с помощью УФ-спектрофотометрии и ВЭЖХ. Разработаны методики количественного определения ноопепта в субстанции с применением стандартного образца.

**На кафедре фармацевтической химии Новосибирского ГМУ** изучены перспективы использования вольтамперометрии в анализе сердечно-сосудистых лекарственных средств. Выполнены квантово-химические расчеты структуры нибентана, амиодарона, спираприла гидрохлорида, фозиноприла натрия, беназеприла гидрохлорида, карведилола и выявлены наиболее электрохимически активные группы: нибентан (нитрогруппа, карбонильный фрагмент амидной группы); амиодарон (карбонильная группа, бензофурановый цикл, ковалентно связанный йод); спираприла гидрохлорид (карбоксильная группа, карбонильная группа и карбонильный фрагмент сложноэфирной группы); фозиноприл натрия (фосфинильная, карбоксильная, карбамидная и сложноэфирная группы); беназеприла гидрохлорид (карбамидная, карбоксильная и сложноэфирная группы); карведилол (гидроксильная, метокси- и фенокси-группы). Изучено электрохимическое поведение лекарственных средств в модельных растворах на электродах: нибентан и амиодарон – на стеклоуглеродном; фозиноприл натрия – на графитовом; спираприла гидрохлорид и беназеприла гидрохлорид – на золотом; карведилол – на графитовом с золотым напылением и установлена минимально определяемая концентрация. Предложены электрохимические условия определения лекарственных средств в лекарственных формах.

Изучено электрохимическое поведение гормонов полипептидной структуры: инсулина на ртутно-пленочном электроде и ангиотензина II – на графитовом электроде. Получены поляризационные кривые инсулина и ангиотензина II, пригодные для аналитических целей и установлена минимально определяемая концентрация в 1 нг/л. Установлено, что количество аминокислот в полипептидной цепи влияет на выбор варианта анализа электрохимическим

методом, так, инсулин целесообразно определять катодной вольтамперометрией без накопления, а ангиотензин II, представляющий октапептид, – инверсионной вольтамперометрией. Предложены оптимальные условия определения лекарственных веществ в сыворотке крови методом ВЭЖХ.

**В ОАО «Фармстандарт-Лексредства»** разработаны новые способы и усовершенствованы методологическое и метрологическое обеспечение анализа многокомпонентных полифункциональных лекарственных препаратов с использованием ВЭЖХ при различных режимах элюирования на сорбентах с широким диапазоном полярности и гидрофобности. Установлена зависимость коэффициентов удерживания оснований от концентрации дигидрофосфата калия в подвижной фазе. Разработан способ определения остаточной силанольной активности обращенно-фазовых хроматографических сорбентов для оперативного выбора хроматографической колонки, оптимальной для разделения смеси лекарственных веществ, различающихся по кислотно-основным свойствам. Способ использован при анализе препаратов «Пенталгин ICN», «Пенталгин Н», «Нео-теофедрин», «Коделак фито», «Аскофен П» и др., содержащих вещества с разными кислотно-основными свойствами.

**В Научном центре экспертизы средств медицинского применения МЗиСР РФ** исследованы аэродинамические характеристики лекарственных препаратов для ингаляций отечественного и зарубежного производства (аэрозоли для ингаляций дозированные, порошки для ингаляций дозированные). Разработаны и валидированы методики определения RF аэрозолей для ингаляций дозированных, содержащих в качестве действующего вещества беклометазона дипропионат и сальбутамол, а также порошков для ингаляций дозированных, содержащих в качестве действующего вещества будесонид и формотерола фумарат. Впервые разработаны проекты общих фармакопейных статей «Лекарственные формы для ингаляций» и «Аэродинамическое распределение мелкодисперсных частиц» для включения в ГФ

### **Пищевые продукты и корма**

В 2011 г. число разработанных способов анализа пищевых продуктов и кормов возросло на 25 % по сравнению с 2010 г., они направлены на установление безопасности продукции и определение отдельных функциональных компонентов. Следует отметить участие в разработке методик и способов анализа продуктов одних и тех же научных школ и групп. В прошедшем году возросло количество исследований, направленных на улучшение качества пробоподготовки и разработку способов извлечения и концентрирования целевых компонентов.

По сравнению с прошлыми годами возросло число объектов анализа: пребиотические препараты, соевые соусы, чай, вина, коньяк, мясные и рыбные продукты, минеральные и питьевые воды, растительные масла, премиксы, хлеб и хлебобулочные изделия; молоко; свежемороженая и копченая рыба, а также биологические среды человека. Основные объекты определения – антибиотики (тетрациклин, хлортетрациклин, пенициллин G, ампициллин, колистин, гентамицин, ципрофлоксацин, энрофлоксацин, линкомицин, тиамулин, тетрациклин, окситетрациклин, доксициклин, тилозин, амоксициллин), пищевые кислоты (сорбиновая, бензойная, ванилиновая, галловая, лимонная, масляная, молочная, муравьиная, уксусная, щавелевая, яблочная, янтарная, фумаровая), витамины, аминокислоты, углеводы, неорганические компоненты (Pb(II), Cd(II), Cu(II), бромиды, хлориды, нитраты, различные формы иода и селена).

Для пробоподготовки применялись сорбционные и экстракционные методы с использованием углеродных нанотрубок (ИПТМ РАН, Черноголовка), природных цеолитов (ДВГУ, Владивосток), «полиэлектролитных анионообменников», основанных на модифицировании силикагелей растворами катионного полимера и полислоем покрытием катионным и анионным полимером (МГУ, Москва), водорастворимых полимеров (ВГУИТ, Воронеж), энтеросорбента ЭСТ-1 (НИИТПУ,

Томск). Разделение определяемых соединений выполнено электродиализом с биполярными мембранами (Воронежский ГУ), капиллярным электрофорезом (Ф. Люмэкс», Санкт-Петербург). Селективность определения повышалась введением ПАВ различной природы (МГУ, Москва, Саратовский ГУ).

Разработаны тест-системы (с применением сенсоров) для получения интегрированных характеристик продуктов: «электронный нос» (ВГУИТ, Воронеж), «электронный язык» (КФУ, Казань), селективного определения отдельных веществ с помощью пьезокварцевого иммуносенсора (Липецкий ГТУ). Предложены новые варианты использования взаимодействия «антиген-антитело» в иммунофильтрационных мембранных тестах для экспрессного определения некоторых микотоксинов (Саратовский ГУ).

Все научно-практические исследования выполнены впервые и соответствуют современному уровню развития методов анализа пищевых продуктов и кормов. Для решения конкретных задач применены вольтамперометрия на электродах, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками (КФУ, Казань), хронокондуктометрии (НИИТПУ, Томск), пламенный атомно-абсорбционный и дуговой атомно-эмиссионный анализ (ИПТМ РАН, Черноголовка), фотометрическое кислотно-основное титрование в условиях циклического инъекционного анализа (СПбГУ), ионометрия с твердотельными миниатюрными электродами (МГУ, Москва), метод FRAP (Краснодарский ГУ), рентгено-флуориметрический анализ с некогерентно рассеянным характеристическим первичным излучением (Иркутский ГУ), спектрофотометрия, атомно-эмиссионный спектральный анализ (Казанский НИТУ).

Большая часть методик направлены на снижение себестоимости и времени выполнения анализа, улучшение метрологических характеристик (что достигалось, в том числе, активным применением методов хемометрики).

Как и в предыдущие годы, в отчетах аналитиков и организаций не представлено работ по исследованию генетически модифицированной продукции.

Исследователи не применяли масс-спектрометрический метод. Сократилось число хроматографических методов анализа. Работы представлены, в основном, вузовскими учеными.

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

**ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.** Разработана концепция метрологического обеспечения испытаний углеводородной газовой продукции (природный газ, нефтяной (попутный) газ, отбензиненный сухой газ, газ из газоконденсатных месторождений и газ, вырабатываемый газо- и нефтеперерабатывающими организациями): обобщен отечественный опыт и дан анализ недостатков существующей национальной системы метрологического обеспечения испытаний углеводородной газовой продукции; проведен анализ нормативных документов и экспериментальных материалов, демонстрирующий недоработанность (несогласованность) нормативной базы газовой отрасли, что выражается в отсутствии единых требований к ее качеству; обоснована необходимость введения в основные стандарты на качество углеводородных газов нормативных требований на допустимое содержание в них паров метанола — ингибитора гидратов, а также на содержание гликолей; разработана процедура аттестации методики измерений, предназначенной для контроля качества углеводородной газовой продукции; представлены вероятностные показатели качества измерительного контроля. Проведен анализ статистических ошибок поверки средств измерений, применяемых при контроле качества транспортируемой углеводородной продукции; рассмотрены вопросы компьютеризации испытательных лабораторий, а также компьютерные программы, предназначенные для решения общелабораторных задач в таких испытательных лабораториях.

**ООО «ГазпромВНИИГАЗ».** Основным направлением работ в 2011 г. являлась разработка современных газохроматографических методик анализа углеводородного сырья и продукции. Десятилетний опыт работы авторов в этом

направлении обобщен в монографии «Современные методы газохроматографического анализа нестабильного газового конденсата» (авторы - С.А. Арыстанбекова, А.Б. Волинский, И.А. Прудников; 178 с.).

Создана методика расчета детального состава газоконденсатной смеси (пластового газа), основанная на определении состава нестабильного газового конденсата и газа сепарации (углеводороды, серосодержащие соединения, метанол) методом газовой хроматографии. Полученные данные (с учетом газоконденсатного фактора и пластовых условий) используют для расчета состава газоконденсатной смеси, включая содержание равновесной воды. Методика оформлена в виде СТО Газпром «Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава». Документ соответствует современному мировому уровню. Разработана методика определения индивидуальных серосодержащих соединений (ССС) в стабильном газовом конденсате, широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газах. Определение ССС (сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов С1-С4, диметилсульфида, диметилдисульфида, диэтилсульфида, диэтилдисульфида, тетрагидротиофена и других производных тиофена) в жидкой углеводородной продукции проводится методом газовой хроматографии с использованием хроматографа, оборудованного системой пневматического ввода проб под давлением и пламенно-фотометрическим детектором. Методика оформлена в виде СТО Газпром «Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии». Разработан также СТО Газпром «Отбор проб углеводородного сырья и продукции в пробоотборники поршневого типа»

**На кафедре АХ СПбГУ** разработана методика фотометрического определения кремния в нефтепродуктах, включающая предварительную конверсию органических и неорганических форм кремния в форму силикат-ионов с последующим их определением в условиях циклического

инжекционного анализа по реакции образования восстановленной молибдодокремниевой гетерополикислоты. Предел обнаружения кремния составил 1 мкг/г при массе пробы 1 г.

**В ИПЭЭ РАН** разработан способ обработки данных ГХ/МС нефтяных фракций и нефтепродуктов, основанный на представлении данных в виде трехмерных хроматографических пиков, характеризующих структурные особенности, содержание и молекулярно-массовое распределение групп углеводородов и гетероатомных соединений

**НПП «Буревестник».** Анализатор серы в нефтепродуктах АСЭ-2 прошел межлабораторные испытания в головной организации метрологической службы нефтеперерабатывающей промышленности - ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». АСЭ-2 рекомендован к применению для контроля качества нефти и нефтепродуктов по показателю «массовая доля серы». Статистический предел обнаружения  $S$  за 100 сек. составляет не более  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . Осуществлена модернизация этого анализатора, коснувшаяся переработки внешнего вида прибора, а также введения в состав анализатора нового высоковольтного источника питания рентгеновской трубки, что улучшило его аналитические характеристики. Совместно с РГУ нефти и газа им. М.И.Губкина проверены возможности волнодисперсионного анализатора серы АСВ-1 при анализе серы в бензинах, маслах и нефтепродуктах в широком диапазоне концентраций от минимальных (в вазелинах и чистом минеральном масле) до 5% (в нефти и нефтепродуктах). Результаты анализа даже низких содержаний серы (100 ppm) не зависят от наличия мешающих соседних элементов, например, хлора, в концентрациях до 1000 ppm. Осуществлена модернизация АСВ-1: усовершенствован измерительный тракт в части помехозащищенности, оптимизирован температурный режим внутри прибора.

## **Объекты окружающей среды**

### **Пробоподготовка**

**В ИПЭЭ им. А.Н.Северцова РАН** усовершенствована методика пассивного отбора проб воздуха для определения ПХДД/ПХДФ и других стойких органических загрязнителей путем использования ряда изотопномеченых внутренних стандартов, позволяющих контролировать процесс и повысить точность и надежность результатов.

**В ИНХ СО РАН** разработаны методики полного переведения в раствор образцов донных отложений и золы растений с использованием микроволнового излучения, а также образцов атмосферных аэрозолей, отобранных на фильтре, в режиме двухстадийного процесса путем последовательного введения реагентов (азотной и плавиковой кислот) в сочетании с использованием микроволнового излучения. Для определения макро- и микроэлементного состава растворов после минерализации применен метод ИСП-АЭС. Полученные результаты сопоставлены с данными прямых ДПТ-АЭС анализов твердых образцов без переведения их в раствор. Показано, что данные независимых методов удовлетворительно согласуются между собой.

### **Природные, технологические и питьевые воды**

**На кафедре АХ СПбГУ** разработана методика фотометрического определения «фенольного индекса» в водных средах, предполагающая предварительное выделение алкилфенолов и их производных из пробы воды непосредственно в процессе пробоотбора путем ее фильтрации через экстракционно-хроматографическую колонку с раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде в качестве неподвижной фазы с последующим их определением в условиях циклического инъекционного анализа. Достигнут предел обнаружения 0,1 мкг/дм<sup>3</sup> в пересчете на фенол.

**На кафедре АХ МГУ** разработаны

- фотометрический метод определения мочевины в речной воде с использованием в качестве реагента п-

диметиламинобензальдегида. Метод позволяет надежно определять 10 мг/л мочевины при объеме аликвотной части 10 мл.;

- методика определения продуктов гидролиза люизита в природных водах методом ВЭЖХ-МС. Разработаны новые алгоритмы инверсионно-вольтамперометрического многокомпонентного анализа питьевых вод, содержащих As(III), Se(IV), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) и Mn(II).

**В ИПТМ РАН** разработаны методики пламенного атомно-абсорбционного (ПААА) и дугового атомно-эмиссионного (АЭА) методов анализа природных вод и речного ила с использованием углеродных нанотрубок (УНТ) для сорбционного концентрирования примесей Cu, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn в динамическом варианте на микроколонке. Методика концентрирования позволяет существенно снизить относительные пределы определения элементов при уменьшении навески образца в 10 раз по сравнению с прямыми методами. Совпадение результатов определений с аттестованным содержанием элементов свидетельствует об отсутствии матричного эффекта. Изучено поведение УНТ и концентрата примесей на его основе в кратере дуги постоянного тока и найдены оптимальные условия АЭА.

**В ИХВВ РАН** совместно с Нижегородским ГУ разработана методика селективного экстракционно-фотометрического определения низких содержаний перхлорат-ионов в питьевых водах. Определение основано на экстракции толуолом ионного ассоциата перхлорат-иона и катиона астрафлосина ( $\epsilon = 2,2 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{л}$ ) и измерений оптической плотности при  $\lambda = 540 \text{ нм}$  ( $l = 1 \text{ см}$ ). Допустимое кратное массовое отношение сопутствующих ионов:  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  (500);  $\text{I}^-$  (1000);  $\text{IO}_3^-$  (7000);  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (10000). Погрешность определения  $\text{ClO}_4^-$  – ионов составляет 20 % ( $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л}$ ) и 10 % ( $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л}$ ). Разработанная методика характеризуется пределом обнаружения  $2 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}$ . Чувствительность и избирательность методики на 1 – 1,5 порядка превосходит аналитические характеристики известных экстракционно-фотометрических

методик определения перхлоратов в воде. По своим возможностям предлагаемая методика является конкурентоспособной по отношению к более затратным методикам рентгенофлуоресцентного или люминесцентного анализа.

**В Уральском ГЭУ** разработан высокочувствительный вольтамперометрический сенсор на основе химически синтезированных наночастиц золота для определения меди(II) и разновалентных форм мышьяка(III,V) методом анодной инверсионной вольтамперометрии. Подобраны оптимальные условия определения элементов. Пределы обнаружения As(III), As(V) и Cu(II) составляют 0.05 мкг/дм<sup>3</sup> при продолжительности концентрирования 30 с. Зависимость аналитического сигнала As(III) и As(V) от концентрации линейна в диапазоне 0.2 – 20 мкг/дм<sup>3</sup>, Cu(II) в диапазоне – 0.2 – 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Оптимизированы условия отдельного определения As(III) и As(V). Сенсор использован для инверсионно-вольтамперометрического определения мышьяка и меди в питьевых и природных водах.

**В Саратовском ГУ** методами УФ, ИК и электронной спектроскопии изучено влияние супрамолекулярных самоорганизующихся сред поверхностно-активных веществ (ПАВ) на реакции диазотирования и азосочетания в системах: первичный ариламин (п-нитро-, п-карбокси- и п-сульфоанилин) – дифениламин (ДФА) – нитрит-ион и 1-нафтиламин (1-НА) – нитрит-ион. Установлены образование ионных ассоциатов азосоединений с додецилсульфат-ионами и каталитические эффекты в мицеллах ПАВ. Разработаны методики определения нитрит-иона на уровне долей ПДК в пищевых продуктах, минеральных и природных водах, отличающиеся хорошей воспроизводимостью.

