Научный совет РАН по аналитической химии
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ассоциация аналитических центров (ААЦ «Аналитика»)
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Тезисы

докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России

К Юбилею академика Ю.А. Золотова

http://www.analystscongress.ru/iv

ISBN 978-5-905049-27-9

26-30 сентября 2022 г., Москва

Научный совет РАН по аналитической химии
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ассоциация аналитических центров (ААЦ «Аналитика»)
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России (26-30 сентября 2022 г.)

К Юбилею академика Ю.А. Золотова

ISBN 978-5-905049-27-9

Москва, ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г.

УДК 543

Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России
(26-30 сентября 2022 г., г. Москва)

ISBN 978-5-905049-27-9

Издано в ОНТИ ГЕОХИ РАН (С), 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19. (www.geokhi.ru)

Москва, 2022

Организаторы IV Съезда аналитиков России

Научный совет РАН по аналитической химии
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ассоциация аналитических центров (ААЦ «Аналитика»)
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Оргкомитет

Золотов Ю.А., д.х.н., академик РАН – Президент съезда

Колотов В.П., д.х.н., чл.-корр. РАН – сопредседатель
Цизин Г.И., д.х.н. – сопредседатель
Шпигун О.А., д.х.н., чл.-корр. РАН – сопредседатель
Широкова В.И., к.х.н. – ученый секретарь

Апяри В.В., д.х.н.
Барановская В.Б., д.х.н.
Большов М.А., д.ф.-м.н.
Буряк А.К, чл.-корр. РАН
Вершинин В.И., д.х.н
Григорович К.В., д.т.н., академик РАН
Дзантиев Б.Б., д.х.н.
Евтюгин Г.А., д.х.н.
Залетина М.М., к.х.н.
Карцова Л.А., д.х.н.
Киселева И.Н., к.х.н.
Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН
Лосев В.Н., д.х.н.
Майстренко В.Н., д.х.н., чл.-корр. АН РБ
Марютина Т.А., д.х.н.
Москвин Л.Н., д.х.н.
Мясоедов Б.Ф., д.х.н., академик РАН
Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН
Спиваков Б.Я., д.х.н., чл.-корр. РАН
Стожко Н.Ю., д.х.н.
Темердашев З.А., д.х.н.
Филиппов М.Н., д.ф.-м.н.
Хамизов Р.Х., д.х.н.
Шеховцова Т.Н., д.х.н.
Штыков С.Н., д.х.н.

Программный комитет

Золотов Ю.А., д.х.н., академик РАН – председатель
Колотов В.П., д.х.н., чл.-корр. РАН – зам. председателя
Барановская В.Б., д.х.н.
Залетина М.М., к.х.н.
Марютина Т.А., д.х.н.
Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН
Филиппов М.Н., д.ф.-м.н.
Цизин Г.И., д.х.н.
Шеховцова Т.Н., д.х.н.
Шпигун О.А., д.х.н., чл.-корр. РАН

К участникам Четвертого съезда аналитиков России

Глубокоуважаемые участники съезда!

В пятилетний период после Третьего съезда вписались ковидные ограничения и ограничения, связанные с санкциями. Эти ограничения нанесли ущерб проведению научных исследований, решению прикладных аналитических задач, преподаванию химии, международным контактам. Из-за ковида передвинулась и дата проведения Четвертого съезда.

Тем не менее съезд не просто состоится, он привлек большое внимание большого числа специалистов. Его программа весьма внушительна и интересна, она охватывает почти все аспекты аналитической химии – разные методы, важнейшие объекты, способы осуществления анализов, преподавание; в рамках сессии Научного совета рассматривается вопрос о журналах. За прошедшие после предыдущего съезда пять лет многое сделано, каждый найдет в программе съезда что-то интересное для себя.

В этом году исполнилось 150 лет со дня рождения создателя хроматографии Михаила Семеновича Цвета, поэтому в рамках съезда проводится конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», будут подведены итоги конкурса работ молодых ученых по аналитической хроматографии. Возбужден вопрос об учреждении в Российской академии наук Золотой медали имени М.С. Цвета.

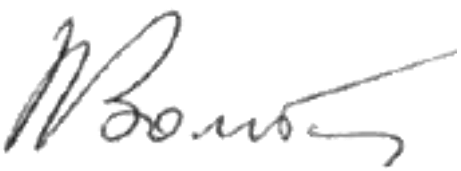
В этом году отмечается также столетие полярографии.

Хотелось бы отдельно подчеркнуть успехи молодых аналитиков: ими защищено несколько докторских диссертаций, множество кандидатских, до самого последнего времени росло число публикаций в престижных журналах. Научный совет отмечает хорошие работы своими премиями. Наши возможности демонстрирует ежегодная выставка «Аналитика Экспо».

Я сердечно приветствую участников съезда. Уверен, что съезд будет запоминающимся событием, что он будет способствовать развитию аналитической химии.

Президент съезда

академик Ю.А. Золотов



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР СЪЕЗДА

ЭКРОСХИМ
WWW.ECOHIM.RU
ГРУППА КОМПАНИЙ ЭКРОС

ООО «Экросхим»

www.ecohim.ru

СПОНСОРЫ СЪЕЗДА

ГЕОХИ

ГЕОХИ РАН

ИОНХ РАН

НОРДВЕСТЛАБ

ООО «Нодвестлаб»

ЛАБТЕСТ
LABTEST

ООО НКЦ «Лабтест»

SocTrade

ООО СокТрейдКо»

Альгимед

Хромос Инжиниринг

Спектрон

Тескан

ООО «ЦветХром

Хеликон

АналиткаЭкспо

Единственная в России межотраслевая выставка лабораторного оборудования

НОРДВЕСТЛАБ

СОВРЕМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ

для создания оптимальных условий при определении следовых содержаний элементов

ОЛРМ

ОЛРМ — Обеспыленное Лабораторное Рабочее Место (Госметр, Россия) для проведения пробоподготовки в спектральном анализе методами ААС, АЭС-ИСП, ИСП-МС. Эффективная, простая, компактная, мобильная и бюджетная альтернатива классическим «чистым помещениям».

АСК

АСК — Автоматическая Система Концентрирования (Госметр, Россия). Равномерное упаривание анализируемых растворов для концентрирования определяемых элементов.

Системы для минерализации проб

Системы для минерализации проб

- Высокопроизводительные микроволновые системы пробоподготовки для кислотного разложения, экстракции и синтеза фирмы Sineo (Китай).
- Электротермические системы пробоподготовки для быстрого, высокоэффективного термического разложения и выпаривания проб с возможностью программирования температуры (LabTech, Италия).

АОК-70

АОК-70 — Аппарат для Очистки Кислот (Госметр, Россия). Система очистки минеральных кислот (HCl, HNO_3, HF) квалификации ОСЧ до чистоты, соответствующей квалификации Ultra Pure.

Системы очистки воды

Системы очистки воды (Persee, Китай). Высокопроизводительные системы получения чистой и сверхчистой воды из водопроводной или предочищенной воды.

+7 (812) 406-76-00 | nwl@nordwestlab.ru | nordwestlab.ru

ЛАБТЕСТ

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Xenemetrix
The Power to Change Energy Into Information

FPI

ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

- Лабораторные и полупортативные приборы
- Уникальные системы со вторичными мишенями
- Выбор материалов анода, фильтров и мишеней
- Детекторы высокого разрешения
- Мощный арсенал программных средств
- Выбор моделей и конфигураций под любые задачи

ИСП-АЭС, ИСП-МС, ИСКРОВЫЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

- Расширенный набор функций
- Высокая точность приборов
- Подбор конфигураций под любые задачи лаборатории
- Современное исполнение
- Одновременное определение до 72 элементов
- Продвинутое программное обеспечение с возможностью использования различных режимов калибровки

Аналит Экспресс

Комплектующие и расходные материалы

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» 119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1 www.lab-test.ru +7 (495) 256 24 84

ООО «ТЕСКАН»

— поставщик высокотехнологичного аналитического оборудования, рентгеновских дифрактометров и сканирующих электронных микроскопов.

ДОСТУПНОЕ СОВЕРШЕНСТВО
HAO YUAN INSTRUMENT

Универсальный рентгеновский дифрактометр DX-2700

Настольный рентгеновский дифрактометр DX-27mini

Решаемые задачи:

· Идентификация фаз в неизвестных образцах;
· Количественный анализ известных фаз в смешанных образцах;
· Анализ методом Ритвельда;
· Анализ изменений структуры при нестандартных условиях (высокая и низкая температура);
· Идентификация фаз в тонкопленочных образцах, определение толщины многослойной пленки, анализ плотности;
· Анализ текстуры и остаточных напряжений;

Ключевые особенности:

· Высокочастотный высоковольтный рентгеновский генератор не только улучшает стабильность прибора, но и обеспечивает повторяемость измеренных данных.
· Передовая металлокерамическая рентгеновская трубка собственного производства, обеспечивает длительный срок службы.
· Плечи гониометра приводятся в действие серводвигателем с фотоэлектрическим энкодером. Погрешность измерения угла во всём диапазоне значений менее 0,02°.
· Дополнительные приспособления расширяют область применения: высокотемпературная и низкотемпературная камеры, держатель для анализа текстур подключаются по принципу "plug and play", что обеспечивают автоматическую идентификацию устройств и последующее управление ими программой дифрактометра.
· Безусловная защита оператора от рентгеновского излучения, включая автоматическую блокировку.
· Универсальное программное обеспечение для обработки данных позволяет обрабатывать результаты съёмки, полученные на дифрактометрах различных производителей.
· Полнота результатов: определение фазового состава, оценка размера зерна, степени кристалличности, содержания аустенита, определение параметров элементарной ячейки, расчет остаточных напряжений, индексация дифракционных линий, исследования в скользящем пучке для определения структуры тонкопленочных материалов, анализ кристаллитов.

ООО «ТЕСКАН» - info@tescan.ru
195220 г.Санкт-Петербург, Гражданский проспект д.11, +7 812 322 58 99
115280 г.Москва, ул. Автозаводская д.14, +7 495 445 55 45

Альгимед

Комплексное оснащение лабораторий

ООО «Альгимед» на протяжении 18 лет занимается комплексным оснащением лабораторий. Динамично развиваясь, компания завоевала статус поставщика международного уровня в области аналитического оборудования, расходных материалов и сервисного обслуживания.

Мы предлагаем разнообразный ассортимент аналитического оборудования от ведущих мировых производителей, расходных материалов и реагентов, проведение пуско-наладочных работ, сервисного обслуживания и ремонта, а также постановку и валидацию методик.

Наши сервисные инженеры обладают многолетним обширным опытом работы с оборудованием ведущих мировых производителей, подтвержденный соответствующими сертификатами.

Компания Альгимед быстро реагирует на потребности клиентов и предлагает новую услугу «Персональный заказ восстановленного оборудования из Европы».

Наши менеджеры проконсультируют и помогут оформить персональный заказ по вашим требованиям.