**На кафедре химии Орловского ГУ** совместно с лабораторией анализа минеральных веществ ИГЕМ РАН показана возможность цифрового цветометрического определения цифровым фотоаппаратом аналитического сигнала реакции марганца(II) с органическим реагентом, определены оптимальные условия фотосъемки. Разработана

комбинированная цветометрическая методика определения марганца(II) в природных и сточных водах, основанная на предварительном концентрировании ионов металла полимерным комплексообразующим сорбентом с последующим цифровым детектированием аналитического сигнала

**В Воронежском государственном университете инженерных технологий** установлены количественные характеристики экстракционно-сорбционного извлечения дифениламина и 1-нафтола полиуретановой пеной, импрегнированной смесями диэтилфталата и трибутилфосфата с инертным разбавителем (гексан, нонан) в статических и динамических условиях. Оптимизированы условия экстракционно-сорбционного извлечения и разделения на колонках с пенополиуретаном (состав экстрагента, его количество, импрегнированное в пену, высота колонки, состав элюента, скорость элюирования). Разработан экстракционно-хроматографический способ определения микроколичеств дифениламина и 1-нафтола в сточных водах производства красителей.

Изучены сорбционные свойства угля, полученного на основе отходов производства хлебопекарной промышленности и возможности применения его при концентрировании фенолов для дальнейшего анализа или для разработки технологии обезвреживания сточных вод в промышленности

**В ГЕОХИ РАН** с использованием высокочувствительного люминесцентного анализатора нового поколения ЛФФ-5 разработана методика люминесцентного определения нептуния в природных водах с отделением железа как тушителя люминесценции. Методика позволяет уменьшить количество железа в анализируемой пробе, по крайней мере, в 100 раз без заметной потери нептуния и тем самым снизить предел обнаружения до трех раз по сравнению с определением без удаления железа.

Развиты методы математического моделирования кинетики процессов массообмена в сорбционных концентрирующих микросистемах. Разработан метод и создан

прототип компактного прибора для высокочувствительного рентгенофлуоресцентного микроанализа воды и водных растворов с использованием поликапиллярной рентгеновской оптики с фокусированием рентгеновских пучков на одной микрогрануле сорбента для анализа малых проб (одной капли) жидкостей.

**В Томском ПУ** исследованы закономерности электрохимического поведения As(V), As(III), Cu(II), Fe(III), Fe(II) при их раздельном и совместном присутствии с использованием электродов в виде углеродных микроэлектродных ансамблей и электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей. Разработаны способы определения As(III) и As(V) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием этих электродов в присутствии ионов Fe(III) и Cu(II). Предел обнаружения (3 $\sigma$ -критерий) 0,2 мкг/л и 0,5 мкг/л соответственно.

**В ИИХ СО РАН** показана возможность определения микроэлементов в водах с высокой минерализацией (до 100 г/л) методом ИСП-АЭС с применением кварцевого инжектора с внутренним диаметром 2,0 мм. Показано, что в присутствии в пробе солей на уровне 10 г/л и выше наблюдается депрессирующее влияние основных компонентов пробы на аналитические сигналы микроэлементов как по ионным, так и по атомным линиям.

**В Иркутском ГУ** разработана методика рентгенофлуоресцентного определения Вг (4-100 мг/дм<sup>3</sup>) в природных минеральных водах и рассолах. При подготовке к анализу определенный объем жидкой пробы наносится на фильтр, который после высушивания служит излучателем. Внутрिलाбораторная прецизионность характеризуется коэффициентом вариации 3,7-12% в зависимости от диапазона определяемых содержаний; систематическая погрешность незначима.

### **Воздух**

**В Иркутском ГУ** составлен литературный обзор, посвященный определению неорганических компонентов в

атмосферных аэрозоля и воздухе рабочей зоны. Рассмотрены источники аэрозолей и даны характеристики их состава и размера частиц; методы отбора проб и их погрешности. Методы анализа классифицированы на деструктивные и недеструктивные, указаны их преимущества и недостатки. Особое внимание уделено способам подготовки проб к анализу и определению градуировочных функций; приведены оценки метрологических характеристик.

**На кафедре АХ СПбГУ** разработана автоматизированная методика определения никеля в аэрозолях воздуха, предполагающая адгезионное выделение аэрозолей на колонке со стекловолокном в режиме on-site, с последующим фотометрическим определением аналита в условиях циклического инъекционного анализа концентрата аэрозолей. Диапазон определяемых концентраций никеля от 1,5 до 38 мкг/м<sup>3</sup>. Время отбора пробы на адгезионную колонку – 15 мин, время анализа концентрата – 10 мин.

**Во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева** разработана методика определения массовой концентрации табачной пыли (от 0,7 до 5 мг/м<sup>3</sup>) анализатором FW-102 в газоходах предприятий, производящих табачные изделия. Расширенная неопределенность результата измерений 25 % при k=2.

#### ***Твердые объекты (почвы, донные отложения и др.)***

**В Уральском ГЭУ** разработана методика определения Ni (II) методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамерометрии для анализа почв, растительных и пищевых объектов. Градуировочный график линеен в интервале содержаний никеля 0 – 5 мг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения составляет 0,11 мкг/ дм<sup>3</sup>. Показана хорошая сходимость результатов определения Ni (II) в стандартных образцах листьев оливы, клубней картофеля и различных видах дерново-подзолистых супесчаных почв с использованием разработанного сенсора на основе наночастиц с аттестованными значениями, что доказывает корректность предлагаемого метода.

Разработана методика определения валового содержания мышьяка в почвах методом анодной инверсионной вольтамперометрии с применением толсто пленочного углеродсодержащего электрода, модифицированного наночастицами золота размером  $13 \pm 2$  нм. Образцы почвы разлагали смесью кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  в автоклаве, используя микроволновый нагрев. Предел обнаружения мышьяка составил 0.13 мг/кг в пересчете на навеску почвы при продолжительности концентрирования 30 с. Правильность разработанной методики подтверждена соответствием полученных результатов данным независимого метода (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) и паспортным данным стандартных образцов различных видов дерново-подзолистых супесчаных почв.

**В Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН** разработана, аттестована и зарегистрирована в Федеральном реестре МИ методика определения массовых долей серебра, сурьмы, теллура, висмута и кадмия в горных породах, почвах, донных отложениях и золе углей методом атомно-абсорбционного анализа с атомизатором "печь-пламя". Прямое определение элементов в порошковых пробах различных по составу ГЕОХИ РАНмических проб значительно сокращает время анализа, исключает использование кислот и позволяет получать данные в диапазоне концентраций (млн-1): Ag – 0,010-7,0; Sb, Te – 0,50-40; Bi – 0,10-35 и Cd – 0,030-5,0.

**Группой компаний Люмэкс** разработана и метрологически аттестована методика определения водорастворимых форм неорганических катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция в почвах, грунтах (в том числе тепличных), глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле и донных отложениях. Предложен метод капиллярного электрофореза с буфером на основе катионов бензимидазолия для косвенного детектирования. Диапазон измеряемых значений массовой доли катионов составляет 1-20 000 мг/кг (млн-1). Для получения водной вытяжки используют соотношение навески пробы и объема дистиллированной воды 1:5 или 1:10 в зависимости от типа пробы. Определению

целевых компонентов не мешают катионы бария, лития, стронция, марганца, железа (II), рубидия, цезия в концентрациях, характерных для данных типов проб.

### **Анализ объектов**

**ИПЭЭ им. А.Н.Северцова РАН.** В почве из горного района на севере Вьетнама с очень высоким уровнем октахлордибензо-п-диоксина, но с отсутствием явных признаков антропогенного загрязнения, идентифицированы метоксизамещенные полихлорсодержащие соединения: дибензо-п-диоксины, дифениловые эфиры и пентахлорметоксибензол. Эти вещества по всей вероятности являются метаболитами ОХДД и пентахлорфенола или промежуточными или побочными продуктами образования ОХДД в природных условиях.

**В ВИМСе** выполнен большой объем лабораторно-аналитических исследований (десятки тысяч проб, сотни тысяч элементопределений) руд и концентратов черных металлов (железные, марганцевые, хромовые), цветных металлов (медные, кобальтовые, никелевые), редких металлов (ниобиевых, танталовых, вольфрамовых), радиоактивных металлов (урановых, ториевых), нерудного сырья (флюориты, цеолиты, гипсы, известняки и т.д.), природных вод (подземных и поверхностных). Выполнены значительные объемы лабораторно-аналитических исследований по сопровождению поисковых работ на твердые полезные ископаемые Мирового океана (железомарганцевых конкреций, кобальтоносных марганцевых корок, вулканогенно-осадочных и осадочных пород).

**В Воронежском ГУ** проведен анализ окрашенных веществ сточных вод ООО «Воронежские дрожжи», активного ила и сточной воды ООО «ЛОС» (очистные сооружения) методами хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии. Показано наличие в сточных водах окрашенных веществ, аналогичных окрашенным веществам мелассы свекольной, содержащей меланоидины, продукты щелочного распада сахара, карамели.

**В ЦНИИ КМ «Прометей»** исследованы возможности и особенности определения малых содержаний фосфора в различных промышленных и природных объектах (стали легированные и высоколегированные, ферросплавы, сплавы на основе никеля, меди и др., вода сточная, природная, донные отложения, почвы).

**Во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева** в 2011 году проведены анализы 925 проб атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и промышленных выбросов (в среднем 10 – 20 показателей); 928 проб сточной, природной и питьевой воды (на 15 – 29 показателей); 760 проб неизвестного состава (включая пробы на содержание аммиака в бетоне – актуальная проблема в строительстве и т.п.).

**На кафедре АХ МГУ** изучено влияние различных факторов на сорбцию пенополиуретаном наночастиц золота, полученных цитратным методом. Установлено, что наночастицы золота в матрице пенополиуретана сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу. Показана возможность использования эффекта уменьшения полосы поверхностного плазмонного резонанса в спектрах диффузного отражения для определения бромидов цетилтриметиламмония и гидрохлорида полигексаметиленгуанидина («Биопаг-Д») с пределами обнаружения 0,05 и 0,02 мкг/мл соответственно. Показано, что оптимальные условия для измерения аналитического сигнала достигаются в среде 0,01 М ЭДТА в 0,01 М NaOH через 15 мин. Проведено определение гидрохлорида полигексаметиленгуанидина в препарате «Биор-1» и модельных растворах на основе речной воды.

Выявлены особенности сорбционного поведения метилксантинов на различных по природе сорбентах: ССПС, Strata-X, углеродном наноматериале Таунит и Диасорбах (100-C16, 100-C1T, 100-C8T, 100-C16T). Оценено влияние pH водного раствора, природы сорбента и строения метилксантинов на их распределение. Установлены взаимосвязи между коэффициентами распределения и гидрофобностью сорбатов. Разработаны методики

сорбционного концентрирования метилксантинов на сверхсшитом полистироле и их последующего определения в элюате методом ВЭЖХ; методики применены для определения теобромина, теофиллина и кофеина в моче и кофеина в модельном растворе на основе речной воды.

**В Казанском национальном исследовательском технологическом университете** спектрофотометрическим, атомно-эмиссионным спектральным и хроматографическими методами разработаны методики определения 28 элементов, пестицидов, токсичных аминосоединений и антиоксидантов в воздухе, слюне, моче, волосах и в вине. С привлечением методов одномерного и многомерного статистического анализа установлена зависимость антиоксидантной емкости и концентрации пестицидов в оценке качества окружающей среды и вин.

**В ГЕОХИ РАН** разработаны новые подходы к определению полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в разбавленных растворах и на поверхности трековых мембран сорбционно-люминесцентным методом. В качестве аналитического сигнала предложено использовать интенсивность свечения новых концентрирующих систем на основе наночастиц серебра в различных поверхностно-активных веществах (ПАВ). Наблюдаемое свечение возникает в результате переноса на них электронной энергии фотовозбужденных ПАУ. Исследование процессов преобразования энергии электронного возбуждения в системах: ПАУ – наночастицы серебра в ПАВ позволило выяснить роль среды и разработать способы управления их структурообразованием. Предполагается, что новые концентрирующие системы позволят повысить селективность определения ПАУ в смеси методом синхронной спектрофлуориметрии и комнатно-температурной флуоресценции.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Метрология и стандартизация анализа; разработка стандартных образцов состава

**Метрология.** Во **ВНИИМ им. Д.И.Менделеева** разработана концепция метрологического обеспечения испытаний углеводородной газовой продукции (природный газ, нефтяной (попутный) газ, отбензиненный сухой газ, газ из газоконденсатных месторождений и газ, вырабатываемый газо- и нефтеперерабатывающими организациями):

- обобщен отечественный опыт и дан анализ недостатков существующей национальной системы метрологического обеспечения испытаний углеводородной газовой продукции с учетом международного опыта в данной области, тенденций развития методов и метрологического обеспечения испытаний аналогичной продукции в развитых странах и выявленных текущих и перспективных потребностей национального социально-экономического комплекса с учетом ряда нерешенных актуальных измерительных проблем в этой области;
- проведен анализ нормативных документов и экспериментальных материалов, демонстрирующий недоработанность (несогласованность) нормативной базы углеводородной продукции газовой отрасли: отсутствуют единые требования к ее качеству, недостаточна точность определений компонентного состава испытываемых проб.
- обоснована необходимость введения в основные стандарты на качество углеводородных газов нормативных требований на допустимое содержание в них паров метанола — ингибитора гидратов, а также на содержание гликолей;
- разработана процедура аттестации методики измерений, предназначенной для контроля качества углеводородной газовой продукции с использованием стандартизированной методики, включающая экспериментальные и расчетные этапы с оценкой доверительных границ погрешности аттестуемых методик;

- представлены вероятностные показатели качества измерительного контроля. Показано, что снижение СКО случайной погрешности измерений является эффективным способом повышения их достоверности. Проведен анализ статистических ошибок поверки средств измерений, применяемых при контроле качества транспортируемой углеводородной продукции;
- рассмотрены вопросы компьютеризации испытательных лабораторий при построении систем обеспечения качества испытаний углеводородной газовой отрасли, а также компьютерные программы, предназначенные для решения общелабораторных задач в таких испытательных лабораториях.

Создан метрологический комплекс для определения параметров нано, субмикронных и микронных частиц в газовых технологических и аэродисперсных средах в диапазоне размеров частиц от 30 нм до 2000 нм. Метрологический комплекс предназначен для испытаний, поверки и калибровки анализаторов и генераторов аэрозольных частиц в диапазоне счетных концентраций с относительной расширенной неопределенностью не более 20 % ( $k=2$ ).

**Стандартные образцы состава. В ИХВВ РАН** выполнен анализ межлабораторных расхождений при аттестации состава твердых высокочистых веществ, как потенциальных прекурсоров наноматериалов, имеющих суммарную чистоту более 99,9 % масс., на новых объектах. Возросшая при этом статистика измерений позволила выделить две области в зависимости расхождений от концентрации определяемых примесей в области  $(10^{-5} - 10^{-1})$  %. Она описывается линейной регрессией  $y = 0,028 \lg C + 0,118$  ( $R^2 = 0,63$ ), а в области  $(10^{-7} - 10^{-5})$  % зависимость становится значительно, на порядок, сильнее, -  $y = 0,202 \lg C + 0,225$  ( $R^2 = 0,98$ ). Наиболее вероятной причиной этого является корректность постановки холостого опыта в области  $< 10^{-5}$  %. Методами ИМС, ЛМС, ИСП МС, АЭС, ХАЭС и ИСП АЭС аттестован состав 4-х образцов - (Hf, In, Bi, Te). Число определявшихся примесей превысило 70. Диапазон аттестованных содержаний составил  $3 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-3}$

% масс. В результате выполнения проекта уровень межлабораторных расхождений был снижен в 1.33 раза по сравнению с 2011 г.

**В МИТХТ им. М.В. Ломоносова** разработана методика спектрофотометрического определения однородности висмутатноборатных стекол по результатам локального определения содержания германия в составе стекловидных СО состава. Установлено, что минимальные значения параметра однородности в стеклах, содержащих 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ , (30-X)%  $\text{B}_2\text{O}_3$  соответствуют 12% (масс.) содержанию  $\text{GeO}_2$ . Разработана методика определения однородности висмутатноборатных стекол, используемых в качестве СО образцов состава, по результатам измерений их микротвердости и оценены метрологические параметры, характеризующие методику измерения микротвердости стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ , X%  $\text{GeO}_2$ , (27-X)%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Относительная погрешность измерения микротвердости исследуемых стекол не превышает 0,04.

**В ИГХ СО РАН** обобщены данные результатов определения макро- и микроэлементов в стандартных образцах состава (СО) горных пород ССЛ-1 (метаморфический сланец), СГ-3 (щелочной агпаитовый гранит), СИ-2 (доломитизированный известняк) и СИ-3 (полевошпатсодержащий доломит) методами рентгенофлуоресцентного анализа, дугового атомно-эмиссионного анализа (методики, использующие способы испарения вещества из канала электрода и вдувания-просьпки), масс-спектрометрии с ИСП, атомно-абсорбционного анализа, пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии, титриметрии и спектрофотометрии за последние 5-10 лет. Используемые в исследовании приёмы статистической обработки данных подтвердили стабильность материалов ГСО, что позволило продлить срок годности образцов до 2029 года.

Выполнены исследования по распределению микроэлементов в ГСО мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 и оценке стабильности материала при использовании методики рентгенофлуоресцентного анализа

(РФА). Рекомендованы условия пробоподготовки тканей рыб для РФА, изучено влияние совокупности инструментальных процедур и массы аналитической навески на интенсивность спектральных линий и точность результатов. Установлена необходимость индивидуальной оценки погрешности от неоднородности распределения в материале СО каждого аттестуемого элемента. Показано, что по данным РФА можно выявить элементы-индикаторы техногенного прессинга на водные экосистемы.

**ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.** Разработаны 10 новых типов ГСО гранулометрического состава на основе сферических частиц монодисперсного полистирольного латекса. СО предназначены для контроля метрологических характеристик анализаторов размеров частиц и счетчиков частиц. Нормируемые метрологические характеристики стандартных образцов: средние диаметры частиц от 0,3 до 14 мкм; расширенная неопределенность аттестованных значений 5 % при коэффициенте охвата  $k=2$ . Распределение частиц по размерам — нормальное.

Разработаны национальные стандарты, проходящие в настоящее время процедуры согласования: государственная поверочная схема для средств измерений, используемых при определении компонентного состава жидкого топлива; методика поверки измерителей радиоизотопных и пьезобалансных массовой концентрации пыли в воздухе рабочей зоны.; методика поверки анализаторов паров этанола; многофункциональных информационно-измерительные системы безопасности в угольных шахтах. Методика поверки первичных измерительных преобразователей содержания пыли и газовых компонентов в атмосфере угольных шахт; методика поверки анализаторов серы в нефти и нефтепродуктах; методика поверки газоанализаторов и сигнализаторов горючих газов и паров горючих жидкостей в воздухе рабочей зоны; методика поверки газоанализаторов контроля содержания вредных веществ в выбросах автомобильной техники; методика поверки анализаторов гематологических (изделия медицинские диагностические *in vitro*, предназначенные для

измерений величин в биологических пробах); методика аттестации испытательного оборудования для определения времени защитного действия противогазовых фильтров средств индивидуальной защиты органов дыхания.

В рамках выполнения ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 гг.» завершены работы по выполнению двух государственных контрактов: 1. Разработка методик определения химического состава и стандартных образцов эндоэдрических металлофуллеренов типа  $\text{Me}@C_{82}$  на основе Gd для медицинских применений в ЯМР-томографии и 2. Метрологическое обеспечение производства фуллереносодержащей парфюмерно-косметической продукции. В результате выполнения работ по первому контракту разработаны, аттестованы и внесены в Информационный фонд по обеспечению единства измерений методики определения химического состава растворов эндофуллеренов (металлофуллерены –  $\text{Gd}@C_{82}$ ) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии и определения гадолия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Разработаны и внесены в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов два типа СО состава раствора металлофуллеренов  $\text{Gd}@C_{82}$  в о-ксилоле. Получена опытная партия СО состава раствора металлофуллеренов  $\text{Gd}@C_{82}$ , и установлены их метрологические характеристики. Разработана, аттестована и внесена в Информационный фонд по обеспечению единства измерений методика определения массовой доли фуллерена  $C_{60}$  в растворах на основе касторового масла методом спектрофотометрии. Проведена апробация методики для определения массовой доли фуллерена  $C_{60}$  в матрицах, в качестве которых использовались промышленно выпускаемые косметические средства. Разработан и внесен в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов СО состава раствора фуллерена  $C_{60}$  в касторовом масле. Получена опытная партия СО состава раствора фуллерена  $C_{60}$  в касторовом масле с массовой долей фуллерена 0,2 мг/г.

В 2010 г. утверждено 106 новых типов Эталонных материалов ВНИИМ - стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов. 106 типов эталонных материалов прошли испытания в целях утверждения типа. Наиболее востребованные из них: СО состава раствора фуллерена C<sub>60</sub> в касторовом масле, предназначенный для градуировки средств измерений содержания фуллерена C<sub>60</sub> в образцах растворов фуллерена C<sub>60</sub> в растительных маслах, применяемых в производстве парфюмерно-косметической продукции; СО состава металлофуллеренов Gd@C<sub>82</sub> в о-ксилоле (два типа), предназначенные для градуировки средств измерений содержания металлофуллерена Gd@C<sub>82</sub> в образцах металлофуллеренов на основе Gd,; СО состава ДНК сои (комплект ГМ-СОЯ-ВНИИМ), предназначенный для калибровки и поверки биоанализаторов, реализующих метод полимеразной цепной реакции в реальном времени; СО состава искусственной мочи, предназначенный для калибровки и поверки биохимических анализаторов, а также контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа.

### **Хемометрика. Математизация химического анализа.**

Согласно отчетным материалам, полученным НСАХ, а также комиссией по применению хемометрики в анализе, исследования в рассматриваемой области в России ведут не менее 11 групп исследователей из разных городов (табл.1).



Таблица 1. **Направления исследований в области применения математических методов в химическом анализе (по присланным отчетам)**

<b>Организация, Город</b>	<b>Лидеры</b>	<b>Метод анализа</b>	<b>Объекты анализа</b>	<b>Область исследований в 2011г</b>
ИХФ РАН, Москва	А.Л. Померанцев, О.Е. Родионова	ИК- спектроскопия	Фармацевтически е препараты.	Аналитический контроль технологических процессов с применением хеометрических алгоритмов
Омский ГУ. Омск	В.И. Вершинин И.В. Власова, Т.В. Антонова	Спектрофотометрия	Модельные смеси органических веществ. Питьевая вода.	Применение разных хеометрических алгоритмов в спектрофотометрическ ом анализе аддитивных и неаддитивных смесей органических соединений, не имеющих

				НОМИНАЛЬНОГО СОСТАВА.
ИГХ СО РАН Иркутск	И.Е. Васильева	АЭС	Объекты окружающей среды: донные отложения	Физическое моделирование и обработка спектральной информации с применением многомерных градуировок
Advanced Chemistry Development Москва	М.Е. Эляшберг	ЯМР-спектрометрия	Индивидуальные органические соединения	Компьютерные методы установления структуры органических соединений, экспертные системы.
Алтайский ГУ. Барнаул	С.В. Кучерявский	ИК-спектроскопия	Пищевые продукты, бытовые отходы.	Создание алгоритмов многомерного анализа гиперспектральных изображений. Разработка

				спектроскопических способов оценки качества пищевых продуктов.
“Амперсенд” Москва	Ю.Д. Каламбет	Хроматография	Не указаны	Фильтрация шумов в хроматографическом анализе
Институт государственной противопожарной службы МЧС, Воронеж	А.В. Калач	Методы «электронного носа» и «электронного глаза»	Модельные растворы, газовые смеси, газы и пары, выделяющиеся из строительных материалов	Оценка токсичности газов и паров с применением мультисенсорных газоанализаторов и искусственных нейронных сетей. Разработка прототипа «электронного глаза».
Саратовский ГУ, Саратов	С.П.Муштакова, Ю.Б. Монахова	Спектроскопические методы, ЯМР-спектрометрия	Металлы, сплавы. Объекты окружающей среды. Пищевые продукты и	Алгоритмы автомобильного разделения сигналов как средство изучения равновесий в растворе.

			корма.	Анализ многокомпонентных систем с использованием метода независимых компонент. Метод главных компонент как способ дискриминации ЯМР 1H спектров в решении классификационных задач и при определении примесей.
ВГУИТ (ранее ВГТА), Воронеж	Т.А.Кучменко, А.А.Шуба	Метод «электронного носа»	Пищевые продукты, биообъекты	Хемометрические алгоритмы классификации объектов по составу газовой фазы.
Казанский национальный исследовательский	М.И.Евгеньев	ГЖХ, ВЭЖХ, ХМС, АЭС, спектрофотометрия	Биообъекты, воздух, пищевые продукты	Методами многомерного статистического

технологический университет				анализа получены оценки качества объектов окружающей среды и вин (антиоксидантная емкость, концентрации пестицидов).
Казанский ФУ	Г.А. Евтюгин	Потенциометрия	Не указаны	С помощью лепестковых диаграмм количественно охарактеризовано изменение селективности твердоконтактных сенсоров с различных поверхностным слоем в зависимости от природы металла.

Условные обозначения: ГЖХ – газожидкостная хроматографии. ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ХМС – хромато-масс-спектрометрия, АЭС – атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Далее приведены отредактированные и несколько сокращенные отчеты исследовательских групп, перечисленных в табл.1.

**ИХФ РАН** разработан оригинальный in-line метод предсказания кинетики выхода активного вещества в зависимости от толщины покрытия микросфер на основе спектральных измерений в ближней инфракрасной области (БИК-спектроскопия). Показано, что автокаталитическая модель хорошо описывает кинетику выхода активного вещества. Метод полезен для оценки качества лекарственных микросфер в процессе их производства.

**В ИГХ СО РАН** приёмы физического моделирования вещества и обработки спектральной информации с применением многомерных градуировок использованы для прямого с дуговым разрядом атомно-эмиссионного анализа железо-марганцевых конкреций Атлантического океана и донных осадков оз. Котокель с содержанием сапропелей 10-80 мас. %. Определены 20-37 макро- и микроэлементов в интервалах содержаний от 0,00005 до 60 мас. % (sr 0,3-0,1). Правильность результатов подтверждена сравнением с результатами ИСП-МС, РФА и анализом стандартных образцов.

**Фирмой Advanced Chemistry Development** издана обобщающая монография М.Е. Эляшберга и соавторов, посвященная экспертным системам, созданным для выяснения структуры молекул органических соединений (с применением расчетных методов и спектральных данных).

**В Алтайском ГУ** продолжены работы над созданием быстрых алгоритмов многомерного анализа гиперспектральных изображений большого размера. Разработан соответствующий способ классификации бытовых и промышленных отходов. Разработаны методики оценки качества фруктов в период созревания с помощью БИК-спектроскопии.

**ЗАО “Амперсенд”.** В хроматографическом анализе применена новая технология фильтрации шумов. Наиболее важными из этих технологий являются: 1. Фильтрация шумов, минимизирующая доверительный интервал в каждой точке отфильтрованного массива данных. 2. Метрологически корректная реализация метода внутреннего стандарта 3. Использование для факторного и спектрального анализа пространства, полученного

путем нормирования сигнала детектора на ошибку измерения. 4. Идентификация основного вещества хроматографического пика, основанная на анализе величины угловой производной 5. Разложение пиков, включая экспоненциально-модифицированную гауссиану и восстановление формы зашкаленных пиков. 6. Разделение перекрывающихся хроматографических пиков с помощью факторного анализа.

#### Основные публикации

1. Y. Kalambet, Y.Kozmin, K. Mikhailova, I. Nagaev and P. Tikhonov. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function (pages 352–356) . Article first published online: 21 FEB 2011 | DOI: 10.1002/cem.1343.
2. Patent publication WO 2011/106527

Ссылки на другие результаты этой группы приведены на сайтах  
<http://www.multichrom.ru/OurPubl.aspx>;  
<http://www.multichrom.ru/Docs/kmvs-nel.pdf>;  
<http://www.multichrom.ru/Docs/met-vn-st.pdf>;  
<http://www.anchem.ru/forum/read.asp?id=9181&recordnum=80> и  
<http://www.multichrom.ru/Docs/kak-poluchit-spektr.pdf>.

**В Воронежском институте Государственной противопожарной службы МЧС России** создан рабочий макет мультисенсорного газоанализатора для оценки уровня токсичности газов и паров, выделяющихся при эксплуатации строительных отделочных материалов. В основу работы системы положена методология искусственных нейронных сетей. Проведена оценка эффективности функционирования разработанной системы вероятностным методом. Для удобства работы газоанализатора создан оригинальный программный продукт в среде программирования Delphi.

Метод главных компонент использован для интерпретации результатов определения аспарагиновой кислоты, аланина, глицина, лизина, треонина, серина в растворах по методу «электронного глаза» (*совместно с кафедрой физики и химии Воронежского архитектурно-строительного университета*). В основе функционирования прототипа положен принцип

цифровой регистрации объемных эффектов (набухания, контракции) нескольких гранул из ионогенных и неионогенных полимеров. В работе использованы системы, содержащие до 12 гранул различных полимеров.

**На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ** предложен метод многокомпонентного спектроскопического анализа катионов металлов в сложных объектах. Анализ основан на декомпозиции спектров смесей комплексов металлов в УФ и видимой областях спектра с применением автомодельного разделения кривых (алгоритм MILCA). Разработанный подход использован для анализа модельных смесей металлов, а также ряда реальных объектов (поливитаминные препараты, латуни и платиновые концентраты). Хемометрические алгоритмы автомодельного разделения кривых (алгоритмы MILCA, SIMPLISMA, MCR-ALS) применены для спектроскопического изучения равновесий в растворе. Предложенный подход проиллюстрирован на серии примеров, среди которых количественное описание кислотно-основного равновесия реагентов дифениламинового (ДФА) ряда, таутомерного (кето-енольного) равновесия сложных органических молекул и реакций комплексообразования. Хемометрический метод главных компонент (МГК) применен для дискриминации ЯМР  $^1\text{H}$  спектров молока. График счетов, построенный в трехмерной системе координат, позволяет легко различить наличие 5 групп: коровье молоко, молоко без лактозы, заменители молока на сое, рисе и овсе. Метод SIMCA использован для предсказания классовой принадлежности новых (не включенных в модель) образцов со 100% вероятностью. Проекция на латентные структуры применены для определения важных пищевых параметров молока (жирность, концентрацию углеводов, балластных веществ и др.). Другим примером использования ЯМР спектроскопии являются: определение ботанической принадлежности кедровых орехов с использованием МГК, что позволило выявить орехи, не пригодные для использования в пищу. Спектроскопические методы (электронная спектроскопия, ЯМР) применены для определения концентрации полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и диэтилфталата (ДЭФ) в суррогатах алкоголя. Рассмотрены способы математической обработки сигналов для проведения «слепого»

хеометрического анализа многокомпонентных систем при использовании метода независимых компонент.

**В Воронежском ГУИТ (ВГТА)** методы главных компонент, многомерной регрессии и регрессии на главные компоненты использованы в анализе и классификации объектов по составу газовой фазы и по присутствию аминов, кислот, аммиака. Данный подход апробирован для анализа реальных объектов (молоко, зараженный биоматериал).

**В Казанском национальном исследовательском технологическом университете** методы одномерного и многомерного статистического анализа использованы для характеристики объектов окружающей среды и продуктов питания (вина). Исследованы антиоксидантная емкость и концентрация пестицидов. Используются методы ГЖХ, ВЭЖХ, ХМС, АЭС и другие.

**На кафедре АХ Казанского ФУ** предложены новые способы направленного изменения селективности твердоконтактных сенсоров на основе полианилина и тиакаликсареновых ионофоров в отношении широкого круга катионов металлов и анионов неорганических кислот путем включения в состав поверхностного слоя дополнительных медиаторов электронного переноса, наночастиц серебра и комбинации нескольких ионофоров. С помощью лепестковых диаграмм количественно охарактеризовано изменение селективности сенсоров с различным поверхностным слоем в зависимости от природы металла. Разработаны сенсоры для определения  $1 \times 10^{-1}$  –  $1 \times 10^{-5}$  М хлорид-, иодид- и бромид-ионов, в том числе, при их совместном присутствии в интервале концентраций  $10^{-2}$  –  $10^{-4}$  М.

**xxx**

Сопоставление материалов 2011 г. и отчетов НСАХ за прошлые годы подтверждает географическую и тематическую устойчивость исследований в области применения математических (в том числе хеометрических) методов в анализе. Новые результаты преимущественно получены давно сформировавшимися коллективами исследователей, лидеры

которых входят в состав соответствующей комиссии НСАХ РАН. В 2011 г. заметно выросли уровень и продуктивность исследований воронежских, омских и особенно саратовских специалистов. Впервые в отчете представлены «математизированные» работы казанских аналитиков. К сожалению, в комиссию по применению хемометрики не представили свои отчеты специалисты из Санкт-Петербурга и Томска, довольно мало информации из Москвы.

Судя по представленным отчетам, в работах 2011 года российские аналитики применяют примерно те же расчетные алгоритмы (метод главных компонент, метод проекции на латентные структуры, методы автоматической декомпозиции спектров), что и в прошлые годы. О разработке принципиально новых алгоритмов не сообщается. Несколько шире стал перечень инструментальных аналитических методов, используемых в сочетании с хемометрическими алгоритмами, в частности, усилилось использование математических методов в хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Лучшие исследования российских аналитиков, связанные с математикой и хемометрикой, выполняются сегодня на том же уровне, что и лучшие зарубежные работы. Об этом говорит и активное развитие международных связей. Нередко исследовательские группы включают как российских, так и зарубежных специалистов, они совместно выполняют одни и те же проекты. Примером являются группы А.А. Померанцева, М.Е. Эляшберга, С.П. Муштаковой. Большое значение для укрепления и расширения этих связей имели появившиеся в 2011 г. обобщающие публикации ведущих российских ученых - монография М.Е. Эляшберга, обзор В.И. Вершинина, учебное пособие А.А. Померанцева, цикл статей С.П. Муштаковой.

Тем не менее приходится признавать, что объем отечественных исследований на стыке математики и аналитической химии остается явно недостаточным, число исследований в этой области растет слишком медленно. Кроме того, немало исследований в этой области остается вне поля зрения НСАХ РАН. Примером могут быть математизированные работы российских исследователей в области масс-спектрометрии или рентгеноспектрального анализа. В этой связи большое значение

может иметь конференция по математическим методам в аналитической химии, намеченная на 2013 год.

## НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА

### *Всероссийские конференции в 2011 г.*

**26 – 29 апреля 2011 г., Москва, МВЦ «Крокус-Экспо»: 9-я Международная выставка «АналитикаЭкспо».** Комиссиями по хемометрике и по анализу медицинских объектов организованы и проведены семинары **«Хемометрические подходы к химическому анализу и контролю производства»** и **«Химический анализ медицинских объектов»**).

**30 мая – 2 июня 2011 г.,** Нижний Новгород: XIV Всероссийская конференция и VI Школа молодых ученых **«Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение».** Организаторы: РАН, Секция наук о материалах ОХНМ РАН, Научный совет РАН по химии высокочистых веществ, Научный совет РАН по аналитической химии, ИХВВ им. Г.Г. Девятовых РАН, Научный центр волоконной оптики РАН, Нижегородский ГУ им. Н.И.Лобачевского. (249 докладов, из них 112 устных и 137 стендовых).