Вы получите:

- ✓ качественные рабочие приборы,
- ✓ комплекс пуско-наладочных работ,
- ✓ сервисное обслуживание,
- ✓ необходимые расходные материалы.

Для оформления персонального заказа напишите нам на почту.

+7 499 682 61 09 mail@algimed.ru algimed.com

Генераторы водорода и кислорода серии “ЦветХром”.

Производительность от 6л/час до 300л/час в зависимости от модели. Чистота газов 99,999%

Генераторы водорода успешно применяются для питания пламенных детекторов в газовых хроматографах и газоанализаторах, для разработки и испытаний топливных элементов, в микробиологии, для гидрирования органических соединений, для создания восстановительной среды и т.д. Генераторы кислорода применяются для анализаторов, производящих анализ хлорорганики в нефти и нефтяных фракциях; хлора, серы, азота TN-3000 "Euroglass", приборов "Leko" и других аналитических приборов.

Деионизаторы воды “ДВ-1М” и “ДВ-5М-ОСМОС”

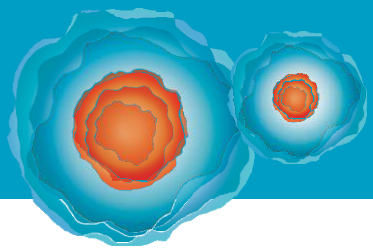
Инновационные системы очистки воды для лаборантов и ученых, работающих в фармацевтических, клинических, научных, производственных, исследовательских и правительственных лабораториях.

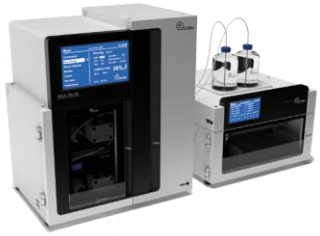
Идеально подходят для лабораторий, где требуется простой в использование прибор. Обеспечивают получение деионизированной особо чистой воды, удовлетворяющей требованиям ГОСТ Р 52501-2005 “Вода для лабораторного анализа” из дистиллированной или водопроводной воды. При необходимости обеспечить дополнительную микробиологическую очистку воды прибор может комплектоваться УФ-лампой.

Изготовитель: ООО “ЦветХром” Тел. (8313) 219897 (многоканальный)
Email:sales@tsvet.com

helicon

Лучшие решения для лаборатории





PUREN

Puren

Ионные хроматографы для анализа анионов и катионов в различных пробах. Компания Qingdao Puren Instrument особенно гордится своими автоматически-регенерируемыми подавителями и генераторами элюента.

通微 UNIMICRO

UNIMICRO

Высокоэффективные жидкостные хроматографы и препаративные ВЭЖХ одного из ведущих китайских производителей, компании Unimicro Technologies Co. (Shanghai).
Компания готова подобрать необходимую комплектацию для решения практически любой задачи, реализуемой на ВЭЖХ.

EXPEC TECHNOLOGY

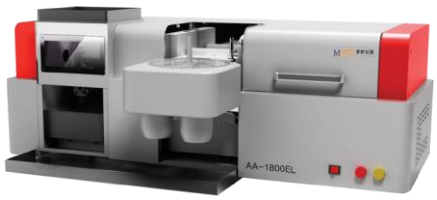
EXPEC Technology

Ведущий китайский производитель ВЭЖХ-МС/МС, ГХ-МС/МС, ИСП-ОЭС, ИСП-МС. EXPEC Technology занимается разработкой и производством инновационных научных инструментов, входит в группу компаний Focused Photonics Inc. (FPI).

MACY 美析仪器 MACY INSTRUMENT

Macylab

Macylab Instruments Inc. предлагает разные вариации **спектрофотометров и атомно-абсорбционных спектрометров (ААС)**, которые идеально подходят для широкого спектра применений.



Расходные материалы для ВЭЖХ
Hawach, GALAK и Unimicro
(колонки, виалы, крышки, септы и т.п.)

Расходные материалы для ГХ
ANPEL (капиллярные колонки, сорбенты для набивки колонок, септы и феруллы, системы очистки газа-носителя)

Расходные материалы для спектроскопии Jilin UVTech Inc.
(кюветы, лампы для спектрофотометров и ВЭЖХ детекторов)

Пробоподготовка Biocomma
(ТФЭ, QuEChERS, установки для ТФЭ)

Виалы для автосамплеров и флаконы для хранения
ALWSCI и Membrane Solutions

Стандартные образцы и аналитические реагенты
Clearsynth

helicon

Единый телефон
8 800 770 71 21
бесплатный звонок по России

*7550 звонок бесплатный
Номер подключен на сетях операторов МТС, Билайн, Мегафон и Теле2

121374, г. Москва
Кутузовский проспект, д. 88

helicon.ru

ФИЛИАЛЫ:

В СИБИРСКОМ РЕГИОНЕ:
630090 г. Новосибирск,
ул. Николаева, д. 9/1,
2 подъезд, 2 этаж.
Тел.: +7 (383) 207-84-85
novosibirsk@helicon.ru

В СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ РЕГИОНЕ:
194356 г. Санкт-Петербург,
ул. Асафьева, д.3, корп.1, литер А, пом.15-Н
Тел.: +7 (812) 244-85-52
spb@helicon.ru

В ПРИВОЛЖСКОМ РЕГИОНЕ:
420021 г. Казань,
ул. Татарстан, д. 14/59, оф. 201
Тел.: +7 (843) 202-33-37
volga@helicon.ru

В ЮЖНОМ РЕГИОНЕ:
344116 г. Ростов-на-Дону,
2-я улица Володарского, д. 76/23а
Тел.: +7 (863) 209-88-89
rostov@helicon.ru

НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ:
690021, г. Владивосток,
ул. Запорожская, д. 77, 3 этаж, офис 341
Тел.: +7 (914) 720-55-63
vladivostok@helicon.ru

АНАЛИТИКА ЭКСПО

Единственная в России межотраслевая выставка лабораторного оборудования и химических реактивов

11–14.04.2023

Москва, Крокус Экспо

Научно-деловая программа выставки 2022

4 дня

13 мероприятий

80+ спикеров

Ключевые мероприятия:

- **Кейс-сессия** «Проектирование и обустройство безопасной лаборатории»
- **Круглый стол** «Обеспечение работы аналитических и испытательных лабораторий в условиях санкций»
- **Сессия** «Ведение записей в аналитических лабораториях.Требования стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 в части ведения записей»
- **Семинар** «Современные масс-спектрометрические методы для биомедицинских исследований»
- **Сессия** «Изменения в законодательстве в сфере аккредитации
- **Сессия** "Актуальные вопросы регулирования обращения химической продукции. ТР ЕАЭС 041/2017"
- **Семинар** "Аналитически контроль нефти и нефтепродуктов"

Получите материалы деловой программы

0+

+7 495 799 55 85

analitikaexpo.com

ITE ОРГАНИЗАТОР ORGANISER

К Юбилею академика Юрия Александровича Золотова

Председателю Научного совета РАН
по аналитической химии
академику Ю.А. Золотову

Дорогой Юрий Александрович!

Бюро Научного совета РАН по аналитической химии от имени российских аналитиков сердечно поздравляет Вас, - главного аналитика страны, с Юбилеем!

Много лет Вы руководите работой Научного совета, сделав его одним из самых активно работающих в Академии наук. Ваши личные качества – высочайший профессионализм, широкий кругозор, яркий интеллект, удивительное трудолюбие, умение внедрить и поддержать новые идеи, выдающиеся способности организатора науки сделали Вас бесспорным и авторитетным лидером аналитического сообщества в нашей стране. Благодаря Вашим многочисленным инициативам, за эти годы проведено бессчетное количество важных и полезных мероприятий, каждое из которых генерировало новые направления развития аналитической химии как науки в России. Написано большое количество книг как в русле тем научных исследований, так и книг общего, публицистического характера. Ваша жизнь, научная, научно-организационная, просветительская и общественная деятельность – все это направлено на развитие и процветание аналитической химии в нашей стране.

Вы пользуетесь глубоким уважением среди российских аналитиков, Вас знают и ценят в научных кругах за рубежом, о чем свидетельствуют многочисленные международные награды.

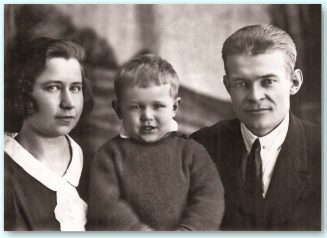
Вас любят и искренне преклоняются перед Вашими многочисленными талантами.

Мы от всей души желаем Вам здоровья, творческого и яркого долголетия, радости и удовлетворения от жизни.

К Юбилею академика Ю.А. Золотова

Детство. Юность

Двух лет еще нет… а уже с карандашом. Июнь 1934 г



С родителями

Перед поступлением в школу. 1940 г

Вероятно, 7-8 класс

Десятиклассник делает доклад на районном слете пионеров. 1949 г

Медалисты Рогачевской средней школы Московской области. 1950 г.

На первом или втором курсе МГУ. Выезды «на картошку» продолжались до четвертого курса

В практикуме по органической химии

Аспиранты-радиохимики ГЕОХИ Ю.А. Золотов и Э.Е. Раковский. В интервале 1957 – 1959 гг.

Банкет в ресторане «Прага» по случаю защиты Ю.А. Золотовым кандидатской диссертации. Апрель 1959 г. В ту же неделю он женился.

Семья

В день свадьбы

С родителями, женой и детьми

С Г.А. Золотовой на красноярских Столбах

С внучкой Машей

С сыном Михаилом и с внучками у дома бабушек-прапрабабушек в Тверской области

В г. Флагстаф, Аризона, США

С женой и внучкой в одном из парижских кабаре

К Юбилею академика Ю.А. Золотова

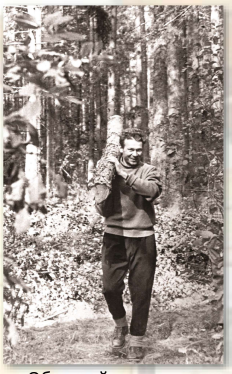
ГЕОХИ

Экстракционная группа. Начало 1970 гг

Лаборатория. Начало 1980 гг

Ю.А. Золотов открывает Международную конференцию по экстракции. 1988 г

На Конференции по органическим реагентам в Киеве



Обустройство лагеря ГЕОХИ на о. Селигер

Исполняющий обязанности директора ГЕОХИ Ю.А. Золотов подписывает акт о приемке лунного грунта. 1976 г.

С группой, исследовавшей лунный грунт

МГУ

С заведующим кафедрой аналитической химии академиком И.П. Алимариным. 3 октября 1977 г

Группа сотрудников кафедры аналитической химии МГУ. Слева направо: Ю.А. Золотов, В.М. Пешкова, Н.Б. Зоров, И.М. Гибало, П.К. Агасян, И.П. Алимарин. 1970-е годы

На территории МГУ с гостями из Венгрии

В.М. Пешкова, Ю.А. Золотов, В. Симон (Швейцария), И.П. Алимарин

С Г.И. Цизиным и О.А. Шпигуном

Лаборатория концентрирования

Ректор МГУ В.А. Садовничий поздравляет Ю.А. Золотова с юбилеем

К Юбилею академика Ю.А. Золотова

ИОНХ

Заседание дирекции института

С сотрудницами лаборатории Л.К. Шпигун и М.А. Сурановой. 2010 г

Члены Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов РАН участвуют в открытии бюста академика Н.С. Курнакова

В поездках и на отдыхе

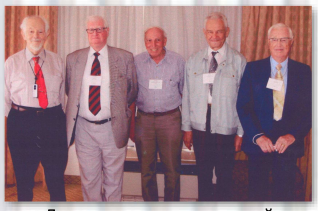
В Варшаве. 1968 г

Лекция в Саратовском университете. 17 ноября 1972 г.

В хакасских степях (Красноярский край) машины застряли

Селигер. 1979 г.

Встреча с Нобелевским лауреатом Гленном Сиборгом. Беркли, США. 1989 г



Лауреаты международной медали им. К. Хансона. 2005 г

В университете Эр-Риада, Саудовская Аравия. В перерыве между лекциями

Оргкомитет конференции Азиаанализ

С японскими коллегами

Вручение Демидовской премии. 10 февраля 2017 г

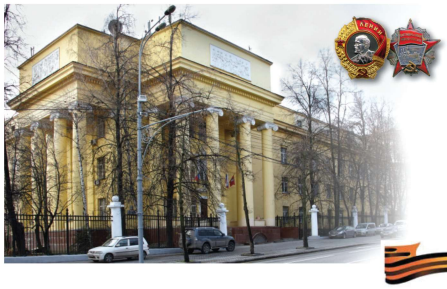
На закрытом полигоне межконтинентальных ракет в штате Аризона, США

Лауреаты медалей в ожидании вручения. Конференция Евроанализ. Вена, знаменитый зал Мюзыкферрайн. 1990 г

На симпозиуме по тест-методам под Саратовом. 2004 г

На конференции в п. Агой Краснодарского края

75 лет ГЕОХИ РАН



ГЕОХИ РАН

75 лет

1947-2022

ГЕОХИ

Аналитическая химия

В стенах института при участии академиков А.П. Виноградова и И.П. Алимарина были заложены основы послевоенной отечественной школы аналитической химии, сформулированы ее принципы и задачи. Институт стал ведущей в стране организацией в области аналитической химии, разработки новых аналитических методов изучения химического состава и трансформации вещества разной природы (внеземного, природных, искусственных и промышленных материалов).

Здесь сконструирован первый отечественный масс-спектрометр (1948 г.), позволивший выполнить пионерские работы в области изотопной геохимии. выполнены первые исследования по нейтронно-активационному анализу, поставлены одни из первых работ по вольтамперометрии, предложены новые решения в области спектральных методов анализа.

Под руководством академика Ю.А. Золотова разработаны эффективные методы концентрирования и разделения веществ, позволяющие улучшать селективность и точность определений химических элементов и соединений в широком диапазоне концентраций и термодинамических состояний. Синтезированы эффективные реагенты арсеназо-II и III, успешно используемые для определения урана, тория, плутония и других элементов.

Теоретические исследования в области молекулярной спектроскопии и квантовой химии привели к созданию нового научного направления – математической химии. Теоретические положения реализованы в виде экспертных систем, получивших широкое распространение. Предложена общая теория анализа веществ по их спектрам без использования образцов стандартного состава.

Разработана группа высокочувствительных (десятки фемтограмм) методов масс-спектрометрического анализа высокого разрешения органических соединений, основанных на мягкой лазерной ионизации (без разложения) определяемых соединений при использовании в качестве матрицы полупроводников с передачей индуцирующего электрона (SALDI, LETDI).

Академик А.П. Виноградов- первый директор и основатель института

Вырывайтесь из плена стандартных представлений. Наука – это прежде всего искусство – это значит чувства, эмоции, переживания.
акад. А.П. Виноградов

Разработаны и получили промышленное внедрение современные методы расчета и оптимизации ионообменных процессов водоподготовки для тепловых и атомных станций, включая организацию стационарных самоподдерживающихся процессов умягчения – опреснения соленых вод. Предложены новые сорбционные методы извлечения металлов из морской воды, выделения редкоземельных элементов из концентрированной фосфорной кислоты на основе оригинального метода удержания кислоты.

Предложены теоретические подходы к описанию равновесия и кинетики процессов адсорбции, ионного обмена и созданы компьютерные программы для моделирования методов высокоэффективной газовой и ионной хроматографии с прогнозированием оптимальных решений.

Разработаны эффективные методы определения газообразующих примесей в металлах и неорганических материалах. Предложены новые сорбционные и экстракционные методы концентрирования, разделения цветных, редких, благородных металлов и комбинированные методы их определения.

Разработаны новые методы пробоподготовки и анализа для широкого круга анализируемых матриц (горные породы, руды, образцы окружающей среды, нефть и продукты нефтехимии, биологические и медицинские образцы).

Разработаны новые методы синтеза модифицированных функциональными компонентами сорбентов, включая магнитные наносорбенты. Предложены способы концентрирования веществ широкого спектра (неорганические, органические и биологические) с использованием твердофазной экстракции, углеродных наноматериалов, магнитных наносорбентов, а также с использованием физических полей различного типа (ультразвуковых, магнитных и др.).

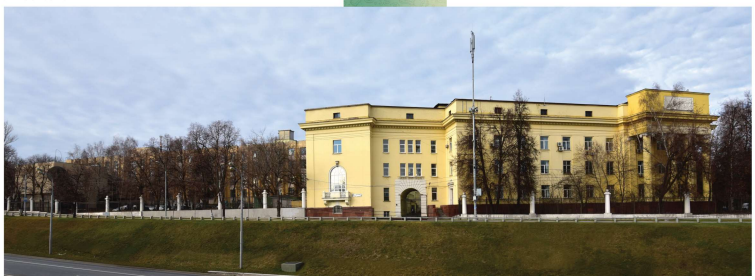
Предложены новые комплексные подходы к проблеме изучения химического состава, трансформации и миграции наночастиц и легкоподвижных форм элементов в окружающей среде с использованием методов ступенчатой ультрафильтрации, вращающихся спиральных колонок и др.

Разработаны новые источники атомизации и возбуждения на основе разрядов с электролитным катодом: капельно-искрового разряда и при вскипании в канале. Они требуют малой энергии для возбуждения эмиссионного спектра, что подразумевает миниатюрный конструктив. Создан прибор для целей медицинской диагностики. Для контроля состояния окружающей среды Разработана мультисенсорная окситермографическая установка с возможностью одновременной регистрации потребления кислорода и выделения углекислого газа.

Радиохимия

Институт активно участвовал в постановке и проведении радиационных, радиогеохимических и радиоэкологических исследований в местах захоронения ядерных объектов, изучения последствий ядерных испытаний и радиационных аварий на Южном Урале и на Чернобыльской АЭС. Разработаны методы ландшафтно-геохимического и радио экологического картографирования, радиоэкологического мониторинга за ерязненных территорий и акваторий, моделирования поведения и прогноза миграции радионуклидов в окружающей среде и пищевых цепях. Все это обеспечило поддержку принятия решений по организации необходимых мероприятий для профилактики заболеваний населения. Институт вовлечен в работы по обоснованию и сопровождению техно логических процессов на предприятиях ядерного топливного цикла, обращению с радиоактивными отходами, разработке новых радиофармацевтических форм. Исследовано поведение ряда трансурановых элементов в необычных степенях окисления, что позволило раз работать новые методы их выделения, разделения и определения. Разработаны научные основы новых технологий переработки отработавшего ядерного топлива, включающая выделение делящихся урана и плутония для их возврата в топливный цикл, фракционирование образующихся радиоактивных отходов для раздельного обращения с их компонентами.

Предложены новые материалы – алюмо-железо-фосфатная стекломатрица и минералоподобная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов. Показана их эффективность и технологичность для долговременного хранения отвержденных отходов. Показана перспективность использования углеродных наноматериалов (наноалмазы, нанотрубки) для иммобилизации ряда радионуклидов без носителей для целей ядерной медицины. Разработаны научные основы создания нового класса конструкционных материалов для ядерной энергетики – малоактивируемые или с ускоренным спадом наведенной радиоактивности.



1 сентября 2022 г. открыт официальный Telegram-канал Института геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) им. В.И. Вернадского РАН.

Подписывайтесь, используя QR-код или переходите по ссылке: https://t.me/geokhi

Канал посвящён популяризации научных исследований, проводимых сотрудниками ГЕОХИ РАН в области наук о Земле, аналитической химии, радиохимии, биогеохимии, лунно-планетных и морских исследований. Здесь также можно найти самую актуальную информацию о предстоящих мероприятиях Института (научные конференции, защиты диссертаций…), о возможностях сотрудничества, о поступлении в аспирантуру и др. Канал может заинтересовать студентов, аспирантов, научных сотрудников, старшеклассников, школьных учителей и преподавателей ВУЗов, преподающих дисциплины естественно-науч-

К 150-летию со дня рождения М.С. Цвета

14 мая 2022 г исполнилось 150 лет со дня рождения Михаила Семеновича Цвета - создателя хроматографического метода исследования.

Датой открытия хроматографии считается 21 марта 1903 г., когда М.С. Цвет сделал доклад на заседании биологического отделения Варшавского общества естествоиспытателей «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу».

Хотя по образованию и роду занятий Цвет был ботаником, результаты его открытия столь значимы для всех естественных наук, что Федерация европейских химических обществ, например, приводит имя Цвета, наряду с четырьмя другими русскими именами - Ломоносова, Менделеева, Бутлерова и Семенова, - в числе ста выдающихся химиков прошлого. Открытие этого метода получило широкое признание и послужило основой для создания ряда новых направлений аналитической химии: газовой хроматография, жидкостной хроматография, тонкослойной хроматография. Метод Цвета широко применяется во многих областях науки и техники. С помощью метода теперь осуществляется множество технологических процессов: определение степени чистоты индивидуальных продуктов, очистка их от примесей, разложение сложных естественных веществ на компоненты и выделение этих компонент, контроль продуктов и товаров и т.д.

М.С. Цвет умер в 1919 году в возрасте 47 лет. Михаил Цвет так и не дождался признания. Он не узнал, что его гениальному изобретению своими открытиями будут обязаны не менее шести лауреатов Нобелевской премии. Его могила на долгое время была затеряна, но ее отыскали в 1992 г. На территории воронежского Акатова монастыря была установлена памятная стела с надписью: «*Ему дано открыть хроматографию, разъединяющую молекулы и объединяющую людей*».

В Вестнике РАН за 2003 г. (Т.73 ,№7, с.637-646) В.А. Даванковым и Я.И. Яшиным к столетию создания метода опубликована статья об истории открытия метода и его развитии (https://metodolog.ru/00151/00151.html).