**26 июня – 01 июля 2011 г.,** Архангельск: VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды **«ЭКОАНАЛИТИКА-2011»** и Школа молодых ученых, посвященные 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова. Организаторы: НСАХ РАН, ЭАА «ЭКОАНАЛИТИКА»; ИОНХ РАН РАН, ИЭПС УРО РАН. В рамках конференции **28 июня** прошла **35-я Годи́чная сессия НСАХ РАН.**

**25 – 30 сентября 2011 г.,** Волгоград: **XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии,** в рамках которого работала **Секция по аналитической химии «Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических исследований и анализа»**

**5 – 10 сентября 2011 г.,** Москва (пос. Московский): 4-я Всероссийская конференция с международным участием **«Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы».** Организатор – Всероссийское масс-спектрометрическое общество (Комиссия по масс-спектрометрии НСАХ РАН)

**2 – 7 октября 2011 г., Краснодар,** пос. Агой Туапсинского р-на: III Всероссийский симпозиум **«Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»** с международным участием и **Всероссийская научная школа по аналитической химии.** Организаторы: НСАХ РАН, Межведомственный Научный совет по радиохимии РАН и Минатома РФ, ГЕОХИ РАН РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ, 280 участников.

**19 – 23 сентября 2011 г., Новосибирск: VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу.** Организаторы: СО РАН, НСАХ РАН, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 190 участников

**17 – 21 октября 2011 г., Воронеж:** XIII Международная конференция **«Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ - 2011».** Организаторы: РАН, Научный совет по физической химии, Научный совет по аналитической химии, Воронежский государственный университет, 214 участников.

**14 – 15 ноября 2011 г., Москва, ИНХС РАН:** IX Международная масс-спектрометрическая конференция по нефтехимии, экологии и пищевой химии **«ПЕТРОМАСС-2011».**

### **Отчеты о конференциях**

#### **35-я Годичная сессия НСАХ РАН**

28 июня 2011 г. в рамках Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (27 июня – 01 июля 2011 г., Архангельск) прошла очередная 35-я Годичная сессия совета, начавшаяся вступительным словом председателя совета академика Ю.А. Золотова (публикуется отдельно).

Отчет о научных достижениях российских аналитиков на основе отчета совета за 2010 г. сделал член бюро д.х.н., профессор Л.Н. Москвин. Он отметил смещение акцентов от поисковых общеметодических исследований к решению прикладных проблем химического анализа: «От удовлетворения любопытства, лежащего в основе фундаментальной науки, мы перешли к удовлетворению

материальных потребностей, как собственных, так и общества в целом. Хочется надеяться, что это временная тенденция и любопытство победит». Полный текст доклада см. на сайте [www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org). В сообщении, посвященном научно-организационной работе совета, сделанном к.х.н. И.Н. Киселевой, был представлен, в частности, план мероприятий совета на 2012 и 2013 гг. На 2012 г. комиссиями и отделениями совета заявлены 8-й Зимний симпозиум по хемометрике (Москва, 27 февраля – 2 марта), семинар по хроматографии на 10-ой Международной выставке «АналитикаЭкспо'2012» (Москва, Сокольники, 10 – 13 апреля), конференции: «Методы анализа и контроля качества воды» (Москва, КрокусЭкспо, 6 июня, в рамках конгресса «Экватек»), Электрохимические методы анализа (Уфа, конец мая), «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, конец июня – начало июля), Конференция по аналитической спектроскопии (Туапсе, 23 – 29 сентября), «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, октябрь). В 2013 г. совет планирует провести 2-ой Съезд аналитиков России с двумя пост-симпозиумами – по преподаванию аналитической химии и применению хемометрики в аналитических исследованиях (Москва, апрель), XX Международную Черняевскую конференцию по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, июнь-июль), 2-ю Всероссийскую конференцию по аналитической хроматографии (Туапсе, сентябрь).

Была проведена процедура награждения лауреатов молодежных премий совета за 2010 г. к.х.н. М.А. Статкуса (кафедра аналитической химии химфака Московского государственного университета) и к.х.н. С.Н. Яшкина (кафедра аналитической и физической химии Самарского государственного технического университета). В докладах «Разработка высокочувствительных методов химического анализа с использованием новых приемов сорбционного концентрирования веществ» (М.А. Статкус) и «Исследование сорбции каркасных соединений в условиях газовой и жидкостной хроматографии» (С.Н. Яшкин) лауреаты познакомили присутствующих со своими работами, заслужившими премии.

Большой отклик вызвал доклад академика Ю.А. Золотова «Где публиковать научные работы» (с основными тезисами доклада можно познакомиться в ЖАХ, 2011, № 7). В докладе «О терминологии аналитической химии» д.х.н. В.П. Колотов рассказал о разработке многоязычного тезауруса ключевых терминов по общим вопросам аналитической химии, в котором терминология из разных официальных источников (их около десяти) интегрирована в базе данных SQL на семантической основе. Тезаурус опубликован на сайте <http://www.wssanalytchem.org/ontology> для ознакомления и обсуждения. О новом этапе преподавания аналитической химии в вузах России и новых учебниках по аналитической химии, переводных и написанных российскими авторами, вышедших в последние годы, рассказала председатель Комиссии по преподаванию д.х.н., профессор Т.Н. Шеховцова. Д.х.н., профессор Ю.Г. Власов поделился своими впечатлениями о посещении Питтсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии “Pittcon2011”, состоявшейся в Атланте (США) в марте 2011 г.

В заключение члены совета одобрили деятельность НСАХ в 2010 г., отметив широкую тематику исследований и высокий уровень проводимых мероприятий.

И.Н. Киселева

***Вступительное слово председателя Научного совета  
РАН по аналитической химии академика Ю.А. Золотова на  
годовой сессии совета***

(Архангельск, 28 июня 2011 г.)

Основная задача этой сессии совета – подведение итогов 2010 года и рассмотрение планов на будущее.

Несколько слов о научном совете. Общественная организация аналитиков была создана в 1940 году под названием Комиссия по аналитической химии АН СССР. С 1970 года комиссия называется научным советом, но это один и тот же орган. Не совсем общественный, совет – не общество, председатель совета назначается Академией наук, состав научного совета также утверждается в академии (как и структура совета).

Я не случайно назвал даты. В прошлом году совету исполнилось 70 лет и 40 лет его нынешнему названию. За семьдесят лет советом руководили только четыре председателя – академики Курнаков, Виноградов, Алимарин и Золотов, а фактически три, поскольку назначенный в 1940 г. председателем Николай Семенович Курнаков в 1941-м скончался.

Совет активно работает по многим направлениям. Среди них созыв конференций, организация семинаров, издательские дела, согласование терминологии, информационное обеспечение, вопросы преподавания аналитической химии и метрологии, участие в организации выставок, международные связи, пропаганда аналитической химии и отстаивание ее интересов во властных структурах. Совет завоевал авторитет и во многом служит примером для других научных советов Российской академии наук.

Очень существенная сторона деятельности совета – выявление перспективных направлений развития аналитической химии и привлечение к ним внимания. Это делается по разным каналам, в том числе через конференции и разного рода издания. В научном совете приблизительно 200 членов и вдвое-втрое больше членов отделений, комиссий и рабочих групп совета.

Общее положение аналитической химии в России за 2010 год принципиально не изменилось. В Российской академии наук (РАН) постепенно увеличивается число аспирантов и вообще молодых, но это увеличение невелико. У аналитиков-исследователей есть возможность участвовать в разного рода государственных и международных программах, которых довольно много, в других конкурсах, но процент выигрышей хотелось бы иметь более высоким. Нерасчетливая политика власти по отношению к РАН, несомненно, нанесет большой ущерб государству, да наносит его и в настоящее время. Социально-экономическое развитие страны, основанное на использовании достижений науки, на инновациях, о которых произносится много слов, должно предусматривать вложение средств сначала именно в науку, в голову естественного процесса, а не сразу в коммерциализацию, как это было с нанотехнологиями, да и с проектом «Сколково». Было бы что коммерциализировать.

Власти предпринимают в настоящее время усилия, направленные на развитие науки в высшей школе. Правда, не во всей, а в основном в федеральных и исследовательских университетах. Это можно только приветствовать, тем более что всего 10-15 лет назад власти науку в высших учебных заведениях фактически искореняли. Тогда, например, некоторые вузы закрыли существовавшие при них научно-исследовательские институты.

Выделенные вузы теперь получают значительные средства, в том числе на оборудование. В этой ситуации важно обеспечить полноценное и квалифицированное использование приобретенной аналитической техники.

Преподаванию аналитической химии мешают бесконечные реформы, цели которых часто не ясны, а методы осуществления не всегда продуманны.

В 2010 году аналитиками России выполнено немало значительных работ, они отражены в отчете совета. В ИНХС РАН предложен квазинепрерывный метод видеоденситометрической регистрации результатов тонкослойно-хроматографического разделения в процессе развития хроматограммы. Разработан макет прибора, являющегося, по-видимому, первым тонкослойным хроматографом. Предложен новый тип сэндвич-камеры со сверхмалым газовым объемом для проведения экспрессного хроматографического разделения. Эффективность хроматографического разделения возрастает, продолжительность анализа уменьшается. В ГЕОХИ РАН совместно с Институтом рентгеновской оптики создан портативный прибор, на котором опробована схема элементного анализа одной капли раствора объемом в несколько микролитров. Схема основана на испарении капли на гидрофобной поверхности в присутствии микрогранулы селективного к переходным металлам сорбента и последующем анализе твердой микрофазы с использованием поликапиллярной линзы Кумахова. В Гиредмете совместно с институтами РАН и Московским институтом стали и сплавов создан комплект стандартных образцов высокочистых веществ и неорганических наноматериалов. Образцы охарактеризованы и аттестованы по суммарной химической чистоте с помощью ряда методов анализа. Определено содержание газообразующих элементов, оценен

гранулометрический состав и изучен ряд других параметров. Стандартные образцы предназначены для поверки, калибровки, контроля правильности методов анализа неорганических нанообъектов.

Отчет о научно-организационной работе научного совета делает ученый секретарь совета. Я сделаю только несколько замечаний.

В прошлом году бюро совета утвердило рекомендации по терминологии, они опубликованы в № 11 «Журнала аналитической химии» за 2010 год. Вышло 2-е издание справочника «Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук». Можно упомянуть и интересную книгу «Химики-аналитики о себе и о своей науке». Вышло три тома из возобновленной серии книг «Проблемы аналитической химии». Перечень вышедших книг дан в отчете совета, размещенном на сайте совета.

Проведен первый Съезд аналитиков (Москва, апрель 2010 г.). Он включал солидную научную конференцию, годовичную сессию Научного совета, годовичную сессию ассоциации «Аналитика», молодежную научную конференцию, посещение выставки «АналитикаЭкспо» и интересную культурную программу (встречу с А. Городницким). Съезд привлек большое число участников и прошел очень удачно.

Члены совета получили недавно несколько наград. Можно отметить премию Правительства РФ за 2010 г. в области науки и техники за разработку и внедрение биохимических методов анализа (В.О. Попов, Б.Б. Дзантиев, Н.А. Бызова, А.В. Жердев и другие из Института биохимии им. А.Н. Баха РАН). Ломоносовскую премию первой степени 2010 года за цикл работ «Новые подходы, методы и средства в химическом анализе и контроле объектов окружающей среды» получили профессора Московского университета Ю.А. Золотов, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. Б.В. Львов удостоен награды в Польше.

К сожалению, мы потеряли нескольких наших коллег. Летом 2010 г. скончался доктор физико-математических наук Лев Николаевич Филимонов. Сотрудник Гиредмета, видный специалист в области спектроскопических методов анализа и в метрологии

химического анализа, в прошлом альпинист. В феврале 2011 г. не стало доктора химических наук Евгении Александровны Терентьевой, которая долгое время заведовала лабораторией микроанализа в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, была организатором нескольких конференций по анализу органических веществ, активно работала в научном совете и международных организациях. Существенной потерей была кончина кандидата химических наук Сусанны Ильиничны Гинзбург (май 2011 г.), в прошлом сотрудницы Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, много сделавшей для аналитической химии платиновых металлов.

2011 год – Международный год химии. Решение об этом было принято Организацией Объединенных Наций по инициативе российских химиков. Инициатива была поддержана Международным союзом теоретической и прикладной химии и ЮНЕСКО. В рамках года химии проведено и будет еще организовано немало крупных мероприятий, включая XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии в Волгограде (сентябрь 2011 г.) с секцией «Аналитическая химия: методы анализа и исследования».

### ***Достижения российских аналитиков в 2010 году***

(Доклад Л.Н. Москвина на 35-й Годичной сессии НСАХ РАН)

При подготовке обзорного доклада я хотел отказаться от традиционной схемы компоновки материалов по тем формам отчетности, по которым мы ежегодно отчитываемся перед Научным Советом РАН по аналитической химии. Я предполагал начать с наиболее ярких достижений, независимо от порядка их упоминания в этих формах. Но после внимательного прочтения всех материалов я, к сожалению, не обнаружил в них откровений, с которых можно было бы начать годовой отчет Научного Совета.

Если судить по представленным отчетам за 2010 год, интерес к различным направлениям деятельности химиков-аналитиков уменьшается в следующей последовательности, приведённой на слайде 2.

Смещение акцентов от поисковых общеметодических научных исследований к решению прикладных проблем химического анализа, по-видимому, является закономерным следствием смещения жизненных ориентиров в нашей стране в целом: От удовлетворения любопытства, лежащего в основе фундаментальной науки, мы перешли к удовлетворению материальных потребностей, как собственных, так и общества в целом. Хочется надеяться, что это – временная тенденция и любопытство победит.

Смирившись с тем, что научные откровения нельзя рассматривать в качестве ежегодных событий, пришлось пойти по пути системного анализа ваших отчетов о своей деятельности, представленных коллегами-аналитиками в адрес НСАХ в 2010 году. Я сознательно подчеркиваю «ваших отчетов о своей деятельности», так как при расстановке акцентов максимально учитывалась самооценка своих работ авторами отчетов. Иногда я беру на себя смелость уточнить формулировки и отнесение работ к тому или иному разделу отчета. Чтобы исключить обиды и претензии к объективности проведенного мной анализа, вынужден отметить, что в обобщённый отчет вошли только завершённые работы. Там где говорится о начатых работах, я предпочел оставить их для отчета следующего года.

В названиях представляемых вашему вниманию слайдов не повторяется слово «достижения». Во всех случаях это подразумевается.

В соответствии с представленной на 2-м слайде последовательности приходится начать с наших достижений в области разработки методик химического анализа. В рамках этого направления приоритеты сместились от традиционных объектов окружающей среды к биологическим объектам, т.е. можно говорить о том, что и в нашей стране проявилась общемировая тенденция в выборе приоритетных объектов анализа. На первое место вышли биологические объекты.

На второе место по уделяемому вниманию закономерно вышли фармацевтические препараты.

Следующими по значимости, проявляемой в уделяемом внимании, идут пищевые продукты и корма.

Во всех рассмотренных группах методик необходимо отметить:

1. Широкий арсенал применяемых методов от классической спектрофотометрии и ставших уже привычными сенсоров различных типов до современных иммуноферментных, спектральных и хроматографических методов.

2. Широкий спектр сложности решаемых задач: от повышения экспрессности и чувствительности до решения задач разделения и определения оптических изомеров.

3. Широкий спектр аналитов с акцентом на наиболее важные в современной жизни нашего общества.

Интерес к анализу объектов окружающей среды заметно снизился, о чём свидетельствует и общее число, и направленность методических разработок в этом направлении.

Постоянно на достаточно высоком уровне сохраняется интерес к твёрдофазным объектам различной природы, начиная с минеральных и заканчивая готовой продукцией металлургической промышленности и твёрдофазного синтеза. Этот интерес дополнительно подогревается и повышенным вниманием к нанобъектам, попадающим в эту группу. Здесь наибольшее внимание уделено минеральному сырью, чистоте материалов для микроэлектроники, нанобъектам.

Как это ни странно, совсем незначительное внимание уделяется энергосырью и энергоресурсам. Здесь два варианта. Или существующее методическое обеспечение отрасли вполне достаточное или существующие в ней аналитические проблемы недостаточно хорошо известны разработчикам методик анализа.

Обзор основных достижений в области создания методик анализа уместно завершить сведениями о работах, связанных с метрологическим обеспечением химического анализа, охватывающем разработку стандартных образцов (СО) и нормативно-методических документов.

Можно констатировать, что наши ведущие метрологические Центры работают достаточно интенсивно и даже с некоторым опережением спроса на свою продукцию. Например, СО состава железомарганцевых конкреций опережают оконтуривание и закрепление за нашим государством рудных месторождений.

Начав с прикладных аспектов аналитической химии, для сохранения внутренней логики выбранной схемы изложения я должен далее остановиться на достижениях в области создания новых аналитических приборов и аксессуаров к ним.

В целом в области аналитического приборостроения отрадным является тот факт, что из перечисленных на слайдах разработок около половины – оригинальные, включая четыре варианта приборов на биохимических принципах и один спектральный прибор для атомно-эмиссионной спектроскопии растворов. Среди новых серийных приборов, выпуск которых начат в 2010 году, наиболее востребованы промышленными лабораториями рентгеновские и электрохимические приборы. Представленные материалы подтвердили, что пришло время для проведения очередной конференции «Аналитические приборы».

Переходя к фундаментальным аспектам развития аналитической химии необходимо констатировать, что здесь основные успехи достигнуты в традиционных для нашей страны областях: электрохимических методах и в области создания сенсоров. В области равновесных электрохимических методов можно сгруппировать работы по двум направлениям: создания потенциометрических сенсоров и мультисенсорных систем на их основе. Из оригинальных методических решений здесь можно отметить разработанные в Воронежском ГУ сенсоры, аналитическим сигналом которых служит доннановский потенциал, ИСЭ на основе ионных жидкостей и сенсоры для определения антибиотиков.

Исследования в области неравновесных электрохимических методов, так же преимущественно сконцентрированы в области разработки новых электродов и только частично в области новых общеметодических решений.