К 150-летию со дня рождения М.С. Цвета Научные советы РАН по аналитической химии и физической химии провели конкурс научных работ по двум направлениям: аналитической хроматографии и физикохимии ионообменных и сорбционных процессов для молодых ученых. По итогам конкурса на IV съезде аналитиков России были отмечены его победители.

Другие материалы о Михаиле Цвете:

Драмы науки: трагедия в стиле «цвет»

Симон Шноль. Михаил Семенович Цвет (1872–1919)

Статья о Михаиле Цвете в Википедии

Сенченкова Е. М. Михаил Семёнович Цвет. 1872—1919 / АН СССР. — М.: Наука, 1973. — 307 с. — (Научно-биографическая серия).

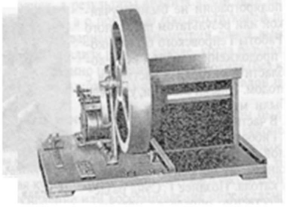
Цвет М. С. Избранные труды / РАН, Ин-т истории естествознания и техники им. С. И. Вавилова, Отд-ние химии и наук о материалах, НСАХ РАН; отв. ред. Ю.А. Золотов. — М.: Наука, 2013. — 678 с. — (Памятники отечественной науки. XX век). — ISBN 978-5-02-035867-6.

К 100-летию открытия полярографии

Полярографии 100 лет:некоторые вопросы истории метода, взгляд изнутри

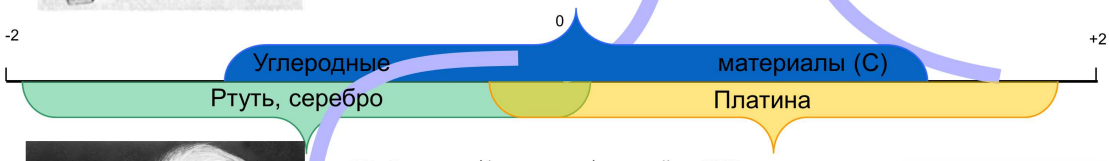
Чешский ученый Ярослав Гейровский (*фото*), изучая кривые поляризации ртутного капельного электрода (р.к.э.) ,в 1922 г. обнаружил, что ток электролиза при некоторых потенциалах зависит от концентрации вещества в растворе (деполяризатора). Так был открыт аналитический метод с применением р.к.э., за что автору открытия присудили Нобелевскую премию в 1959 г. Кривые поляризации были названы полярограммами, прибор для их регистрации-полярографом. Вначале использовали ручной способ изменения потенциала (мануальная полярография) на реохорде. Затем появился автоматический прибор - полярограф.

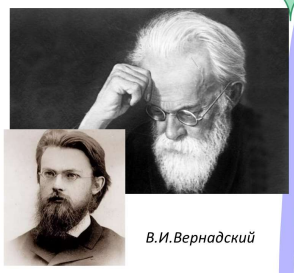
По решению ИЮПАК, в порядке исключения, терминология Я. Гейровского для р.к.э. сохранилась в память об ученом как частный случай метода вольтамперометрии (ВА).



В 1925 году Я.Гейровским и японским ученым М.Шиката был сконструирован полярограф - первый автоматический прибор (*на фото слева*), с созданием которого началось развитие полярографического метода анализа.

В становлении и развитии полярографии участвовали ученые ряда стран Европы и Азии, в том числе и СССР. В 30-х годах большой интерес к методу проявил В.И. Вернадский и его ученики: Е.Н. Варасова, А.П. Виноградов. Обратил внимание на метод А.Е. Ферсман и др.





В.И.Вернадский

Е.Н. Варасова (фото справа) первый в СССР исследователь пополярографии,: сотрудница В.И. Вернадского и ученица Я. Гейровского, опубликовала первую работу по полярографии в 1930 г. Родилась в 1905 г. в г. Вишера. *Была репрессирована и расстреляна в 1938 г.*

Из дневников В. И. Вернадского. 1937. С. 16. «*В 1937 году вышла по моей инициативе (книга), переведённая с чешского работавшей у меня Е.Н. Варасовой - чешки. Не знаю её судьбы*».Варасова Е.Н. до недавнего времени сообществу электроаналитиков былаьсовершенно неизвестна.

Первое время полярографию использовали в основном при изучении объектов неорганической природы (в геохимии, металлургии, координационной химии и т.д.). Были и исключения (востановление нитробензола на р.к.э. изучали в лаборатории Я. Гейровского в 1925 г.). Появилось сообщество химиков, которых объединял р.к.э. и полярограф - полярографисты. Не менее интересным событием представляется появление своей области разработок, направленной на создание новой аппаратуры (Казань, Томск, Москва, Ленинград, Свердловск).

А.П.Виноградов

А.П.Виноградов:

1936 г. – заместитель В.И.Вернадского по Биогеохимической лаборатории (Биогел) АН СССР, сначала образованной в Ленинграде, затем переведенной в Москву и позднее, в 1947 г. преобразованной в ГЕОХИ РАН;

1936 – стажировка в лаборатории Я.Гейровского в Праге, а затем постановка метода в Биогел;

Во всех известных публикациях считается, что с этого события и началось развитие полярографии в СССР;

В этом же 1936 году были организованы курсы по полярографии в Одессе профессором Е.С.Буркером, там же был налажен выпуск первых советских полярографов.

До недавнего времени также счиалось, что первую в СССР работу, посвященную полярографическому анализу - "Полярографический метод в аналитической химии" опубликовал А.П.Виноградов в 1939 г. в трудах I-ой Всесоюзной конференции по аналитической химии (29 ноября-4 декабря 1939 г.). В некоторых публикациях ошибочно указываются 1933 г. или 1936 г.).

Полярография и вольтамперометрия – именно в этих областях электрохимического анализа были достигнуты наибольшие успехи благодаря появлению электронных измерительных устройств. Полярографы, оснащенные микропроцессорами и компьютерами, сделали возможной автоматизацию измерительного процесса и обработки данных. Применение дополнительных устройств (дозаторов, приспособлений для смены проб и др.), управляемых микропроцессорами, позволило полностью автоматизировать серийные анализы и измерения в потоке.

1959 г., Прага, И.П. Алимарин с лауреатом Нобелевской премии, создателем полярографического метода анализа Я. Гейровским

1962 г., во время визита в ГЕОХИ: слева направо А.Н.Фрумкин, А.П. Виноградов, И.М.Кольтгоф, И.П.Алимарин

В середине XX века А.Н. Фрумкин обратил внимание этого сообщества на электрохимические процессы с участим органических соединений. Появилась аббревиатура ЭХОС и вместе с этим сообщество органических электрохимиков, которые активно применяли полярографию для изучения свойств органических веществ в растворах. Сравнительно в небольшой период был получен большой массив информации о поведении органических веществ на р.к.э. и электродах из других материалов, обобщенный в монографиях, трудах конгрессов, конференций, обзорах, журнальных статьях и т.д. В СССР Всесоюзные конференции по полярографии периодически проводились под эгидой НСАХ АН (затем РАН), как правило, в столицах союзных республик или крупных городах страны.

Полярографию на всем пути своего развития использовали не только как метод химического анализа. Р.к.э. оказался идеальным инструментом тонких исследований сложных многостадийных процессов в ЭХОС при изучении механизма электродных реакций. Здесь успех был достигнут не только за счет уникальной аппаратуры, но и использования неводных растворителей, что открыло путь к частицам радикальной природы, низких степеней окисления металлов в комплексах и т.д.

70-е годы. Группа специалистов по электрохимическим методам анализа в ГЕОХИ.: Сидят (слева направо): А.Г. Стромберг, Ю.И. Усатенко, В.Ф.Торопова, И.П.Алимарин, О.А.Сонгина, В.Г.Сочеванов, Р.Г.Пац; стоят(слева направо): И.В.Пятницкий, М.С.Захаров, П.К.Агасян, Ю.С.Ляликов

Использование неводных сред позволило выявить промежуточные стадии, в том числе с образованием радикалов. Методология ЭХОС остается актуальной и сейчас, когда отошли от р.к.э. из-за токсичности ртути, в том числе при изучении объектов биомедицины.

В оригинальных работах электроаналитиков еще «ртутного периода» были предложены принципы полярографии с накоплением (Москва, Томск, Свердловск и др.). Токсичность ртути законодательно изменила ход событий. Новые материалы для электродов и технологии обновления поверхности сформировали новый период уже собственно вольтамперометрии на микроэлектродах. Электрохимическая ячейка, в которой генерируется аналитический сигал, стала предметом особого внимания в рамках методологии нанореактора со своими проблемами воспроизводимости степени шероховатости поверхности электрода. Новая область электроаналитики получила название элетрохимической сенсорики. Здесь собственно электрод выступает как преобразователь электрохимической информации (ток, потенциал на поверхности и т.д.).

Вольтамперометрические анализаторы сегодня

Что ждет электроаналитиков в перспективе? По числу бит информации ВА проигрывает ряду физических методов, но до сих пор остается популярной за счет простоты аппаратуры, дешевизны, миниатюризации. Перспектива методологии ВА связана с новыми материалами для химической модификации электродов, а также с технологиями модифицирования на принципах 3-D печати, в том числе с применением наноматериалов, и использования новых математических подходов для описания процессов на электродах и некоторые другие задачи.

Что ждет электроаналитиков в перспективе? По числу бит информации ВА проигрывает ряду физических методов, но до сих пор остается популярной за счет простоты аппаратуры, дешевизны, миниатюризации. Перспектива методологии ВА связана с новыми материалами для химической модификации электродов, а также с технологиями модифицирования на принципах 3-D печати, в том числе с применением наноматериалов, и использования новых математических подходов для описания процессов на электродах и некоторые другие задачи.

«Полярографии 100 лет: некоторые вопросы истории метода, взгляд изнутри. *Будников Г.К.[1], Широкова В.И.[2]*»
[1]Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова,
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Тезисы докладов: общая информация

Программа съезда включала следующие мероприятия:

1. Конференция «Аналитика России»:
2. Конференция по рентгеновским методам анализа
3. Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»
4. Конференция «Экоаналитика»
5. Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации
6. Симпозиум по аналитическому приборостроению
7. Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»
8. Годичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии
9. Круглые столы, выставки приборов и книг, лекции, конкурсы, культурная программа

Кодировка заседаний (сессий) состоит из даты заседания, типа сессии Пл, У, Ст (Пленарная, Устная, Стендовая) и порядкового номера в пределах дня.
Например, 28-У3 это устная сессия №3, которая состоится 28 сентября,

В сборник тезисов включены материалы, представленные участниками практически без редактирования. Лишь там, где это было необходимо, применено установленное форматирование для сохранения единства представления материала.

Тезисы представлены последовательно по сессиям, согласно Программе. Сначала идут материалы Устных заседаний, а потом Стендовых сессий.

Титул страницы тезисов включает: Код сессии/номер доклада, Название сессии (мероприятие), далее Регистрационный номер тезисов, Тип доклада. Пример, одного из титулов приведен ниже.

Сессия: 26-Пл/1	Пленарные доклады
Рег. № 481 /	Пленарный

Тезисы участников не оплативших взносы в сборник не включены, как и было указано в правилах приема материалов и в дополнительных сообщениях по электронной почте. Тезисы участников, которые по каким-то причинам не смогли представить доклад, отмечены в титуле страницы (после Рег. № nnn /) предложением «Доклад не был представлен».

Тезисы докладов

Сессия: 26-Пл/1 Пленарные доклады
Рег. № 481 / Пленарный

Изменения в сфере высшего химического образования: тенденции, актуальные задачи, подходы к их решению

Успенская И.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, ira@td.chem.msu.rul

В докладе в сжатом виде представлена информация об основных изменениях нормативно-правовой базы, регламентирующей деятельность высших учебных заведений, и «дорожной карте» реализации этих изменений в высшей школе.

Более подробно рассмотрены вопросы многовариантности образовательных траекторий в высшем образовании, предлагаемые способы сохранения национальных образовательных традиций в связи с общемировыми тенденциями интернационализации науки и образования, различные подходы к реализации поручений Президента о предоставлении обучающимся смены направления подготовки на ранних стадиях обучения. В качестве примера представлены разные варианты формирования учебного плана, предусматривающие возможность совместного обучения студентов 1-го курса, поступивших на УГСН 040000 Химия (на примере МГУ имени М.В. Ломоносова и УрФУ имени первого Президента Б.Н. Ельцина). Сформулированы принципы и основные подходы, положенные в основу разработки ФГОС 4-го поколения.

Приведена информация о предложения ФУМО по УГСН 040000 Химия и работе комиссии МОН по внедрению механизмов, обеспечивающих разработку и реализацию образовательных программ высшего образования, учитывающих возможность одновременного получения обучающимися нескольких квалификаций.

Экспрессные биоаналитические системы: Новые подходы и возможности

Дзантиев Б.Б., Жердев А.В.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук, Москва,
dzantiev@inbi.ras.ru

Уникальные способности антител и других рецепторных биомолекул образовывать высокоаффинные и специфичные комплексы с разнообразными соединениями, выявляя аналиты в различных мультикомпонентных биопробах, обусловили востребованность биоаналитических систем в медицинской диагностике, экологическом мониторинге, контроле потребительской продукции, обеспечении безопасности населения. Исследования последних лет существенно расширили возможности направленного конструирования биорецепторных молекул и создания экспрессных тест-систем с их использованием. В настоящем докладе будут рассмотрены тенденции и перспективы таких работ, а также охарактеризованы разработанные биоаналитические системы.

Сочетание наночастиц разных типов, используемых в качестве выявляемых маркеров и носителей для реагентов, позволяет существенно усилить аналитический сигнал, генерируемый единичным образующимся иммунным комплексом. Применение функционализированных наночастиц с иммобилизацией на их поверхности как иммунореагентов, так и компонентов взаимодействующих модулей обеспечивает агрегацию наночастиц и возможность выявлять концентрации аналитов на два порядка ниже, чем с помощью традиционных методик. Такие усиленные системы были реализованы в иммунохроматографии для обнаружения низко- и высокомолекулярных аналитов, а также специфических антител. Предел обнаружения эффективно снижают магнитные частицы – носители иммунореагентов, позволяющие быстро сконцентрировать молекулы аналита в малом объеме, отделив их от остальных компонентов проб. Показаны преимущества магнитного концентрирования при обнаружении различных токсичных контаминант – пестицидов, микотоксинов, антибиотиков. Металлические наночастицы охарактеризованы как нанозимы – катализаторы оксидазных реакций, обеспечивающие существенную амплификацию аналитического сигнала. Рассмотрены возможности применения эффекта гигантского комбинационного рассеяния для выявления низких концентраций иммунных комплексов на поверхностях, модифицированных наночастицами. Описаны критерии, определяющие эффективность биоаналитического применения различных наночастиц, факторы, лимитирующие пределы обнаружения аналитов.

Помимо антител, в современных биоаналитических системах все активнее используются альтернативные рецепторные молекулы. Так, аптамеры – олигонуклеотидные рецепторы – характеризуются большей стабильностью, меньшей стоимостью по сравнению с антителами, простыми способами модификации аналит-связывающих сайтов. Сочетания комплементарных олигонуклеотидных цепочек позволяют без разделения реагентов в режиме реального времени регистрировать связывание молекул аналита, сочетая экспрессность с низкими пределами обнаружения. На примере охратоксина А рассмотрены реализации аптамерных тест-систем с фото- и флуориметрической детекцией, условия генерации сигнала посредством безизлучательного переноса энергии в лиганд-рецепторных комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-04-00370).

Сессия: 26-Пл/3 Пленарные доклады
Рег. № 607 / Пленарный

Разработка Российских масс-спектрометров – 65 лет истории (по материалам лекции на вручении медали Томсона 2022 года)

Галль Л.Н.

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук. Россия. С-Петербург, lngall@yandex.ru

23 марта 2022 года решением Томсоновского комитета Международного масс-спектрометрического фонда и его восемнадцати филиалов профессор Л.Н.Галль была награждена медалью Томсона «в знак признания большого вклада в мировую масс-спектрометрию». Этот вклад состоял в разработке серийных и уникальных масс-спектрометров для решения последовательно развивающейся масс-спектрометрии в СССР и затем – в России для решения научных и технологических задач, соответствующих требованиям своего времени.

Я закончила в 1957 году Радиофизический факультет Ленинградского Политехнического института (ЛПИ им. М.И.Калинина) по специальности «Физическая электроника» и по распределению поступила на работу в лабораторию масс-спектрометрии СКБ аналитического приборостроения. Основным направлением масс-спектрометрических разработок в это время были приборы для изотопного анализа. Полное отсутствие каких-либо контактов с мировым масс-спектрометрическим сообществом позволил нам организовывать наши разработки полностью независимо, что, как оказалось впоследствии, привело к тому, что по многим параметрам наши приборы того времени превышали мировой уровень. В эпоху «атомного проекта» были разработаны уникальные масс-спектрометры для изотопного анализа урана в газовой и твердой фазе: МИ1306, МИ1320 и МИ3301, чувствительность которого по урану составляла 10^{-15} грамме, а изотопическая чувствительность – 10^{-7}. Эти разработки были связаны как с разработкой теории расчета и внедрением нового класса магнитных секторных масс-анализаторов, в том числе МИ3301 – с двойной фокусировкой и (впервые в мире) – с обратным порядком каскадов Н-Е, так и с разработкой источников ионов с принципиально новыми ионизаторами и оптическими системами. После внедрения масс-спектрометрии в исследования и контроль нефти и нефтепродуктов были разработан и стали массовыми приборы «единой серии» с двойной фокусировкой: МХ 1320 и МХ1310, причем последний из них был первым масс-спектрометром своего времени с разрешающей способностью 100000. Наиболее существенный скачок в масс-спектрометрии был связан с ее внедрением в биохимию, где масс-спектрометры стали незаменимыми инструментами в исследованиях структуры и свойств биополимеров и биомолекул, а также в фармакологии при разработке новых лекарственных средств. Здесь оказалось необходимым создание нового метода получения ионов – электрораспыление растворов нелетучих соединений, получивший первоначальное авторское название ЭРИАД (А.Фенном переименован в электроспрей). Электроспрей, в 2002 году отмеченный Нобелевской премией, совместно с времяпролетными масс-анализаторами – масс-рефлектронами разного типа и Орбитрепом, в настоящее время является самым используемым методом в химических и биохимических исследованиях. А ЭРИАД в настоящее время развивается как новый и весьма перспективный метод элементного анализа, уже отмеченный в 2019 году премией в области нашей аналитической химии.

Новые масс-спектрометрические приборы комплекса МТИ-350 в настоящее время разрабатываемые совместно с ЭЗАН, позволяют заменить попавшие под санкции импортные масс-спектрометры в ядерно-топливном цикле, а новый МТИ-280 является прибором, предназначенный для анализа стабильных изотопов широкого круга элементов, используемых в ядерной медицине.

Элементный анализ объектов Солнечной системы: ядерно-физические методы

Митрофанов И.Г.

Институт космических исследований Российской академии наук, Москва
mitrofanov@np.cosmos.ru

Знание элементного состава вещества небесных тел Солнечной системы является основой для выяснения условий их образования и эволюции, для понимания процессов формирования всей Солнечной системы в целом. Поверхность небесных тел излучает собственное γ-излучение от естественных радиоактивных изотопов калия, тория и урана, интенсивности ядерных гамма линий от этих изотопов зависят от их содержания в веществе. Если у планеты нет толстой атмосферы, то тяжелые заряженные частицы Галактических космических лучей (ГКЛ) бомбардируют ее поверхность и создают в верхнем слое вторичное нейтронное и гамма-излучение. Энергетический спектр нейтронов зависит от состава элементов с большим сечением поглощения нейтронов и от массовой доли водорода, присутствие которого влияет на эффективность замедления нейтронов в веществе с поверхности. Энергетический спектр вторичных гамма-лучей включает ядерные спектральные линии, энергии и интенсивности которых зависят от спектрального состава основных породообразующих элементов.

Измерения энергетических спектров собственного излучения нейтронов и гамма-лучей на борту космического аппарата на орбите вокруг небесного тела позволяют провести элементный анализ вещества поверхности этих объектов. В докладе будет представлен обзор результатов анализа вещества Марса на основе данных космических экспериментов ГРС и ХЕНД на борту марсианского спутника НАСА «Марс Одиссей». Также будут представлены результаты глобального картографирования массовой доли воды в составе реголита лунной поверхности на основе данных измерений нейтронного телескопа ЛЕНД на борту лунного спутника НАСА «ЛРО». Будут обсуждаться перспективные космические эксперименты МГНС и ЛГНС для изучения состава поверхности Меркурия (проект ЕКА «БепиКоломбо») и Луны (российский проект «Луна-26»).

Известно, что для анализа элементного состава небесного тела также может быть применен метод активного просвечивания поверхности импульсами нейтронного излучения (*нейтронный каротаж*). Спектрально-временной анализ послеимпульсного альбедо гамма-лучей и нейтронов позволяет судить об элементном составе и массовой доле водорода в веществе небесного тела с возможностью оценки степени неоднородности его состава по глубине. Очевидно, что указанный метод применим только для экспериментов на аппаратах на поверхности небесного тела. В докладе будут представлены результаты измерений массовой доли воды в веществе поверхности кратера Гейла на Марсе, которые были получены указанным методом в эксперименте DAN на борту марсохода НАСА «Кюриосити». В перспективе метод нейтронного каротажа планируется применить для детального исследования состава вещества наиболее интересных участков поверхности Луны, Марса и Венеры.