Успехи в области создания электрохимических сенсоров дополняются разработками сенсоров на других принципах отклика на присутствие аналитов. Здесь наряду с новыми оптосенсорами в дополнение к мультисенсорным системам на основе потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров появились мультипьезосенсорные системы, реализующие принцип «электронного носа».

По числу выполненных исследований на обособленную группу достижений претендуют биосенсоры.

Среди предложенных биосенсоров есть целый ряд оригинальных и очень эффективных решений для анализа биологических объектов, таких как пьезокварцевый ДНК-сенсор, который благодаря исключительной селективности и чувствительности обеспечивает диагностику тяжёлых аутоиммунных заболеваний на более ранних стадиях, чем это позволяют делать традиционные методы диагностики.

Тенденция поиска решений в проблеме определения биоаналитов, наметившаяся в области создания биосенсоров, проявилась и в развитии тест-методов, где также наметился крен от скрининга простейших аналитов в объектах окружающей среды к анализу сложных биологических объектов. Необходимо отметить, что работы в области тест-методов, начатые на кафедре АХ МГУ, в настоящее время подхвачены и многими научными коллективами.

В области проточных методов анализа, как и в обычном статическом варианте, основное внимание уделяется разработке методик анализа конкретных объектов с тем же креном в сторону биологических объектов и биоаналитов.

Исключением из отмеченного правила является последняя из упомянутых на приведённом слайде работ, где речь идёт не о разработке методик конкретных объектов, а о развитии единственного отечественного варианта проточных методов – циклического инъекционного анализа.

Несмотря на сравнительно небольшое число работ, выполненных в 2010 году, о заметном прогрессе можно говорить и в области микрочиповых технологий. Создание микрочипов на

алюминиевой платформе открывает большие возможности для их массового тиражирования.

Пришло время перейти к основополагающим аналитическим методам: спектральным и хроматографическим. Достижения здесь ограничены частными методическими решениями, которые могли бы пополнить первые слайды, посвящённые методикам анализа конкретных объектов. Здесь возникают сомнения в обоснованности претензий НПП «Квант».

О больших успехах можно говорить в области хроматографических методов, где наряду с разработкой методик анализа конкретных объектов, которые вошли в 1-ые слайды, есть несколько общеметодических разработок. С точки зрения аналитических возможностей к хроматографическим методам анализа непосредственно примыкает капиллярный электрофорез, в развитии методологии которого также наметились положительные тенденции.

Обзор работ в области не рассмотренных выше методов позволяет обосновать очень важный, по моему мнению, тезис о том, что работы российских аналитиков охватывают практически все важнейшие направления развития аналитической химии. В частности, во все сферы деятельности химиков-аналитиков в нашей стране всё более активно внедряются математические методы. Например, я ещё не потерял надежду обучать студентов на виртуальных аналитических приборах. Пока эту работу ещё не удалось сдвинуть с места. В представленных отчётах есть только одно упоминание о попытках решения проблемы виртуальных аналитических приборов. Пока математические методы в аналитической химии преимущественно реализуются в привычном русле хемометрики.

В плане работ по другим, пока ещё не упомянутым в докладе направлениям необходимо отметить, что приоритетное внимание к методикам анализа конкретных объектов подкреплено решением проблем пробоотбора и пробоподготовки применительно к различным методам анализа.

В свою очередь решение проблем пробоподготовки во многом основывается на достижениях в развитии методов разделения и концентрирования.

Нельзя не отметить сравнительно небольшое количество работ в столь важной сфере, как идентификация органических аналитов. Тем не менее, и здесь наметился определённый прогресс.

Завершается обзор работами в аналитической химии на стыке интересов химиков и физиков. Речь идёт о радиоаналитических методах, где решена проблема количественного фазового анализа методом Мессбауэровской спектроскопии и предложены новые методические решения в активационном анализе.

Наконец, в предыдущих разделах доклада уже не раз упоминались, как нанообъекты анализа, так и наноаналиты. Более того, существует претензия на формирование отдельной области аналитической химии – наноаналитики. Поэтому очень приятно, что усилиями кафедры АХ и ХЭ Саратовского ГУ предпринята попытка наведения в этой области какого-то порядка в терминологии.

В заключение я позволю себе высказать критические замечания в адрес авторов отчетов, представляемых в НСАХ РАН. Учтёшь эти замечания в интересах, как самих авторов, так и будущих докладчиков, которым предстоит их обобщать.

1. В представленных отчетах очень много малоинформативных сообщений о том, что коллектив начал или продолжает заниматься решением тех или иных аналитических задач. Руководители большинства отчитывающихся научных коллективов защищали докторские диссертации еще в Советское время, когда ВАК СССР требовал от них формулировок созданного или развиваемого ими научного направления. Хотелось бы, чтобы и в отчётах присутствовали подобные формулировки, как главный итог научной деятельности за отчётный период. Это существенно упростит обобщение представленных отчётов и расстановку акцентов в плане оценки результатов вашей деятельности.

2. Юрий Александрович Золотов в своих публицистических статьях и в обращениях от имени НСАХ не раз обращал внимание

на необходимость использования адекватных терминов и формулировок, но в отчётах, в частности, по-прежнему вместо слова методика используется метод. Несмотря на понятное желание повысить рейтинг выполненных исследований, хотелось бы ещё раз призвать всех к объективности самооценки своих работ, тем более что приведённый отчётный доклад свидетельствует о повышении рейтинга разработок методик анализа конкретных объектов. Подобная неадекватность терминов проявляется и в утверждениях о выполнении анализов аналитов, т.е. анализов определяемых компонентов, а не объектов, в которых они находятся.

Но в тоже время есть основания закончить обзор аналитических исследований за 2010 год на мажорной ноте. Я впервые получил возможность выехать за рубеж в начале 80-х годов и в Свободном университете Берлина много времени проводил в библиотеке, где на открытых полках были в большом объёме представлены периодические аналитические издания. Второй раз в этой же библиотеке я оказался через 10 лет в 90-е годы. Первое, на что я обратил внимание, было резко возросшее число публикаций, посвящённых анализу биологических объектов в традиционных аналитических журналах. Кроме того, на полках я увидел новые аналитические журналы, в названиях которых появилась приставка «био»: целый ряд специализированных журналов, посвящённых проблемам биоаналитической химии.

Я вспомнил эту историю, когда просматривал материалы отчётов за 2010 год. И я хочу поделиться возникшей при этом мыслью: «Не пора ли начать выпускать Российский биоаналитический журнал». Несмотря на большие возможности публикации результатов подобных исследований в англоязычных журналах, это необходимо для развития биоаналитических исследований и методического перевооружения биоаналитиков, занимающихся решением прикладных задач в нашей стране. По материалам отчётов можно выделить две основные биоаналитические школы в России, сформировавшиеся в Московском и Казанском университетах. В Московском университете помимо кафедры аналитической химии биоаналитической проблематикой занимается еще и кафедра химической энзимологии. В Казанском университете в рамках

одной кафедры аналитической химии есть целый ряд активно работающих научных групп. Но справедливости ради необходимо отметить, что эта проблематика привлекла внимание исследователей из многих других научных центров. Это кафедры и лаборатории целого ряда университетов, такие как кафедра АХ и ХЭ Саратовского ГУ, кафедра АХ Воронежского ГУ, кафедра общей химии Липецкого Технического университета и лаборатория ГХ СПбГУ. Причём этот перечень можно существенно расширить, включив в него научные коллективы многих институтов РАН. Я предлагаю обсудить это предложение на ближайшем заседании Президиума НСАХ РАН.

***XIX Менделеевский съезд по общей и  
прикладной химии (25 – 30 сентября 2011 г.,  
Волгоград)***

Секция 7. Аналитическая химия: новые методы и  
приборы для химических исследований и анализа

На секции состоялось 37 устных докладов и было представлено 138 стендовых сообщений. В устных сообщениях были отражены наиболее интенсивно развивающиеся в настоящее время области аналитической химии: спектральные, хроматографические, электрохимические, биохимические методы анализа, разделение и концентрирование, хемометрика, анализ органических соединений, анализ объектов окружающей среды.

Ю.Г. Власов с соавторами (СПбГУ) в докладе «Современные тенденции в создании и применении химических сенсоров» отразил последние достижения в этой области: снижение нижнего предела обнаружения до наноконцентраций, миниатюризация, развитие работ в области использования «электронного языка» и «электронного носа», применение новых технологий, в том числе нанотехнологий при создании сенсоров и другие достижения. Этому направлению были посвящены доклады С.С. Бабкиной (Московский государственный открытый университет) «Электрохимические ДНК-сенсоры в фармацевтическом, биохимическом и экологическом анализе», А.А. Карякина (МГУ им. М.В. Ломоносова) «Высокоэффективные биосенсоры для клинической диагностики и контроля пищевых продуктов», В.В.

Егорова с сотр. (Белорусский ГУ) «Ионоселективные электроды для фармацевтического анализа».

В.И. Вершинин в докладе «Методология спектрофотометрического анализа неразделенных смесей органических соединений» рассказал о ведущихся в Омском государственном университете исследованиях с привлечением хемометрических алгоритмов, систем компьютерной идентификации и других приемов, направленных на решение проблемы. Ю.А. Карпов (ГИРЕДМЕТ) остановился на вопросах аналитического контроля материалов металлургического производства. Он считает, что на данном этапе развития науки и техники для обеспечения аналитического контроля на всех этапах производства – от минерального сырья до получения чистых и сверхчистых металлов - необходимо создавать компактные аналитические лаборатории, оснащенные атомно-спектральными, рентгенофлуоресцентными, масс-спектральными, газоэкстракционными методами и специальным оборудованием для пробоподготовки, методическим, информационным и метрологическим обеспечением. Концепции наноаналитики был посвящен доклад С.Н. Штыкова (Саратовский ГУ). Докладчик констатировал, что научное сообщество аналитиков нуждается в согласованной классификации и описании терминов в области наноаналитики, рассмотрел классификацию разделов наноаналитики и обобщил результаты применения нанообъектов в анализе.

На секции были рассмотрены новый метод исследования поверхности на основе лазерной десорбции/ионизации с масс-спектрометрическим детектированием (А.К. Буряк с сотр., ИФЭХ им. А.Н. Фрумкина), инверсионная кулонометрия - новый электрохимический метод анализа (С.С. Ермаков, СПбГУ), многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС (В.А. Лабусов и сотр., ООО «ВМК-Оптоэлектроника»), новый метод селективного детектирования и многопараметрического определения органических соединений азота, фосфора, мышьяка и серы с использованием дрейф-спектрометрического анализатора (докладчик - К.О. Нагорнов, МИРЭА), новое в методе полимеразной цепной реакции (Тупик А.Н., Евстрапов А.А. и др., ИАиП РАН),

миниатюрные приборы на наноматериалах для экспресс-оценки состояния воздуха (Р.У. Умарханов, Т.А. Кучменко и др., Воронежская технологическая академия).

Анализ объектов был представлен докладами К.В. Григоровича с сотр.(ИМЕТ им. А.А. Байкова) «Развитие методов определения газообразующих примесей в порошках металлов и их соединений», П.С. Федотова (ГЕОХИ РАН РАН) «Фракционирование форм элементов в почвах, илах и донных отложениях», В.Д. Чмиля и сотр. (Институт гигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя Минздрава Украины) «Определение диоксинов и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов в пищевых продуктах в соответствии с нормативами Европейского сообщества» и другими докладами.

Секция прошла при активном участии слушателей и активном обсуждении стендовых сообщений.

### ***III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием***

Со 2 по 8 октября 2011 г. в пос. Агой Туапсинского района Краснодарского края проходили III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, а также Всероссийская научная школа по аналитической химии. Симпозиум и Школа были организованы Министерством образования и науки РФ, Научным советом РАН по аналитической химии, Межведомственным Научным советом по радиохимии РАН и Минатома РФ, Институтом ГЕОХИ РАН и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Московским и Кубанским государственными университетами. В работе Симпозиума и Школы участвовали 280 специалистов из более, чем 40 городов России. Были представлены 43 вуза, 19 академических, 12 отраслевых научно-исследовательских институтов и 11 других организаций.

В работе научной школы молодых ученых по аналитической химии приняли участие 127 человек и различных городов Российской Федерации, из них ученые степени кандидатов наук имеют 27 участников, 61 аспирант, 6 младших, 26 научных и 4

старших научных сотрудников, 8 инженеров, 2 доцента, 1 старший преподаватель, 5 преподавателей вузов, а также 14 студентов и магистрантов из различных вузов. В процессе организации работы школы молодых ученых были учтены пожелания будущих участников работы школы. Подавляющее большинство участников отмечали в анкетах такие темы лекций, как теория и методология разделения и концентрирования, вопросы пробоподготовки, проблемы экологического мониторинга, современные методы хроматографии, современное аналитическое оборудование. Совмещение организации работы школы с проведением Всероссийского симпозиума по разделению и концентрированию с привлечением высококвалифицированных специалистов-аналитиков позволило организовать работу школы молодых ученых по аналитической химии на высоком научном уровне. Проведенная Всероссийская научная школа была призвана способствовать информационному обмену между учеными, специалистами в области разделения и концентрирования в аналитической химии и радиохимии, повышению профессионального уровня научной молодежи, специализирующейся в области разработки новых методов химического анализа, углублению взаимодействия российских химиков-аналитиков, установлению полезных контактов и обмена опытом, знакомству молодых ученых, аспирантов и студентов с новейшими разработками в указанной области за счет привлечения ведущих отечественных и зарубежных ученых. Важным результатом данного научно-технического мероприятия является обсуждение различных форм вовлечения молодых исследователей в систему информационного обмена в данной предметной области, обобщения итогов и перспектив развития методов аналитической химии.

Свои экспозиции представили фирмы-производители и поставщики аналитического оборудования. Кроме того, в работе симпозиума участвовали специалисты из стран дальнего и ближнего зарубежья (Германии, Украины, Латвии, Узбекистана, Беларуси, Азербайджана, и Эстонии). На симпозиум приехали делегации с Дальнего Востока (Владивосток), Урала (Екатеринбурга), из Сибири (Новосибирска, Омска, Томска, Иркутска) и других регионов России.

Обсуждали широкий круг вопросов, касающихся разработки и использования методов разделения и концентрирования веществ в химическом анализе и радиохимии, в том числе по следующим направлениям: теория и методология разделения и концентрирования; подходы и методы (сорбция, экстракция, электрохимические и мембранные методы и др.); концентрирование в методах спектроскопии, хроматографии, электрофорезе и т.п.; практическое применение в аналитической химии и лабораторной радиохимии, приборы, автоматизация, компьютеризация.

Заслушано 10 пленарных и 45 секционных докладов, сделано свыше 230 стендовых сообщений. Практически все направления были представлены пленарными и устными докладами. Среди них – приветствия председателя Оргкомитета Спивакова Б.Я., председателя НСАХ РАН Ю.А.Золотова, доклады Б.Ф. Мясоедова и И.Г. Тананаева (Современные методы выделения, разделения и концентрирования в радиохимии), Д.А. Фармаковского (Современные тенденции и направления в аналитическом приборостроении для развития методов разделения и концентрирования), В.А. Даванкова (Сверхсшитый полистирол и новые процессы разделения, сорбции, концентрирования), В.Н. Майстренко и И.Е.Алехиной (Методы разделения и концентрирования в электрохимическом анализе: достижения и перспективы), Б.Я. Спивакова и В.М. Шкинева (Ультразвук в методах разделения и концентрирования), С.Н. Калмыкова и И.Г. Тананаева (Техногенные радионуклиды в подземных системах – методы концентрирования и определения физико-химических форм), Г.И. Цизина (Сорбционные методы: современное состояние и перспективы), Р.Х. Хамизова (Теория и практика сорбционного концентрирования в комбинированных схемах анализа растворов), И.В. Плетнева (Экстракция в аналитической химии: новые подходы), А.И. Сапрыкина (Предварительное концентрирование примесей отгонкой основы в анализе высокочистых веществ).

По инициативе представителей РФФИ и участников симпозиума прошел круглый стол по проблемам организации и проведения фундаментальных исследований в Российской Федерации.

Участники отмечают, что симпозиум внес вклад в развитие фундаментальных и прикладных исследований в области методов разделения и концентрирования для целей химического анализа и радиохимии, укрепление связей вузовской и академической науки, научных и отраслевых центров России, повышение уровня подготовки специалистов в области химико-аналитического контроля. При подведении итогов участники решили признать работу симпозиума успешной, а научную программу симпозиума выполненной полностью; отметить высокий уровень представленных докладов; выразить благодарность Оргкомитету, Кубанскому госуниверситету и ООО «Санаторий «Автотранспортник Росси» за организацию и проведение симпозиума; выразить глубокую признательность организациям, оказавшим финансовую поддержку симпозиуму – Министерству образования и науки РФ, Российскому фонду фундаментальных исследований, Российской академии наук, ООО «Термо Техно»; ЗАО НТЦ «БиАСеп»; ООО «МС-АНАЛИТИКА»; ООО «НПО Спектрон»; ЗАО «Аквилон»; ЗАО «ИНТЕРА»; ООО «Люмэкс-маркетинг»; «Шимадзу Европа ГмбХ»; ООО «Интераналит-регион»; Московскому представительству «Шелтек АГ»; ООО «Спектроника».

З.А. Темердашев, Г.И. Цизин

### ***VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу***

С 19 по 23 сентября 2011 г. в Новосибирске, в Академгородке состоялась VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (РСА). В работе конференции приняли участие более 190 человек, представляющих 29 городов Российской Федерации, в том числе Москву и Московскую область, Петербург, Новосибирск, Иркутск, Томск, Екатеринбург, Красноярск и др., а также зарубежные страны: Германию, Украину, Монголию, Казахстан. Личное участие приняли 120 человек (37 из них – в возрасте до 35 лет). На конференции было представлено 152 доклада, из которых 43 - в устном изложении. Тематика сообщений охватывала широкий круг вопросов - от теоретических и общеметодических аспектов РСА до применения метода в разнообразных областях науки и промышленности.

Оценивая итоги, можно отметить, что за время, прошедшее с момента предыдущей конференции (Краснодар, октябрь 2008), наметился существенный прогресс в аппаратных разработках, значительно расширился ассортимент выпускаемых приборов. Заметны успехи и отечественных приборостроителей. Этот прогресс отражает результаты научно-технических исследований, выполненных фирмами-производителями, и является, во многом, следствием происходящей в последние годы революции в создании нового поколения полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения, не требующих охлаждения жидким азотом, а также результатом практического использования поликапиллярной оптики Кумахова. На основе последней осуществляется, в частности, серийный выпуск аппаратуры для рентгенофлуоресцентного микроанализа. Конференция с удовлетворением отмечает, что существующая мощная приборная база создает предпосылки для дальнейшего расширения практического использования рентгеноспектральных методов и для новых научных исследований.

Проведение конференции оказалось возможным во многом благодаря финансовой поддержке ряда организаций и фирм: ЗАО Экситон Аналитик, ООО Токио Бозки (РУС), ООО Евротек Дженерал, ООО Аналитические Экс-Рэй Системы, ООО Термо Техно, Московское представительство Компании Oxford Instruments, ООО Брукер – Москва, ООО ОПТЭК, Системы для микроскопии и анализа, Высоковольтные системы питания, ООО СИНЕРКОН, ООО МЕЛИТЕК.

Конференция поручила руководству Комиссии по рентгеновским методам анализа в Научном совете РАН по аналитической химии обсудить вопрос об упорядочении наименования самой Комиссии, а также последующих конференций, считая, что существующие названия не вполне отражают реальное положение вещей.

Все участники отметили также очень высокий уровень организации, и особо теплую атмосферу, созданную Оргкомитетом во время проведения конференции, за что выражает благодарность Оргкомитету и дирекции Института геологии и минералогии СО РАН.

Следующую, VIII конференцию предлагается провести в 2013 (или 2014) году в Екатеринбурге, на базе Уральского отделения РАН.

Ю.Г. Лаврентьев

### **В 2011 г. работали семинары**

Московский семинар по аналитической химии (6 заседаний);

Московский семинар «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ» (Ассоциация «Аналитика», 1 заседание);

#### ***Московский семинар по аналитической химии***

В ГЕОХИ РАН в 2011 году проведено четыре семинара на базе ГЕОХИ РАН и два выездных (на базе МВЦ «Крокус Экспо, Выставка Аналитика Экспо 2011»).

На семинаре (28.02.2011) **«Пробоподготовка к элементному анализу» И.В. Кубракова** (ГЕОХИ РАН) в своем докладе представила историю развития и современное состояние направления и основные способы пробоподготовки. Основное внимание уделено развитию микроволнового разложения и его широкому внедрению в аналитическую практику. **В.К. Карандашев** (ИПТМ РАН) на примере использования многоэлементных методов ИСП-АЭС и ИСП-МС в аналитических центрах ИПТМ РАН и ВИМСа при анализе различных геологических образцов и биологических материалов показал, что лимитирующей стадией с точки зрения временных параметров и с точки зрения правильности и точности анализа является стадия пробоподготовки. Рассмотрены основные источники неконтролируемых загрязнений образцов на этой стадии, приводящие к завышению результатов по отдельным элементам, причины неполного вскрытия образцов, потери за счет улетучивания и образования нерастворимых осадков. Обсуждались достоинства и недостатки растворения образцов в открытой системе, в автоклавах и при сплавлении с различными плавнями. Использование высокообогащенных стабильных изотопов позволяет эффективно контролировать стадию растворения. В докладе **Е.Р. Мансуровой Е.Р. (ИМЕТ РАН)** представлены особенности вскрытия материалов при определении примесей (от  $10^{-n}$  и выше) в тугоплавких металлах и их соединениях методами ААС, АЭС-ИСП и

ИСП-МС. Такие материалы представляют сложные объекты как из-за трудности переведения образцов в раствор, так и из-за получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся матричных элементов: тантала, ниобия, циркония, гафния, титана, вольфрама. Представлен обзор методов и схемы вскрытия материалов (с применением закрытых систем и классических способов: кислотное, щелочное разложение, сплавление и спекание с различными плавнями), приведены способы удерживания матричных и определяемых примесных элементов в растворе (кислоты различной концентрации, комплексоны), разработанные в ИМЕТ РАН. **О.А. Тютюнник (ГЕОХИ РАН РАН)** рассмотрены новые возможности микроволновых (МВ) систем, используемые при определении макро- и микрокомпонентов в разнообразных объектах методами АЭС-ИСП и ЭТААС. Для разложения силикатных проб в МВ системе использовали борофтороводородную кислоту, которую получали непосредственно в реакционном сосуде при одновременном добавлении в реакционную систему  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{HF}$ . Одностадийное разложение позволило получить наиболее сильный реагент для разложения силикатов, удержать в растворе кремний и избежать выпадения фторидных комплексов. В несколько раз сокращена продолжительность анализа. При использовании МВ систем на всех стадиях разложения и последующей отгонке избытка кислот из тех же автоклавов пределы обнаружения микрокомпонентов снижены до инструментальных. При использовании автоклавов EasyPrep для МВ системы MARS (CEM Corp., США), позволяющих удалять из реакционной системы газообразные продукты разложения, возможно проведение разложения больших навесок (1-2 г). **А.Е. Каменщиков (ООО «ЛАБТЕСТ»)** представил автоматическую систему сплавления "Katanax" (Канада) для пробоподготовки труднорастворимых образцов.

На семинаре **«Внелабораторный химический анализ»**, состоявшемся 28.03.2011, **Ю.А. Золотов** охарактеризовал возможности и особенности использования внелабораторного анализа. Потребность во внелабораторном анализе чрезвычайно велика: объекты окружающей среды в полевых условиях; определение наличия наркотиков и взрывчатых веществ; контроль состояния автотранспорта и т.д. Показаны возможности

осуществления химического анализа без стационарной лаборатории: создание подвижных лабораторий (автомобильные, плавающие, железнодорожные, малогабаритные носимые приборы с автономным питанием; тест-системы и др.), рассмотрены методы и средства химического анализа на месте. Представлена книга «Внелабораторный химический анализ» (М. Наука. 2011) - коллективная монография, подготовленная ведущими специалистами в различных областях химического анализа и контроля под редакцией академика Ю.А.Золотова. **Е.И. Моросановой (МГУ)** представлены химические и биохимические тест-методы анализа. Изложены результаты разработки химических тест-методов на основе гетерогенных систем, дана информация о доступных тест-средствах для проведения внелабораторного анализа газов и растворов (питьевых, природных, сточных вод, технологических растворов, вытяжек из почв). Для анализа растворов выделены две группы тест-методов: на основе растворов (гомогенные) и на основе гетерогенных систем. Тест-средства первого типа – сухие композиции реагентов или их готовые растворы. Тест-средства второй группы – бумаги ткани, полимеры, силикагели и золь-гель материалы. Значительное внимание уделяется разработке средств для анализа выдыхаемого воздуха и других средств неинвазивной медицинской диагностики. **Н.К. Зайцев (РГУ нефти и газа)** рассказал о портативных аналитических приборах. Были представлены портативные электроаналитические приборы (рН-метры, кислородомеры, термодоксиметры, кондуктомеры), портативные газовые хроматографы («ЭХО-М»); газоанализаторы (термокаталитические, электрохимические, инфракрасные, фотоионизационные) Приведен широкий круг определяемых соединений.

Семинар, посвященный проблемам **исследования и анализа наноматериалов**, состоялся 22.11.2011. В докладе **А.М. Гаськова (МГУ)** были изложены особенности использования физико-химических методов исследования наноматериалов, обусловленных фундаментальными свойствами наночастиц: размером, лабильностью, значительным вкладом поверхности в состав структуры и функциональные свойства. Исследования геометрических параметров (размер, морфология частиц, толщина и рельеф тонких пленок) имеет принципиальное значение для

характеристики наноматериалов и требует применения методов с нанометровым разрешением, как латеральным, так и по глубине. Наибольшее распространение получили методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии высокого разрешения; методы оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Структурный анализ наноматериалов традиционным методом рентгеновской дифракции характеризуется уширением дифракционных максимумов и низким отношением сигнал/шум, недостаточным для статистической обработки дифракционных пиков. Использование синхротронного излучения в методах XRD, XANES, XAS позволяет провести для наноматериалов не только структурный анализ, но и получить информацию о степени окисления и локальном окружении атомов в кластере. Исследование функциональных свойств и реакционной способности наноматериалов необходимо проводить с учетом состава окружающей среды, природы растворителя, стабилизатора, состава атмосферы и т.д. Учитывая лабильность наночастиц и значительный вклад поверхности, при исследовании предпочтение отдается методам анализа *in operando* с минимальным энергетическим воздействием на объект анализа. Большое распространение получили методы колебательной спектроскопии с использованием специальных ячеек с контролем состава и температуры окружающей среды, позволяющие получить информацию о роли объема и поверхности наночастиц в формировании функциональных свойств. В докладе **В.М. Рудого (ИФХЭ РАН)** изложено общее представление о наноплазмонике, как о новой области нанооптики и нанотехнологии, которая изучает и использует явления, связанные с колебаниями электронов проводимости в металлических наночастицах (НЧ) и наноструктурах, и взаимодействия этих колебаний со светом, атомами и молекулами. Рассмотрены основные типы плазмонно-резонансных НЧ на основе золота и серебра, включая композитные структуры «диэлектрическое ядро/металлическая оболочка», а также аналитические задачи, обусловленные таким многообразием наночастиц. Задачи связаны с получением НЧ, включая оценку полноты протекания реакции на каждой стадии их синтеза и состава конечного продукта; с использованием плазмонно-резонансных НЧ в биомедицине, в частности, исследованием

динамики распределения наночастиц в тканях и органах и их вывода из организма. Аналитическая информация является принципиально важной как с точки зрения использования НЧ для диагностики и терапии различных заболеваний (определение оптимальных доз препарата и времени воздействия на пораженный орган), так и при оценке возможных рисков при контакте НЧ с живыми организмами (их токсичности). Разработаны ААС и АЭС-ИСП методики (ГЕОХИ РАН РАН) определения Au и Ag, и представлены конкретные результаты по содержанию золота и серебра на отдельных стадиях синтеза коллоидных растворов композитных наночастиц на основе золота и серебра с ядром из SiO<sub>2</sub> или FeOОН. Обсуждались результаты ААС определения золота и серебра при изучении фармакокинетики сферических композитных наночастиц SiO<sub>2</sub>/Au и SiO<sub>2</sub>/Ag и анизотропных НЧ FeOОН-ядро/Au-оболочка после внутривенного введения их коллоидных растворов мышам-опухоленосителям. Представлены АЭС-ИСП данные о формировании «инвертированных» композитных наночастиц со структурой Ag-ядро/SiO<sub>2</sub>-оболочка. Сделан вывод, что методы атомной спектроскопии перспективны при исследовании композитных «плазмонно-резонансных» НЧ и их поведения в живом организме.

**С.А. Воропаев (ГЕОХИ РАН РАН)** изложил проблемы, связанные с получением и анализом наноалмазов. Представлен синтез наноалмазов в процессе кавитации. Впервые идея получения алмазов при кавитации была высказана академиком Галимовым Э.М. (журнал Nature, 1973 г.), где обсуждалась возможность формирования природных алмазов в быстро движущемся кимберлитовом расплаве. Первые экспериментальные подтверждения этой гипотезы с помощью сильного сжатия пузырьков получены с помощью установки гидродинамической кавитации, где в качестве рабочей жидкости был выбран бензол. Сложной стадией выделения наночастиц из продуктов реакции является их очистка. Технология очистки определяется свойствами микро- и наноразмерных алмазов, составом содержащихся примесей. Основная задача процесса очистки заключается в количественном выделении чистого целевого продукта. Представлены патенты, посвященные проблемам выделения и очистки микро- и наноалмазов. Для выделения ультрадисперсной

фазы из бензола авторами разработана оригинальная методика, основанная на сочетании методов центрифугирования, жидкостной экстракции, в присутствии поверхностно-активных веществ, мембранной фильтрации и тонкой кислотной очистки полученной твердой фазы.

На семинаре (13.12.2011 г.) «**Лазерный пробоотбор для ИСП-МС (ЛА ИСП-МС)**» были представлены доклады, отражающие особенности использования этого метода в аналитической практике. В докладе **В.К. Карандашева (ИПТМ РАН) и А.Ю. Лейкина (Фирма «Интертек»)** приведены примеры использования лазерной абляции (ЛА) в сочетании с ИСП-АЭС и ИСП-МС для анализа труднорастворимых материалов: корунда и лантангаллиевых танталатов (ЛГТ). Метод подходит для прямого анализа примесного состава материалов без предварительной пробоподготовки. Пределы обнаружения ЛА-ИСП-МС и ЛА-ИСП-АЭС составляют в среднем  $10^{-2}$ - $10^{-3}\%$  для распространенных элементов,  $10^{-4}$ - $10^{-5}\%$  для РЗЭ и  $10^{-4}\%$  для платиноидов, что по большинству элементов на порядок выше пределов обнаружения при анализе с переводом пробы в раствор. Метод успешно применен для быстрого определения соотношений La/Ga в ЛГТ. ОСКО измерений составляет 3-10%. Для получения достоверных результатов необходимо использование внутреннего стандарта; калибровку следует проводить по стандартам со сходной матрицей. В работе использованы приставки лазерного пробоотбора UP266 и NWR213 (New Wave Research), ИСП АЭС iCAP6500 (Thermo Scientific) и ИСП-МС XSeries 2 (Thermo Scientific). **П.В. Тимофеев (Фирма «Sheltec AG»)** остановился на истории и развитии комбинированного метода ЛА-ИСП-МС. Современные приборы обладают быстрым сканированием (5000 а.е.м. в секунду), переходом с массы на массу (1,6 млн. а.е.м. в секунду) и регистрацией спектральной информации (до трех тыс. точек в секунду). Таких скоростей достаточно для сбора информации по элементам (изотопам) от 1 лазерного импульса или одной частицы. Отмечены достоинства и недостатки лазерной абляции. К недостаткам следует отнести необходимость применения СО того же состава и структуры, наличие фракционирования элементов в процессе лазерной абляции. Применение фемтосекундных лазерных систем для лазерной абляции (fs)LA позволяет

существенно уменьшить фракционирование. В качестве примера приведены и сопоставлены результаты определения примесей в кристаллах LiF методами ЛА ИСП-МС и ИСП-АЭС. **Н.В. Васильев (ФГУП «ИМГРЭ»)** продемонстрировал возможности использования метода ЛА ИСП-МС в минералого-ГЕОХИ РАНмических исследованиях. Для локального многоэлементного анализа реализована система ЛА ИСП-МС на основе ICP-MS Elan6100DRC с приставкой LSX-200. Приведены оптимальные условия анализа различных редкометаллических минералов: цирконов, литиевых слюд, шеелитов, колумбитов. Отмечено, что метод локального рентгено-спектрального анализа не позволяет определять литий и бериллий. Методом же ЛА ИСП-МС возможно определять не только содержание лития и бериллия, но и рубидия, цезия, ниобия, тантала, свинца. Проведен анализ литиевых слюд из пегматитов и редкометаллических месторождений; исследованы закономерности распределения РЗЭ, молибдена, ниобия, тантала в шеелитах. Проведенные ЛА ИСП-МС исследования в сочетании с методом РСМА позволяют по-новому осмыслить вопросы развития рудного процесса. В докладе **И.Р. Елизаровой (ИХТРЭМС, КНЦ РАН, Апатиты)** «Применение метода ЛА ИСП-МС для анализа оптических монокристаллов и геологических образцов» показана возможность применения метода при использовании таблетированных образцов. Проведен анализ РЗЭ в единичных акцессорных цирконах, щелочных гранитах. Показана хорошая сходимость результатов ЛА ИСП-МС определения магния в монокристаллических пластинах ниобата лития с результатами РФА. Правильность разработанных методик подтверждена анализом СО SRM NIST612 на содержание широкого круга элементов. Проведен послойный анализ монокристаллической пластины ниобата лития, насыщенной гадолинием в солевом расплаве.

На семинарах присутствовало более 700 человек.

Седых Э.М., Захарченко Е.А.

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

**Комиссией по преподаванию** подготовлена подробная анкета для выяснения ситуации с преподаванием аналитической

химии в российских университетах, которая будет разослана в конце учебного года. Начата подготовка к проведению конференции по преподаванию аналитической химии (в рамках Съезда аналитиков в 2013 г.).

***Комиссия по применению хемометрики в химическом анализе***

- провела семинар «Хемометрические подходы к химическому анализу и контролю производства» в рамках международной выставки «Аналитика – Экспо 2011» (27 апреля 2011 г., Москва, МВК «Крокус-Экспо», участвовало 70 специалистов); Программа семинара включала заказные доклады участников (В.И.Вершинин, А.Л.Померанцев, О.Е.Родионова, Ю.А.Каламбет, Б.И.Калинин, А.С.Шелпакова), неформальное обсуждение этих докладов, краткие выступления присутствующих. Расширенные тезисы докладов опубликованы (100 экз.);

- составлен обзор для ЖАХ, посвященный исследованиям российских специалистов в области применения хемометрики в химическом анализе за 1991-2010 гг. (автор - В.И.Вершинин. Материал обзора неоднократно согласовывался с членами комиссии)

- проведена подготовка к Восьмому Международному зимнему симпозиуму «Современные методы анализа многомерных данных» (WSC-8), намеченному на февраль 2012 г. (Ответственный - А.Л.Померанцев).