Аналитические проблемы экокатарсиса Земли

В.С. Петросян

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, АО «РТ-Инвест»,
Секция химии Российской академии естественных наук, Москва, valpetros@mail.ru

Термин «экокатарсис» состоит из двух греческих слов: «ойкос» - среда обитания и «катарсис» - очищение, т.е. «экокатарсис» означает «очищение среды обитания». Основные причины, приведшие к необходимости экокатарсиса Земли, автор впервые сформулировал в публичной лекции в Открытом Экологическом Университете (ОЭУ) 02 марта 2022 года: 1) Спасение людей от массовых онкологических заболеваний, разнообразных сердечно-сосудистых болезней и интенсивного разрушения гормональных систем; 2) Предотвращение на Земле глобального изменения климата и 3) Спасение человечества от вымирания в результате глобальных вирусных пандемий.

Пути реализации экокатарсиса Земли были предложены нами в докладах на Конференции РАН в Москве 26 апреля 2022 года и в заключительной лекции проекта ОЭУ «Планете Земля необходим экокатарсис» 27 апреля 2022 года: 1) Законодательно запретить продажу и использование без разрешения предметов, содержащих радиоактивные и токсичные вещества, в первую очередь, органические производные ртути, кадмия, свинца, фтора, хлора, брома, а также других супертоксикантов (по утверждённым Правительством РФ перечням); 2) Запретить использование технологий, приводящих к попаданию в среду обитания радиоактивных и токсичных веществ и отдавать предпочтение наилучшим доступным технологиям (НДТ); 3) Осуществлять постепенный переход к разумному комбинированию углеродной, низкоуглеродной и безуглеродной энергетики, внимательно отслеживая тенденции в глобальном изменении климата, а также в изменении содержания кислорода в атмосфере мегаполисов; 4) Законодательно, включая международный уровень, запретить функционирование лабораторий по созданию новых штаммов микробиологических патогенов, вызывающих массовое инфицирование, эпидемии и пандемии.

Уже из вышесказанного понятно, что важная роль в реализации экокатарсиса Земли принадлежит специалистам, владеющим современными методами анализа радиоактивных и токсичных веществ, вызывающих онкологические и сердечно-сосудистые заболевания, гормональные разрушения и другие болезни (бета- и гамма-радиометры, газовые и жидкостные хроматографы с масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным детектированием и др.), а также методами диагностики в организмах людей явлений, предшествующих возникновению и развитию болезней, включая патогенные инфицирования различными вирусами и бактериями (ЯМР-томография, лазерная спектроскопия, УЗИ, иммуноферментный анализ и др.).

Особое внимание химикам-аналитикам необходимо обратить на такие суперэкотоксиканты как бенз(а)пирен, бенз(к)флуорантен, акриламид, муравьиный и уксусный альдегиды, гексахлорбензол, полихлорированные и полибромированные бифенилы, дибензодиоксины и дибензофураны, перфторалканы и соответствующие карбоновые кислоты, ДДТ, атразин, глифосат, диалкилфталаты, цианотоксины и динофлагелляты, органические и неорганические производные тяжёлых металлов (особенно, таллий, метилртуть, этилсвинец и бутилолово).

И, конечно же, первостепенное внимание необходимо уделять проблеме негативных эффектов накопившихся на Земле свалок твёрдых коммунальных отходов (ТКО), выбрасывающих в негорящем и горящем состояниях в экосистемы Земли супертоксиканты и парниковые газы, негативно влияющие на здоровье людей и глобальное изменение климата.

Групповой анализ органических соединений: проблемы и перспективы

Вершинин В.И.

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

Групповым анализом называют вид количественного анализа, цель которого - определение суммарного содержания ряда аналитов, однотипных в структурном и/или функциональном отношении. Как правило, это органические соединения, которые в ходе анализа не разделяют. Возможно последовательное и раздельное определение нескольких групп таких соединений, например, алканов, аренов, нафтенов и олефинов в нефтепродуктах или белков, жиров и углеводов в пищевых продуктах. Групповой анализ (ГА) возник еще в начале XX века, но его методологические и метрологические аспекты аналитики не изучали, так как занимались в основном определением индивидуальных соединений [1]. Однако число известных органических соединений настолько выросло, а свойства многих из них оказались настолько близки, что раздельное определение содержания каждого из них (покомпонентный анализ) в XXI веке стало нецелесообразным, а иногда и невозможным (конформеры и т.п.). Соответственно выросло значение ГА. Теперь суммарное содержание ряда аналитов определяют (или оценивают в пересчете на стандартное вещество) приблизительно в 20 % всех анализов [2]. Однако объем и результативность научных исследований в области ГА по-прежнему недостаточны. Недооценка ГА в РФ проявляется и в других формах: его не включают в программы учебных дисциплин и не рассматривают в учебниках; почти нет ГСО с аттестованными показателями группового состава; многие стандартные методики ГА имеют низкую точность, но все еще не заменены.

В ОмГУ с 2004 г. проводятся исследования, направленные на развитие теоретических и метрологических аспектов ГА, а также повышение его точности [3]. Основной метод - молекулярная спектрометрия в ИК, УФ- и видимой области. Объекты анализа - нефтепродукты, природные и сточные воды, пищевые продукты, а также модельные смеси известного состава. Направления исследований: математическое моделирование систематических погрешностей, разработка новых и оптимизация известных интегральных показателей, оценка аналитических возможностей многомерных градуировок разного типа; разработка частных методик ГА. В докладе кратко охарактеризованы результаты проведенных исследований. В частности, даны рекомендации по формированию групп совместно определяемых соединений, изучены причины появления систематических погрешностей (внутригрупповая селективность, отклонения от аддитивности и др.), предложены способы повышения точности ГА. Некоторые из разработанных методик применяются в испытательных лабораториях. Показана возможность интервальной оценки суммарного содержания однотипных аналитов с учетом предельных значений систематической погрешности. Намечены перспективы дальнейших исследований в области методологии и метрологии ГА.

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. М.: Академия. 2007.

2. Baena J.R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. № 10. P.641.

3. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей). Монография. Омск: ОмГУ, 2016. 288 с.

Пробоподготовка в МС-ИСП

В. К. Карандашев

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, karan@iptm.ru

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) в последние десятилетия получил широкое распространение в различных областях науки и техники. Несмотря на то, что метод позволяет проводить прямой анализ твердых образцов с использованием лазерного пробоотбора или электротермической атомизации, наибольшее распространение получил вариант, предусматривающий анализ проб, предварительно переведенных в раствор. В зависимости от анализируемых объектов и стоящих задач используется широкий набор химических операций по их разложению. Именно эта стадия пробоподготовки во многих случаях ограничивает возможности МС-ИСП, как по кругу определяемых элементов, так и по пределам их определения. Пробоподготовка вносит наибольший вклад в неопределенность результатов анализа и становится лимитирующей стадией с точки зрения времени анализа и его стоимости.

На примере МС-ИСП анализа чистых материалов и геологических образцов рассмотрены основные подходы к пробоподготовке, обсуждены проблемы, возникающие на этой стадии, и пути их решения.

Сессия: 27-У1/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 64 / Устный

Совершенствование способов пробоподготовки и ввода проб для спектрального анализа чистых веществ

Медведев Н.С., Купцов А.В., Гусельникова Т.Я., Сапрыкин А.И.

ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

medvedev@niic.nsc.ru

Известно, что примесный состав существенно влияет на свойства функциональных материалов. По этой причине важен контроль содержания примесей в прекурсорах функциональных материалов - веществах высокой чистоты. Наиболее информативные методы количественного химического анализа в настоящее время, как по числу определяемых элементов, так и по их пределам обнаружения (ПО), это атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и двухструйной дуговой плазмой (ДДП-АЭС) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). При этом в ряде случаев аналитических возможностей этих методов в их стандартном исполнении недостаточно для контроля содержания аналитов на требуемом уровне. Основные ограничения использования этих методов это необходимость растворения и разбавления проб, низкая эффективность стандартных способов введения проб в источники возбуждения и ионизации, матричные влияния. Для устранения указанных ограничений развиваются альтернативные способы пробоподготовки и ввода проб в источники возбуждения и ионизации. В докладе будут представлены результаты использования следующих приемов снижения пределов обнаружения (ПО) аналитов:

- Использование концентрирования примесей отгонкой основы проб в виде летучих соединений.
- Применение электротермического испарения для введения в ИСП и ДДП анализируемых растворов, твердых проб и концентратов примесей.
- Разработка «метода тонкого слоя» для анализа концентратов примесей, заключающегося в выпаривании концентратов примесей на твердой подложке с последующим анализом сухого остатка методом ИСП-МС с лазерной абляцией.

Эффективность использования предложенных приемов пробоподготовки и ввода проб будет продемонстрирована на примере анализа веществ высокой чистоты: кислот, кадмия, теллура, германия, цинка, молибдена, вольфрама и др.

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

Сессия: 27-У1/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 79 / Устный

Особенности химической подготовки ультраосновных горных пород к микроэлементному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Окина О.И.[1], Ляпунов С.М.[1], Дубенский А.С. [1], Ерофеева К.Г. [1], Максимова Ю.А. [1], Чайка И.Ф. [2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН), Москва, okina@bk.ru
[2]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), Новосибирск, ivanlab211@gmail.com

При микроэлементном анализе горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) наиболее подходящим методом пробоподготовки является автоклавное разложение образцов кислотами [1]. В ходе химической обработки ультраосновных пород проблемы анализа могут быть обусловлены неполным разложением пробы вследствие присутствия в них трудноразлагаемых минералов (хромиты/шпинели), а также образованием труднорастворимых соединений, в основном, из-за высокого содержания магния, характерного для этого типа образцов. Возможная негомогенность образцов ультраосновных пород по РЗЭ и др. элементам требует разложения относительно больших навесок [2]. Так, минимальная рекомендуемая величина навески при анализе стандартного образца гарцбургита MUH-1 составляет 200 мг [3].

В настоящей работе изучено поведение матричных Al, Fe, Mg и Ti и микроэлементов Ba, Be, Co, Cr, Cs, Ga, Hf, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, Zr, РЗЭ и Y на разных этапах химической подготовки ультраосновных горных пород. Использовали стандартные образцы дунита DTS-1 (USGS) и гарцбургита MUH-1 (IAG). Для повышения концентрации Be, Cs, Hf, Mo, Nb, Rb, Ta, Th, U, Zr, РЗЭ и Y в анализируемых фракциях использовали два разных вида добавок: стандартный раствор и контрольный образец ультраосновной щелочной породы нефелинита NKT-1 (IAG, GeoPT). Дополнительно это позволило исследовать влияние разных матриц и форм добавляемых элементов на степень их растворения на разных стадиях пробоподготовки.