***Комиссия по международным делам*** в 2011 г. продолжила научно-организационную деятельность, связанную с участием российских ученых в работе международных организаций химической направленности. 23-27 мая 2011 г. Ю.А. Карпов и В.Б. Барановская провели в Москве Генеральную ассамблею Европейского сообщества по аналитической химии «Еврахим» и конференцию-семинар «Актуальные проблемы качества аналитических измерений». В программный комитет конференции входили также М.Н. Филиппов и П.С. Федотов. Члены комиссии приняли участие в Генеральной ассамблее Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), состоявшейся 27 июля – 4 августа 2011 г в Пуэрто-Рико (П.С. Федотов – в заседании

отделения «Химия и окружающая среда» и межотделенческого комитета по номенклатуре и терминологии, Т.А. Марютина – в заседании Отделения аналитической химии). Б.Я. Спиваков участвовал в заседании Отделения аналитической химии Европейской ассоциации химических и молекулярных наук, приуроченном к Европейской конференции по аналитической химии «Евроанализ -16» (11-15 сентября 2011 г., Сербия). Члены НСАХ также продолжили работу в редакционных коллегиях международных журналов (П.С. Федотов – *Separation & Purification Reviews*, А.А. Карякин – *Electroanalysis*).

### ***Комиссия по информационной поддержке совета***

Работа комиссии по информационной поддержке совета в отчетном 2011 г. была сосредоточена на трех основных направлениях:

**1.** *Развитие и постоянная поддержка интернет-портала НСАХ, обновление и пополнение актуальной текущей информацией* (новости, семинары, конкурсы и гранты, размещение информации о планируемых съездах, конференциях различного уровня, в том числе зарубежных (размещена информация по 2014 г.). Материалы конференций (тезисы докладов, программы), проводимых по плану НСАХ РАН, или при его участии после окончания мероприятия размещаются на страницах портала, на что хотелось бы обратить внимание организаторов конференций. Обновляется информация о персоналиях и о журналах, в частности приведены гиперссылки сайтов около 500 отечественных и зарубежных журналов, с указанием по каждому изданию информации, имеющейся в свободном доступе. Поддерживается раздел по выходу новых книг и многое другое.

**2.** В связи с планируемым с 2012 г. переходом на электронную форму подачи ежегодных отчетов в НСАХ *разрабатываются подходы для приема отчетов и их концептуальной (понятийной) индексации, используя возможности системы MS SharePoint Server*. Перевод отчетной кампании на электронную основу дает большие возможности для анализа полученной информации, выявления состояния и тенденций исследований по аналитической химии в России, а также заметно расширяет возможности представления результатов в различных

ракурсах (по ключевым словам, организациям, тематическим направлениям внутри организаций, новым достижениям и многое другое). Для поэтапного перехода к новой системе в отчетном году была предложена для заполнения электронная форма отчета и рубрикатор для авторской индексации тематической индексации статей отчета.

**3.** *База данных тезауруса дополнена терминами Международного словаря по метрологии, переведенными на русский язык [International Vocabulary of Metrology –Basic and General Concepts and Associated Terms. VIM. 3rd edition. Final 2007-05-18. Пер. с англ. и фр. /Всерос. Науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д.И.Менделеева, Белорус. Гос. Ин-т метрологии. Изд. 2-ое, испр. СПб: НПО "Профессионал". 2010. 84 с.].* Новое руководство отражает эволюцию науки измерения. Оно отменяет и заменяет второе издание (1993). Выпуск третьего издания был вызван потребностью охватить измерения в химии и медицинских лабораториях, а также включить те понятия, которые касаются метрологической прослеживаемости, неопределенности измерений и номинальных свойств. Следует отметить, что характерной особенностью этого словаря является то, что первичной терминологической статьей в нем является «понятие» («concept»), а не тот или иной термин. На этом же принципе был разработан и тезаурус ключевых терминов по общим вопросам аналитической химии, который позиционируется нами как основа для разработки онтологии по общим вопросам аналитической химии. Онтология аналитической химии в абстрактном виде должна представлять иерархию понятий аналитической химии и связей между ними. Главной особенностью разработанного тезауруса является то, что терминология из разных источников впервые интегрирована в нем на семантической основе. Это означает, что термины из разных источников сгруппированы по смысловому значению (понятию), опираясь на их дефиниции из официальных документов. Понятие - это некая абстракция, смысл которой (семантика) передается в виде определенных слов (терминов) и их сочетаний на конкретном языке. В базе данных каждое понятие представлено в виде уникального числового кода - неповторяющегося целого числа. Электронный тезаурус представлен в виде реляционной многотабличной базы данных, которая позволяет адекватно

передать взаимосвязи сущностей. При интегрировании русского варианта VIM (благодаря работе на русском языке) был выявлен ряд неточностей при кодировке понятий и соответствующих терминов при обработке других источников, на предыдущих этапах работы. Сложность работы по сведению терминологии в базу данных обусловлена также и тем, что часто при достаточно близких дефинициях одного и того же понятия в различных источниках, соответствующие термины сильно разнятся, что приводит к путанице и разночтениям. Все выявленные невязки такого свойства были скорректированы по всем официальным источникам терминологии (а их всего 11), загруженных в базу данных. Ввиду значительного пополнения терминологии на русском языке, для компьютерного анализа иерархии терминов в переводной терминологии VIM, русские дефиниции терминов были скопированы и представлены в нейтральных грамматических формах. Разработаны методы для стандартизации загрузки информации из первичных электронных источников в базу данных. Разработаны методы по интеграции смыслового ядра тезауруса при его компиляции из множества источников. Создано программное обеспечение для анализа загруженных данных и построения иерархической структуры для различных источников терминологии. Тезаурус терминов по общим вопросам аналитической химии и метрологии в различных аспектах опубликован на сайте НСАХ РАН: <http://www.wssanalytchem.org/ontology>. для ознакомления сообщества химиков-аналитиков и в образовательных целях.

Разработанный ресурс может быть полезным инструментом для работы Комиссии по терминологии в направлении гармонизации терминологии. На этом же сайте постоянно обновляется информация о новых рекомендациях и проектах ИЮПАК в различных областях аналитической химии, приведены ссылки на организации и документы по терминологии. Эта часть работы проводится совместно с комиссией НСАХ по терминологии.

**Комиссия по аналитическим приборам** готовила IV Всероссийскую конференцию «Аналитические приборы» (26 – 30 июня 2012 г., Санкт-Петербург).

**Рабочая группа по микрочипам.** Вышла книга «Микрофлюидные системы для химического анализа» (под ред. Золотова Ю.А., Курочкина В.Е. – М.: Физматлит, 2011. – 528 с. , подготовленная рабочей группой).

**Комиссия по издательским делам.** В 2011 г. вышли из печати книги серии «Проблемы аналитической химии» - «Химические сенсоры», редактор-составитель Ю.Г. Власов (изд. «Наука»), «Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих примесей», редактор-составитель В.С. Севастьянов (Изд. Физматлит). Готовятся к печати «Фармацевтический анализ», ред.-составители Г.К. Будников, С.Ю. Гармонов, «Капиллярный электрофорез», редактор-составитель Л.А. Карцова, «Химический анализ геологических объектов», редактор-составитель Г.Н. Аношин, «Хромато-масс-спектрометрия», редактор-составитель Е.С. Бродский.

**Комиссия по методам разделения и концентрирования** подготовила и провела совместно с кафедрой АХ Кубанского ГУ III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (2 – 7 октября 2011 г., Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на, 288 участников).

**Комиссия по хроматографии** готовила семинар «Современные методы хроматографического анализа», который пройдет на выставке «АналитикаЭкспо 2012» в Сокольниках 12 апреля 2012 г.

**Рабочая группа по ионному обмену** подготовила и провела XIII Международную конференцию «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов - ИОНИТЫ - 2011» (17 – 21 октября 2011г., Воронеж, 214 участников). Организаторами мероприятия явились Российская академия наук, Научный совет по физической химии, Научный совет по аналитической химии, Воронежский государственный университет.

#### **Комиссия по биохимическим методам анализа**

С участием Комиссии по биохимическим методам анализа 9-10 июня 2011 г. в Москве, в Президиуме РАН проведен

Международный семинар "Пути снижения контаминации микотоксинами сельскохозяйственной продукции в России и ЕС: современные исследования и практические разработки". Основная задача семинара состояла в сравнении подходов, используемых специалистами России и ЕС для борьбы с загрязнением сельскохозяйственной продукции микотоксинами и ограничения их содержания в пищевых продуктах и кормах. В семинаре приняло участие 128 специалистов, работающих в области производства, хранения и переработки сельскохозяйственной продукции, контроля безопасности пищевых продуктов и кормов и заинтересованных в решении проблем, связанных с микотоксинами. Участники семинара представляли научные и образовательные организации, государственные учреждения, производственные и коммерческие организации из России, Италии, Нидерландов, Венгрии, Турции, ЮАР, Украины, Казахстана, Беларуси, Армении.

Особенности организации контроля микотоксинов в продовольствии, кормах и сырье для разных стран были рассмотрены в выступлениях В.А. Тутельяна (НИИ питания РАМН, Москва), Х. Озера (Научно-исследовательский центр "Мармара", Институт питания, Гебзе-Коцели, Турция), В.В. Ремеле (Казахский НИИ переработки сельскохозяйственной продукции, Астана), Е.В. Бесединой (Российский зерновой союз) и М.В. Возняка (Центр по испытаниям и сертификации пищевой продукции и кормов «ИЛ Тест-Пушино»). Докладчики охарактеризовали принципы, лежащие в основе систем контроля, эффективность их применения и возникающие при этом проблемы, приоритетные задачи совершенствования национальных систем контроля микотоксинов и нормативных требований к уровням контаминации. Тема совершенствования инструментальных методов анализа микотоксинов освещалась в докладах К.И. Эллера (НИИ питания РАМН, Москва), И.С. Нестеренко (Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва), М. Паскаля (Институт исследования продуктов питания, Бари). Ряд докладов в рамках семинара был посвящен вопросам разработки новых методов иммунохимического контроля содержания микотоксинов. Так, Б.Б. Дзантиев (Институт биохимии им А.Н. Баха РАН) представил

результаты по системам иммунохроматографического анализа, В. Хааснут (Институт пищевой безопасности, Университет Вагенингена, Нидерланды) – по мультипараметрическим аналитическим системам с использованием планарных и суспензионных платформ, С.А. Еремин (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) – по методам поляризационного флуоресцентного иммуноанализа, И.Ю. Горячева (Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского) – по микроколоночным тест-методам, Н.Ф. Стародуб (Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев) – по сочетанию иммунохимических подходов с различными типами иммуносенсорных систем. Результаты исследований, проводящихся разными научными группами, свидетельствуют об общей тенденции к сокращению длительности и трудоемкости методов иммуноанализа, переходе к портативным системам, позволяющим проводить оперативное тестирование без транспортировки проб в специализированные лаборатории.

**Комиссия по электрохимическим методам анализа** готовила всероссийскую конференцию «Электрохимические методы анализа 2012 (03 – 08 июня 2012 г, Уфа, Абзаково).

**Комиссия по оптическому спектральному анализу** подготовила заседание Московского семинара по АХ, готовила Всероссийскую конференцию с международным участием по аналитической спектроскопии (23 – 29 сентября 2012 г. , Краснодар, Туапсе)

**Комиссия по рентгеновским методам анализа** провела VII-ю Всероссийскую конференцию по рентгеноспектральному анализу (19 – 23 сентября 2011 г., Новосибирск). Организаторами конференции явились СО РАН, ИСХ РАН, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 120 участников).

**Комиссия по масс-спектрометрии** (Всероссийское масс-спектрометрическое общество) провела

- IV Всероссийскую конференцию с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (6-9 сентября 2011 года), 150 участников);

-IX Международную масс-спектрометрическую конференцию по нефтехимии, экологии и пищевой химии «Петромасс-2011» (14-15 ноября 2011г., Москва, ИНХС РАН, 95 участников);

- школу-семинар «Практические аспекты применения методов газовой хроматографии/ масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии / масс-спектрометрии» (02-04 марта 2011 года, Москва, 44 участника).

- школу-семинар "Практическое применение изотопного и элементного анализа методом масс-спектрометрии" (07-08 апреля 2011 г. , Москва, 35 участников).

**Комиссия по анализу медицинских объектов организовала и провела**

- Семинар «Химический анализ медицинских объектов» в рамках международной выставки «Аналитика-Экспо 2011 (28 апреля 2011 г., 50 участников). В программе семинара 12 докладов. Тезисы докладов опубликованы.

Члены комиссии принимали участие в организации следующих мероприятий:

- Научный семинар по теме: “Использование электрохимических биосенсоров для оценки стрессовых состояний человека” ( один раз в квартал), проводится на кафедре физкультуры и спорта МГУ. Организаторы - кафедра физкультуры и спорта МГУ, кафедра АХ Химического факультета МГУ, ВНИИФК, 20 участников.

- V Международная конференция «Современные аспекты реабилитации в медицине» ( 7 – 9 июня 2011 г., Республика Армения, Ереван). Организаторы: Министерство здравоохранения РА, НИИ курортологии и физической медицины МЗ РА, Академия медико-технических наук РФ (АМТН РФ), от НСАХ РАН сотрудники РХТУ им. Д.И. Менделеева, более 300 участников;

- Международная научно-практическая конференция Минздравсоцразвития России и АМТН РФ, от НСАХ РАН сотрудники РХТУ им. Д.И. Менделеева (19 – 20 октября 2011 г., Москва, более 100 участников);

- III Международная научно-практическая конференция «БИОЭЛЕМЕНТЫ» (Фундаментальные основы и практический опыт применения биоэлементов в медицине, пищевой промышленности экологии и сельском хозяйстве) (15-17 ноября 2011 г., Оренбург, более 350 участников). Организаторы: Министерство образования и науки РФ, РАМН, РАСХН и др., ), от НСАХ РАН сотрудники РХТУ им. Д.И. Менделеева.

**Комиссия по анализу нефти и нефтепродуктов** совместно с Комиссией по качеству топлив и высокомолекулярных органических материалов Научного Совета по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья РАН и Научно-образовательным центром «Институт альтернативных топлив»

организовала научный семинар «Химия и технология материалов для нефтегазового комплекса» (16 сентября 2011 г., Москва).

#### **Северо-Западное отделение**

- Готовило 4-ю Всероссийскую конференции. «Аналитические приборы» (26 – 30 июня 2012 г, Санкт-Петербург).

**Группой компаний ЛЮМЭКС** организованы и проведены:

- пятый научно-практический семинар «Капиллярный электрофорез. Теория. Практика. Реализация в системах капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ» (24 – 28 октября 2011г., Санкт-Петербург, 91 участник);

- второй научно-практический семинар «Анализатор жидкости «ФЛЮОРАТ-02» как универсальный прибор для экологического и санитарного контроля, его дополнительные возможности в составе жидкостного хроматографа «ЛЮМАХРОМ» (21 – 25 ноября 2011 г., Санкт-Петербург, 54 участника).

#### **Северо-Кавказское отделение**

приняло участие в организации и проведении III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием и Школы по аналитической химии (2 – 8 октября, пос. Агой Краснодарского края) (288 участников).

## Поволжское отделение

### **Все мероприятия 2011 г. посвящены Году химии.**

Проведены

- VIII Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Конференция включила 9 секций, среди них **секция аналитической химии и химической экологии** (28-30 июня 2011, Саратов, Саратовский ГУ, Институт химии, 214 участников представили 295 докладов);

- II Молодежная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Специалисты Агропромышленного комплекса (АПК) нового поколения» (март 2011 г., Саратов, Саратовский аграрный университет, 360 участников);

- Региональная конференция, совмещенная с расширенным заседанием Ученого совета Института химии, с участием представителей правительства Саратовской области, химиков трех вузов, предприятий, фирм и служб Саратова «Химия наша жизнь, наше будущее» (8 декабря 2011 г., Саратов, Саратовский ГУ, Институт химии, 110 участников, 9 докладов);

- Научно-практический семинар фирмы «Шимадзу», компании «Аналит» (Санкт-Петербург) для работников заводских лабораторий, экологических служб и вузов Саратова (15 марта 2011 г., участвовали 112 чел., организатор от Саратовского ГУ - проф. С.Н.Штыков);

- Научно-практический семинар фирмы «Люмэкс» (Санкт-Петербург) и фирмы «Лига» для работников заводских лабораторий, экологических служб и вузов Саратова (5-6 октября 2011 г., 81 участник, организатор от Саратовского ГУ - проф. С.Н.Штыков);

- в рамках Института дополнительного профессионального образования Саратовского ГУ профессора кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского ГУ Чернова Р.К., Штыков С.Н., Доронин С.Ю., Русанова Т.Ю. приняли участие в работе по повышению квалификации сотрудников ООО

«Балаковские минеральные удобрения» по теме «Аналитическая химия растворов неорганических веществ»;

- в Институте повышения квалификации учителей Саратовской области профессор С.Н. Штыков прочел 4 лекции, посвященные Году химии.

### **Уральское отделение**

Издаются два журнала, внесенные в список ВАК

1.«Аналитика и контроль» - главный редактор – д.х.н., профессор Пупышев А.А. (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина)

2.«Стандартные образцы» - главный редактор – Леонов В.В., д.т.н., профессор (ФГУП УНИИМ, г. Екатеринбург)

Готовились конференции:

3-8 июня 2012 года – VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа (ЭМА-2012), Уфа-Абзаково

24-28 апреля 2012 года.- XXII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург

### **Сибирское отделение**

- приняло участие в организации VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (19 – 23 сентября 2011 г., Новосибирск);

- готовило конференцию «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (08 – 13 октября 2012 г., Красноярск).

### **Предложения в план работы совета на 2012 – 2013 гг.**

**2012 г.**

**27 февраля – 2 марта, Подмосковье:** 8-й Зимний Симпозиум по хемометрике «Современные методы анализа многомерных данных (WSC-8)»

**10 – 13 апреля, Москва, Сокольники:** 10-я международная специализированная выставка **«Аналитика Экспо»**. Семинар **«Современные методы хроматографического анализа»**

**03 – 08 июня 2012 г., Уфа, Абзаково:** VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа **«ЭМА-2012»**  
[www.wssanalytchem.org](http://www.wssanalytchem.org)

**6 июня 2012 г., Москва, Крокус Экспо:** Конференция **«Методы анализа и контроля качества воды»** пройдет в рамках международного форума «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2012 (5-8 июня). Обращаться к Татауровой О.Г. E-mail: [info@biasep.ru](mailto:info@biasep.ru)

**26 – 30 июня 2012 г., Санкт-Петербург:** 4-я Всероссийская конференция **«Аналитические приборы»** [www.rosanalyt.ru](http://www.rosanalyt.ru)

**02 – 07 сентября 2012 г., Краснодар:** Семинар-совещание **«Обеспечение и подтверждение компетентности испытательных (аналитических) лабораторий»**. Обращаться к Лаштабега Ольге Олеговне. E-mail: [loo@chem.kubsu.ru](mailto:loo@chem.kubsu.ru)

**23 – 29 сентября 2012 г., Краснодар, Туапсе:** Всероссийская конференция с международным участием по аналитической спектроскопии и Всероссийская молодежная научная школа по аналитической спектроскопии. Обращаться к Киселевой Наталии Владимировне, Тел. (861)219-95-71; Факс (861)219-95-72; E-mail: [analyt@chem.kubsu.ru](mailto:analyt@chem.kubsu.ru)  
<http://analytspectr.ru> ; [www.wssanalytchem.org](http://www.wssanalytchem.org)

**08 – 13 октября 2012 г., Красноярск:** IX Научная конференция **«Аналитика Сибири и Дальнего Востока»**  
<http://asfe12.sfu-kras.ru>

**05 – 08 декабря 2012 г., Москва:** 13-th European Meeting on Environmental Chemistry 'ЕМЕС 13' [www.emec13.ru](http://www.emec13.ru)

**2013 г.**

**26 - 31 мая 2013 г., Краснодар – Туапсе:** 2-я Всероссийская конференция **«Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»**. Обращаться к Татауровой Ольге Геннадиевне Тел.: (495)922-98-26; (495)939-25-36;

Факс: (495)939-32-41 E-mail: [info@biasep.ru](mailto:info@biasep.ru)

**23 – 28 сентября 2013 г., Москва: 2-й Съезд аналитиков России [www.wssanalytchem.org](http://www.wssanalytchem.org)**

**Октябрь-ноябрь 2013 г., Красноярск: XX-я Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов**

**План работы комиссий и отделений совета в 2013 г.**

**Комиссия по преподаванию** планирует подготовить пост-симпозиум по преподаванию в рамках 2-го Съезда аналитиков России.

**Комиссия по применению хемометрики в химическом анализе** начала подготовку к проведению научной конференции по математическим (хемометрическим) методам в аналитической химии. Конференция должна пройти в рамках Второго съезда аналитиков России, сразу после завершения основной части съезда.

**Комиссия по истории и методологии АХ** готовит пост-симпозиум по истории и методологии АХ в рамках 2-го Съезда аналитиков России. Также планируется подготовить публикации, посвященные вкладу Т. Бергмана в аналитическую химию (В.А. Шапошник и 150-летию выхода первого журнала по аналитической химии).

**Комиссия по анализу медицинских объектов.** Члены комиссии будут участвовать в подготовке и проведении ряда мероприятий:

- Научный семинар по теме: “Использование электрохимических биосенсоров для мониторинга роста эукариотических клеток” (ежеквартально, кафедра АХ МГУ). Организаторы: НОЦ по нанотехнологиям МГУ, кафедра физкультуры и спорта МГУ, кафедра АХ Химического факультета МГУ. Ответственный за мероприятие - Яшина Евгения Ивановна, E-mail: [yashinamsu@gmail.com](mailto:yashinamsu@gmail.com)

- Научный семинар по теме: “Наноаналитические подходы к разработке высокоэффективных электрохимических биосенсоров”.

(март-апрель 2012 г., кафедра АХ МГУ). Организаторы: НОЦ по нанотехнологиям МГУ, ФГУ "НИИ пульмонологии" ФМБА РФ, кафедра АХ Химического факультета МГУ. Ответственный за мероприятие - Яшина Евгения Ивановна, E-mail: yashinamsu@gmail.com;

- Научно-практическая конференция «Новые химико - фармацевтические технологии» (май 2012 г., Москва) Организаторы: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Ответственный – профессор Калетина Наталья Ивановна, тел.: 8-9161938084 , E-mail: among@mail.ru

- IV съезд фармакологов России «Инновации в современной фармакологии» (18-21 сентября 2012 г., Казань). Организаторы: Российское научное общество фармакологов, РАМН, НИИ фармакологии имени В.В. Закусова РАМН; Научный совет по фармакологии РАМН; Казанский государственный медицинский университет; Академия наук Республики Татарстан; Казанский (Приволжский) федеральный университет; Министерство здравоохранения Республики Татарстан.  
[www.kazanpharmacology2012.org](http://www.kazanpharmacology2012.org)

### **Северо-Кавказское отделение**

Будет готовить Всероссийскую конференцию по аналитической спектроскопии с международным участием (23–29 сентября 2012 г., Краснодар – Туапсе, пос. Агой). Организаторы: Министерство образования и науки РФ, НСАХ РАН, МГУ, ИСАН, Кубанский ГУ.

### **Поволжское отделение**

Готовит Всероссийскую конференцию "Наноаналитика" (28-30 августа 2013 г., Саратов). Организаторы - Саратовский ГУ, Институт химии Саратовского ГУ, от НСАХ РАН проф. С.Н.Штыков, проф. Р.К.Чернова, проф. Т.Ю.Русанова, проф. Е.Г.Сумина, проф. С.Ю.Доронин, проф. Е.Г.Кулапина, проф. Горячева И.Ю. Председатель оргкомитета: проф. С.Н.Штыков

## НОВЫЕ КНИГИ

1. Comprehensive Environmental Mass Spectrometry,  
Edited by Albert T. Lebedev. ILM Publications, 2012. – 650 p.
2. Проблемы аналитической химии. Т.14: Химические сенсоры/ Под ред. Ю.Г. Власова. М.: Наука, 2011. – 399 с.
3. Проблемы аналитической химии. Т.15: Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих элементов / Под ред. В.С. Севастьянова. М.: Физматлит, 2011. – 240 с.
4. Микрофлюидные системы для химического анализа/ Под ред. Ю.А. Золотова и В.Е. Курочкина. М.: Физматлит, 2011. – 528 с.
5. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. Аналитическая химия. М., Академия, 2011 – 443 с. *Гриф УМО*
6. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Забелина О.Н., Солоутин В.И., Чупахин О.Н. Полихлорбифенилы: Проблемы экологии, анализа и химической утилизации. – М.: URSS, 2011. – 400 с.
7. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. – М.: URSS, 2010. – 264 с.
8. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: Практическое руководство – М.: URSS, 2011.- 456с. с.
9. Золотов Ю.А. Выборы в Академию наук. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 208 с.
10. Химики-аналитики о себе и о своей науке/ Ред.-сост. Ю.А. Золотов и В.А. Шапошник. М.: Книжный дом «Либроком», 2011. – 320 с.
11. Кто есть кто в российской аналитической химии: Доктора наук/ Ред.-сост. Ю.А. Золотов, В.И. Широкова. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Издательство ЛКИ, 2011. – 208 с.
12. Золотов Ю.А. Кто был кто в аналитической химии в России и СССР. Изд.2. М.: КомКнига. 2011. – 272 с.
13. Горобец Б.С., Золотов Ю.А., Федин С.Н. Ученые шутят. Изд.3. доп. М.: URSS, 2012. – 256 с.

## МЕЖДУНАРОДНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ

31.01.2012 - 01.02.2012, Belgium, Bruges: Second International Symposium on Hyphenated Techniques for Sample Preparation (HTSP-2): [www.rsc.org](http://www.rsc.org)

15.02.2012 – 18.02.2012, New Delhi – India: 2nd International Conference on Agrochemicals Protecting Crops, Health and Natural Environment - The Role of Chemistry for Sustainable Agriculture: <http://www.apchne.com>

11.03.2012 – 15.03.2012, Orlando, USA: Pittcon 2012: [www.pittcon.org](http://www.pittcon.org)

28.03.2012 - 30.03.2012, Warsaw, Poland: 14th International Trade Fair of Analytical, Measurement and Control Technology: [www.tarqieurolab.pl](http://www.tarqieurolab.pl)

16.04.2012 – 21.04.2012, Dassia – Greece: 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences: <http://eurasia12.uoi.gr>

16.04.2012 – 21.04.2012, Corfu – Greece: 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences: [eurasia12@conf.uoi.gr](mailto:eurasia12@conf.uoi.gr)

18.04.2012 - 15.04.2012, Australia: 10th ISE Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry: New approaches to nanostructuring electrodes for electroanalysis and energy storage: [www.spring10.ise-online.org](http://www.spring10.ise-online.org)

15.05.2012 - 18.05.2012, Concu, Mexico: 22<sup>nd</sup> Anniversary World Congress on Biosensors - Biosensors 2012: [www.biosensors-congress.elsevier.com](http://www.biosensors-congress.elsevier.com)

08.07.2012 – 11.07.2012, Maputo – Mozambique: African Network of Analytical Chemists (SEANAC) -4th Analytical Chemistry Conference: <http://www.seanac.uem.mz>

15.07.2012 – 20.07.2012. Rome, Italy: 22nd International Conference on Chemistry Education - "Stimulating Reflection and Catalysing Change in Chemistry Education: <http://www.iccecrice2012.org/>

22.07.2012 – 27.07.2012, Xining – China: 15th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes: <http://issp2012.csp.escience.cn>

29.07.2012 - 02.08.2012, Pennsylvania State University, USA:  
Biennial Conference on Chemical Education 2012:  
<http://2012bcce.com>

05.08.2012 - 11.08.2012, Wales- United Kingdom: EUCHEM  
Conference Molten Salts and Ionic Liquids: [www.euchems.org](http://www.euchems.org)

19.08.2012 - 24.08.2012, Prague, Czech Republic: 63 Annual  
Meeting of the International Society of Electrochemistry.  
Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and  
Instrumentation: [events@ise-online.org](http://events@ise-online.org)

25.08.2012 - 29.08.2012, Foz do Iguacu - Brazil: 4th  
International IUPAC Conference on Green Chemistry:  
<http://www.ufscar.br/icgc4>

25.08.2012 - 29.08.2012, Beijing - China: 9th International  
Symposium on Biomolecular Chemistry:  
<http://isboc9.dconference.cn/dct/page/1>

26.08.2012 - 30.08.2012, Praque, Chech Republic: 4<sup>th</sup> EuCheMS  
Chemistry Congress: [www.euchems-prague2012.cz](http://www.euchems-prague2012.cz)

09.09.2012 - 13.09.2012, Valencia - Spain: 40th International  
Conference on Coordination Chemistry: <http://iccc40.com/>

15.09.2012 - 20.09.2012, Beijing - China: 4th International  
Symposium on Pesticide and Environmental Safety & 8th International  
Workshop on Crop Protection Chemistry and Regulatory  
HarmonizationDate: <http://www.2012iupac.com>

17.09.2012 - 21.09.2012, Lake Como, Italy: 8th Conference on  
Nuclear and Radiochemistry NRC8: <http://nrc8.mi.infn.it>

30.09.2012 - 04.10.2012, Kansas City, USA: FACSS 2012 -  
National Meeting of the Society for Applied Spectroscopy:  
[www.facss.org](http://www.facss.org)

05.11.2012 - 09.11.2012, Rotterdam - Netherlands: 7th World  
Mycotoxin Forum and XIIIth International IUPAC Symposium on  
Mycotoxins & PhycotoxinsDate: <http://www.wmfmeetsiupac.org>

### 2013 и следующие годы

25.08.2013 - 29.08.2013, Warsaw, Poland: XVII Euroanalysis:  
[www.euroanalysis2013.pl](http://www.euroanalysis2013.pl)

08.09.2013 - 13.09.2013. Santiago de Queretaro, Mexico: 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Electrochemistry for a New Era: [events@ise-online.org](mailto:events@ise-online.org)  

31.08.2014 - 04.09.2014, Turkey: 5th EuCheMS Chemistry Congress [www.brostourism.com](http://www.brostourism.com)

24.08.2014 - 28.08.2014, USA: 13th International Congress on Pesticide Chemistry: <http://iupac.org>

Pittcon: [www.pittcon.org](http://www.pittcon.org)

2013	March 17 – 21	Philadelphia, PA
2014	March 2 - 6	Chicago, IL
2015	March 8 – 14	New Orleans, LA
2016	March 6 - 11	Atlanta, GA
2017	March 5 – 10	Chicago, IL
2018	Feb 26 – Mar 1	Orlando, Fl
2019	March 17 – 22	Philadelphia, PA
2020	March 1 – 6	Chicago, IL

## СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРИСЛАВШИХ МАТЕРИАЛЫ В ОТЧЕТ

1. “Амперсенд” ЗАО, Москва
2. Advanced Chemistry Development, Москва
3. Алтайский ГУ – Алтайский государственный университет,  
Барнаул
4. «Буревестник». НПП, Санкт-Петербург
5. ВИМС – Всероссийский научно-исследовательский институт  
минерального сырья
6. ВНИИМ им. Д.И.Менделеева – всероссийский научно-  
исследовательский институт метрологии, Санкт-Петербург
7. Воронежский ГУ – Воронежский государственный  
университет, кафедра аналитической химии
8. Воронежский государственный университет инженерных  
технологий, кафедра физической и аналитической химии
9. Воронежский институт государственной противопожарной  
службы МЧС РФ
10. «Газпром ВНИИГАЗ», ООО
11. ГЕОХИ РАН РАН – Институт ГЕОХИ РАНмии и  
аналитической химии  
им. В.И. Вернадского, Москва
12. Гохран России, Москва
13. Группа компаний Люмэкс
14. Дальневосточный ФУ – Дальневосточный Федеральный  
университет, кафедра аналитической химии, Владивосток
15. ИГХ СО РАН – Институт ГЕОХИ РАНмии Сибирского  
отделения  
РАН, Иркутск
16. ИЗК СО РАН – Институт земной коры Сибирского отделения  
РАН, Иркутск
17. ИК им. Г.К. Борескова СО РАН - Институт катализа  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск
18. Иркутский ГУ – Иркутский государственный университет,  
- кафедра АХ;  
- НИИ прикладной физики

19. Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
20. Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва
21. Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка
22. ИНХ СО РАН – Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, Новосибирск
23. ИНХС РАН – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, лаборатория хроматографии, Москва
24. ИНЭОС РАН – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, лаборатория микроанализа, Москва
25. ИОНХ РАН – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
26. ИОС УрО РАН – Институт органической химии им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, Екатеринбург
27. ИПМ УрО РАН – Институт прикладной механики Уральского отделения РАН, Ижевск
28. ИПТМ РАН – Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка
  - лаборатория масс-спектральных и ядерно-физических методов анализа;
  - лаборатория спектроскопических методов анализа
29. ИПЭЭ РАН – Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН, Москва
30. ИСАН – Институт спектроскопии РАН, Троицк
31. ИХФ РАН – Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва
32. ИХВВ РАН – Институт химии высокочистых веществ, Нижний Новгород
33. ИХТРЭМС КНЦ РАН – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра, Апатиты
34. Казанский ФУ – Казанский (Поволжский) федеральный университет, кафедра АХ
35. Казанский национальный исследовательский технологический университет
36. «Красцветмет», ОАО – Красноярский завод цветных металлов

37. Кубанский ГУ – Кубанский государственный университет, кафедра АХ, Краснодар
38. Липецкий ГТУ – Липецкий государственный технический университет, кафедра химии
39. Московский государственный открытый университет им.В.С.Черномырдина, Москва
40. МГУ – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
  - кафедра АХ;
  - кафедра химической энзимологии;
  - лаборатория инженерной энзимологии кафедры химической энзимологии
41. МИТХТ им. М.В. Ломоносова, кафедра стандартизации и сертификации
42. МГМУ им. И.М. Сеченова -1-ый Московский государственный медицинский университет
43. НИИ фармакологии имени В.В. Закусова РАМН
44. Научный центр экспертизы средств медицинского применения МЗиСР РФ, Москва
45. Национальный исследовательский инновационный Томский политехнический университет, кафедра физической и АХ
46. НИТИ им. А.П. Александрова –Научно-исследовательский технологический институт, лаборатория исследования кориума, Ленинградская обл., Сосновый бор
47. Нижегородский ГУ – Нижегородский государственный университет
48. НИЯУ МИФИ – Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
49. Новосибирский ГМУ – Новосибирский государственный медицинский университет, кафедра фармацевтической химии
50. Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ «МИФИ», кафедра материаловедения
51. Омский ГУ – Омский государственный университет, кафедра АХ
52. Орловский ГУ – Орловский государственный университет, кафедра химии
53. «Прецизионные технологии», ООО

54. «Прометей», ФГУП ЦНИИ КМ, Санкт-Петербург
55. РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва
- кафедра аналитической химии;
  - кафедра «Экспертиза в допинг- и наркоконтроле» РХТУ им. Д. И. Менделеева
56. СПбГУ – Санкт-Петербургский государственный университет
- кафедра АХ;
  - лаборатория газовой хроматографии
57. Саратовский государственный университет
- кафедра АХ и химической экологии;
  - кафедра общей и неорганической химии;
  - институт химии
58. Северо-Восточный комплексный НИИ ДВО РАН, Магадан
59. «Спектрон», НПО, Санкт-Петербург
60. Уральском ГЭУ – Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург
61. «Фармстандарт-Лексредства», ОАО, Курск
62. ЮФУ – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
- физический и химический факультеты;
  - НИИ физики