Показано, что на стадии автоклавного разложения основная часть Be, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, U и V, 65 – 85 % Zr и Hf, 32 – 52 % Co, Cr, Ga и 20 – 32 % Fe переходит в раствор; Al, Ba, Li, Mg, Pb, Sc, Sr, Th, РЗЭ и Y практически полностью остаются в осадке. Наиболее труднорастворимыми оказались соединения Al, Li, Sc и Th, из которых около 80 % перешли в раствор только после вторичной обработки осадка азотной кислотой. Исследованные соотношения фтористоводородной и азотной кислот (5:1, 1:1 и 1:2) обеспечивали полное разложение хромита и влияли на условия растворения осадка, формировавшегося на автоклавной стадии. В результате проведенных экспериментов предложена универсальная схема химической подготовки, обеспечивающая полное растворение образцов ультраосновной породы с различным содержанием магния при анализе навески 300 мг. На примере реального образца исследованы проблемы анализа особого типа редко встречающихся ультраосновных пород с перовскит-магнетитовой минерализацией.

Список литературы:

1. O. Okina et al. Geostand. and Geoanal. Res. 2016, v. 40, p. 583 – 597.

2. K. Nakamura et al. Geostand. and Geoanal. Res. 2007, v. 31, p. 185 – 197.

3. Certificate of Analysis, IAG MUH-1 (Ultramafic rock), International Association of Geoanalysts. http://iageo.com/wp-content/uploads/2020/03/MUH-1-Certificate-of-analysis-revised-4th-November-2016.pdf . Last date 09.04.2020

Сессия: 27-У1/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 202 / Устный

Обеспечение аналитических лабораторий оборудованием, материалами и поддержкой в современных условиях.

Каменщиков А.Е., Акимова А.В., Ярына В.А., Лазарева Ю.В.

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ», Москва, info@lab-test.ru

Состояние рынка аналитического оборудования претерпело серьезные изменения в текущем году, и в условиях непростой экономической ситуации как потребители, так и поставщики столкнулись с невозможностью продолжения многолетнего сотрудничества с абсолютным большинством мировых корпораций. Наша компания не является исключением, и в настоящем докладе хотелось бы рассказать о некоторых решениях, которые, как нам кажется, позволят преодолеть некоторые проблемные ситуации.

Основными направлениями деятельности нашей компании в области аналитического оборудования являются:

- Элементный анализ. Поставка оптических эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и искровых эмиссионных спектрометров производства FPI (КНР). Также, мы продолжаем, и даже усиливаем сотрудничество с производителем энергодисперсионных рентгенофлоуресенцентных спектрометров производства Xenemetrix (Израиль).
- Дополнительное оборудование, а также оборудование для пробоподготовки для различных инструментальных методов. Широкая линейка систем очистки воды производства Ion Exchange (Индия) для получения воды типов 1,2,3 для различных лабораторных нужд. Системы очистки кислот, прессы, мельницы, системы сплавления и другое дополнительное оборудование.
- Оборудование для исследований порошков и свойств пористых структур производства Altamira (КНР).

Параллельно налаживается:

- Поставка комплектующих и расходных материалов к эксплуатируемому оборудованию через посредников в дружественных странах. Цены и сроки поставок значительно возрастают. Желательно доверительное и ответственное взаимодействие поставщика и пользователя с целью планирования потребностей, оптимизации складских запасов и логистических издержек.
- Работа над локализацией производства комплектующих и расходных материалов.
- Осуществление ремонта на уровне электронных компонентов, без замены блоков. Использование доступных аналогов.
- Поддержка ранее поставленного оборудования различных производителей. Разработка базы данных – информационной платформы для мобилизации ресурсов.

Мы прикладываем максимум усилий для усиления поддержки пользователей не только нашего, но также оборудования других производителей. Основная идея – поддержка экономики страны, а также собственное развитие.

Сессия: 27-У1/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 477 / Устный

Микроволновое разложение отходов Sm-Co магнитов с последующим определением основных и примесных элементов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, Ленинский проспект 31, РФ natalya.korotkova.95@mail.ru

Широкая область применения постоянных магнитов на основе сплава Sm-Co и их высокий промышленный оборот создали предпосылки к возникновению проблемы рентабельной переработки их отходов. Отходы магнитных материалов на основе Sm и Co, содержат в качестве основных компонентов Sm и Co в диапазоне 30–60 % масс., а также Fe, редкоземельные (La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu), тугоплавкие (Zr, Nb, Mo, Hf) и цветные металлы (Mg, Mn, Al, Ti, Cr, Ni, Cu) в диапазоне $n\cdot10^{-4}$–$n\cdot10^{-1}$ % масс. Столь сильный разброс содержания основных и примесных элементов создает проблему анализа данного объекта. Среди аналитических методов наиболее интересными в данном случае являются методы, основанные на индуктивно-связанной плазме (ИСП), ИСП-МС и ИСП-АЭС, благодаря возможности проведения многоэлементного анализа, высокой чувствительности, широкому динамическому диапазону концентраций и высокой скорости анализа. Однако при этом встает вопрос о пробоподготовке столь сложных объектов. Наиболее подходящим методом для разложения является микроволновая система, так как ее использование позволяет сократить время разложения, снижает риск внешнего загрязнения и требует меньшего количества кислот [1].

В ходе исследования была разработана одноэтапная процедура разложения отходов Sm-Co магнитов, содержащих тугоплавкие металлы, в микроволновой системе. Выявлено и исследовано влияние концентрации и соотношения кислот ($HCl/HNO_3/HF/H_2SO_4$), времени (15–60 минут) и температуры (150–250°C) нагрева на степень вскрытия объектов. Экспериментальные параметры, связанные с процессами микроволнового разложения, были оптимизированы для достижения количественного извлечения элементов (> 95%) путем анализа эталонного материала отходов Sm-Co магнитов.

Для количественного определения основных и примесных элементов разработана методика прямого определения Al, Mg, Ti, Cr, Mn, Nb, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Hf, Ni, Cu, Fe, Zr, Nb, Mo, Si, Sm и Co методом ИСП-АЭС и ИСП-АЭС. Выявлено и исследовано влияние матричных компонентов на определяемые элементы. С целью минимизации матричного эффекта изучено влияние рабочих параметров ИСП-АЭС (мощности и скорости распылительного потока для ИСП-АЭС) с использованием двух режимов наблюдения плазмы (аксиального и радиального) и ИСП-МС (глубины плазмоотбора, скорости распылительного потока, потенциала на линзе-экстракторе и скорости подачи образца). Точность методики подтверждена с помощью метода введено-найдено и анализа стандартных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2020-782) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН и АО «ГИРЕДМЕТ»

Список литературы:

1. Balaram V, Subramanyam KSV. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. // Advances in Sample Preparation. 2022. Vol. 1. P. 1–18. https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100010

Некоторые проблемы и решения при анализе геологических образцов

Колотов В.П.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, kolotov@geokhi.ru

Получение результатов химического анализа нового качества при проведении исследований в области геохимии, космохимии и др. дисциплинах является ключевым условием достижения прорывных результатов, генерации новых знаний. Под новым качеством аналитических результатов здесь понимается возможность проведения определений с более низким пределом обнаружения, корректно оцененной неопределенностью измерений, высоким пространственным разрешением, правильностью или при использовании уникальных решений (технических, вычислительных и т.п.). МС-ИСП является сегодня ведущим методом определения ультранизких концентраций элементов и/или изотопов как в варианте валового, так и локального анализа.

Валовый анализ обычно предусматривает разложение пробы. Качество разложения определяет успех анализа в целом, внося основной вклад в общую неопределенность результатов анализа. К тому же, это трудоемкий и длительный этап, определяющий общую производительность. А для выявление природных закономерностей обычной практикой является анализ большого числа проб. Разложение в открытых сосудах не теряет своей привлекательности в силу высокой производительности, меньшей стоимости, большей гибкости, например, за счет возможности добавления реагентов по ходу процесса, возможности полного удаления кремния. Разработана оригинальная конструкция системы разложения, а также максимально формализованные процедуры анализа, что обеспечивает одновременное разложение нескольких десятков проб пород с предсказуемым результатом при минимальном участии аналитика.

С использованием статистических методов на основе СУБД разработана программа оценки накопления погрешности на всех этапах процедуры измерения. Итогом работы программы является многомерная модель результатов анализа, которая обеспечивает достоверность и гибкость при проведении их интерпретации.

Для определение сверхнизких концентраций РЗЭ (например, в ряде ультраосновных пород) предложено использовать их концентрирование на углеродных нанотрубках (УНТ), с последующим их растворением и определением РЗЭ. Для коррекции выхода РЗЭ сорбируемых УНТ использован метод изотопного разбавления для определения Nd, Dy и Yb. Разработан интерполяционный метод для оценки необходимой коррекции для других РЗЭ.

Альтернативой методу МС-ИСП растворов, может служить использование лазерной абляции как для локального, так и валового анализа. Приведены примеры применения лазерной абляции для локального анализа геологических образцов.

Сессия: 27-У2/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 614 / Устный

Современные решения для создания оптимальных условий при определении следовых содержаний элементов

Тихомиров В.М., Иванова А.Г.

ООО «Нордвестлаб», Санкт-Петербург, tvm@nordwestlab.ru

При определении содержаний элементов методами спектрального анализа, особенно в низких и ультранизких концентрациях, ключевую роль часто играют не столько возможности используемого аналитического оборудования (по чувствительности и пределу обнаружения), а условия, в которых проводятся пробоотбор, пробоподготовка и измерения.

Источником загрязнения пробы может послужить любой объект в лаборатории: посуда, вода и реактивы, воздух рабочей зоны, оператор и пр.

Компания Нордвестлаб предлагает комплекс решений, позволяющих обеспечить надлежащие условия проведения исследований и снизить вероятность загрязнения анализируемых растворов и проб в процессе пробоподготовки и измерений.

На стадии пробоподготовки (включая подготовку посуды, реактивов и калибровочных растворов) в спектральном анализе методами ААС, АЭС-ИСП, ИСП-МС предлагается использовать эффективную, простую и бюджетную альтернативу классическим «чистым помещениям» - Обеспыленное Лабораторное Рабочее Место (ОЛРМ). ОЛРМ представляет собой изготовленный из пластмассы бокс объемом менее 1.0 $м^3$, оснащенный встроенной системой нагнетания воздуха с двухступенчатой системой очистки, создающей во время работы внутри ОЛРМ зону избыточного давления, заполненную обеспыленным, чистым воздухом. Бокс ОЛРМ может быть смонтирован на мобильном основании, что позволяет его легко перемещать и располагать в непосредственной близости от аналитических приборов, или установлен на подходящем по размеру столе. ОЛРМ может дополнительно оснащаться рядом оригинальных приспособлений для проведения предварительных процедур пробоподготовки для атомно-спектрального анализа: встроенными устройствами для очистки лабораторной посуды и системами концентрирования анализируемых растворов, также автономной системой очистки кислот.

Система очистки лабораторной посуды пропариванием (СОП) предназначена для финишной обработки сосудов из стекла и пластика самой различной формы и других аксессуаров парами воды или кислоты. Оснащается двумя типами насадок на 5 и 13 мест.

Автоматическая система концентрирования (АСК) обеспечивает одновременное равномерное упаривание от 4 до 8 проб объемом 25-100 мл. Данная система выпускается интегрированной в ОЛРМ или как автономный модуль, снабженный защитным колпаком с системой фильтров, защищающим выпариваемый раствор от внешних источников загрязнений.

Изготовленный из фторопласта Аппарат Очистки Кислот (АОК-70) обеспечивает эффективную очистку минеральных кислот (HF, HNO3, HCl) квалификации ОСЧ до чистоты, соответствующей квалификации Ultra Pure, путем перегонки при температурах ниже их температуры кипения. АОК-70 может быть установлен как в ОЛРМ, так и в обычном вытяжном шкафу.

Современные возможности определения состава и размера микрофаз благородных металлов методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии

Шабанова Е.В., Васильева И.Е.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, shev@igc.irk.ru

При поисках, изучении и оценке экономической привлекательности месторождений с благороднометальной минерализацией исследуют элементный и вещественный составы вмещающих пород и рудного вещества. Для этого определяют содержания макро- и микроэлементов, в т.ч. благородных металлов (БМ), оценивают состав и размеры минеральных фаз. В пробах определяют: (1) валовые содержания как полезных БМ (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru), от кларковых до рудных содержаний, так и вредных сопутствующих элементов (мышьяка, сурьмы, серы, углерода и др.); (2) элементный состав и размеры редких минеральных фаз, содержащих БМ, их размеры и количество в некотором объёме (массе) измельчённой пробы.

Для прямого определения БМ и исследований их микроминералогии в геологических образцах разработана методика сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС), использующая оборудование ООО "ВМК-Оптоэлектроника". В САЭС регистрация аналитического сигнала выполняются в трехмерных координатах с учетом следующих информативных признаков: время накопления сигнал, физические характеристики детектора МАЭС (базовая экспозиция, отвечающая за выделение слабых сигналов во времени; площадь фотодиода, отвечающая за спектральное разрешение линий) и количество единичных вспышек (сцинтилляций) за общее время наблюдения на длине волны аналита. Оценены аналитические возможности сцинтилляционных спектрометров с разной спектральной и временной разрешающей способностью. Установлены оптимальные условия и режимы регистрации и обработки спектров для одновременного определения в порошковых пробах до 35 элементов. За счет корректного выбора аналитических линий, записываемых в сцинтилляционном режиме, способов учета шумов и оптимизированных градуировок пределы одновременного определения валовых содержаний всех БМ составили $1\text{-}50 \cdot 10^{-7}$ мас. %, также существенно снижены пределы определения их элементов-спутников (As, Sb, Bi и др.) [2]. На международных и российских стандартных образцах экспериментально подтверждено теоретическое предсказание о снижении пределов обнаружения элементов в прямом анализе методом САЭС до двух порядков, если в геологической пробе они представлены неоднородно распределенными собственными минеральными фазами. Предложенные модели и последовательность этапов обработки спектральной информации позволяют описать элементные составы редких минеральных фаз интерметаллидов и минеральных ассоциаций, содержащих БМ, а также оценить их размеры в диапазоне от 1-2 мкм и более, не требуя физического концентрирования микрофаз (как методы СЭМ-РСМА и LIBS) и/или предварительного переведения проб в раствор (как методы sp-ICP-AES и sp-ICP-MS). Правильность результатов САЭС подтверждена методами МС-ИСП и СЭМ-РСМА.

Список литературы:

1. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 280–295. https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007*
2. *Данилова Ю.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Савельева В.Б., Данилов Б.С. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 262–274. https://doi.org/10.31857/S0016752521010027*

Сессия: 27-У2/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 28 / Устный

Прямое атомно-эмиссионное определение неметаллических примесей в углеродных материалах с аргоновым дуговым источником излучения

Антонов Д.О.[1], Силькис Э.Г.[2], Шило Д.В.[3], Зуев Б.К.[1]

[1] *ГЕОХИ РАН, г. Москва, d.antonov3756@gmail.com*
[2] *Институт спектроскопии РАН, г. Москва, esilkis@mail.ru*
[3]*ООО «ГрафитЭл-МЭЗ», г. Москва*

Химический состав углеродных материалов является важнейшим фактором, определяющим их потребительские и технологические свойства. Поэтому, определение содержания примесных элементов в углеродных материалах необходимо для контроля их качества. Атомно-эмиссионная спектроскопия применяется для анализа углеродных материалов с момента разработки первых ядерных реакторов с графитовым замедлителем и является стандартом в углеродной отрасли и ядерной энергетике. На настоящий момент, атомно-эмиссионым методом определяется более 30 металлов и полуметаллов. Атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым источником излучения является оптимальным методом элементного анализа углеродных материалов в связи с их высочайшей химической стойкостью – полный перевод углеродного матерала в жидкую фазу невозможен, это ограничивает возможности применения других источников излучения таких, как индуктивно-связанная или микроволновая плазма. В свою очередь, такие источники, как лазерная или электрическая искра, тоже малоэффективны для анализа углеродных материалов в силу локальности и малого количества испаренного вещества.

Работа авторов расширяет возможности атомно-эмиссионного определения примесей в углеродных материалах – разработаны подход и установка для определения S, Cl, F – наиболее технологически важных элементов для ядерной энергетики. Подход основан на возбуждении и регистрации сигналов нерезонансных атомных линий этих элементов, находящихся в красной и ближней ИК области спектра. Для подавления спектральных помех ближней ИК области – молекулярных полос красной серии CN – применен дуговой источник излучения с силой постоянного тока 20 А в среде высокочистого аргона. Масса порошкообразной пробы в кратере анода - 50 мг. Для отсечения теплового излучения горячих концов электродов применен короткофокусный волоконно-оптический обьектив. Для регистрации спектров применен компактный спекрометр MC300 фирмы ООО «МОРС» с высокочувствительным линейным КМОП-детектором Hamamatsu S13496N, не вызывающим интерференции спектроскопического фона. В качестве алалитических сигналов, выбраны линии S I 921.286 нм, Cl I 837.597 нм, F I 685.603 нм. Аналитическая экспозиция составила 20-30 кадров для различных элементов, с длительностью одного кадра 240 мс. Достигнуты пределы обнаружения: 4,5 ppm S; 0,8 ppm Cl; 5 ppm F, что соответствует требованиям углеродной отрасли и ядерной энергетики. Полное время измерения составило 10 мин, что несравненно быстрее, альтернативных методов с электротермическим испарением или пирогидролизом проб.

В ходе экспериментов обнаружено, что возбуждение F и Cl не достигается в дуговом разряде на воздухе, но легко достижимо в аргоновом дуговом разряде даже при низких токах. Данное наблюдение подтверждает представление о том, что в плазме дугового разряда в инертном газе, возбуждение атомов неметаллов происходит за счет столкновения с возбужденным или метастабильным атомом инертного газа.

Авторами успешно осуществлено опредделение примесей S, Cl, F в реальных образцах ядерных графитов РБМК и ЭГП-6, графитовой фольги, высокочистого конструкционного графита МГ-1 ос.ч. 7-3, антифрикционного графита АГ-1500, природного графита, фасонных графитовых электродов, высокочистого графитового порошка ос.ч. 8-4.

Химико-спектральное определение примесей в оксидах редкоземельных элементов

Архипенко А.А., Барановская В.Б., Петрова К.В., Дальнова Ю.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, alexandra622@mail.ru

Значение материалов на основе редкоземельных элементов в современном мире сложно переоценить. Они применяются повсеместно –в научных целях, производстве магнитов, катализаторов, высококачественный стали, лазеров и сцинтилляционных материалов, стекловолокна, материалов для ракетостроения и авиации, медицинского оборудования и др. Чистота исходных соединений напрямую влияет на физические свойства конечного материала. Его применение подразумевает четко заданный уровень химической чистоты. Поэтому необходим аналитический контроль на всех стадиях синтеза и производства.

Дуговой атомно-эмиссионный анализ исторически является методом определения примесей в оксидах редкоземельных элементов. Новые возможности метода в части регистрации спектра, а также использование стабилизированных дуговых генераторов, вычислительной техники и программного обеспечения для управления оборудованием и обработки спектральной информации позволили этому методу выйти на новый уровень. Но несмотря на все преимущества новых аппаратурных решений метода, многолинейчатость спектров редкоземельных элементов ухудшает пределы определения примесей. В таких случаях целесообразно применять методы отделения и концентрирования, в т.ч. сорбционного концентрирования.

Данная работа посвящена изучению сорбционных возможностей аминотиоэфирных сорбентов с последующим определением примесей непосредственно в фазе сорбента методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. Выбраны условия сорбционного концентрирования, направленные на оптимизацию процесса выделения целевых элементов (время, температура, кислотность). Выбраны условия проведения дугового атомно-эмиссионного анализа и параметры спектрометра (аналитические линии, конфигурация графитового электрода, режим работы генератора, соотношение спектрального буфера и пробы, носитель). По результатам исследования разработана методика химико-спектрального анализа оксидов редкоземельных элементов, оценены ее метрологические характеристики. Проведено сопоставление со стандартизованными методиками, показано значительное снижение границ определяемых содержаний в разработанной методике.

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

Наноматериалы в атомной спектрометрии

Кубракова И.В.

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

Разнообразие свойств высокодисперсных (нано) материалов и способов их применения обусловило перспективность использования этих материалов в различных областях. В неорганическом анализе они наиболее часто используются в сочетании с ААС, АЭС-ИСП и МС-ИСП. В докладе обсуждены основные области применения наноматериалов в атомной спектрометрии, в частности, в качестве твердофазных экстрагентов (ТФЭ), матричных модификаторов и биомаркеров.

Кратко рассмотрены пути получения и характеризации наночастиц (НЧ) заданного строения и состава, способы и приемы использования высокодисперсных ТФЭ в статическом и динамическом режимах в сочетании со спектрометрическими методами. Приведены данные о структуре и свойствах наиболее перспективных магнитных ТФЭ; продемонстрированы их возможности при решении аналитических и биомедицинских задач.

Обобщены данные о повышении чувствительности и селективности определения ряда элементов при использовании матричных модификаторов на основе НЧ в ЭТААС и в методе холодного пара.

Проанализированы новые возможности использования спектрометрических методов в биоанализе, включая детектирование входящих в структуру биомолекул заданных атомов, а также введенных меток-биомаркеров (ионов, металлорганических соединений или НЧ). Уделено внимание способам подготовки объектов к анализу при определении НЧ-меток, а также определению НЧ методом SP-ICP-MS.

*Список литературы**:***

1. Кубракова И.В., Кощеева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.Н. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Ж. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 4. С. 378.

2. Pryazhnikov D. V., Kubrakova I.V., Kiseleva M. S. et al, Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 2. P. 130.

3. Kubrakova I.V., Kiseleva M. S. Microwave synthesis of nanosized model substances and sorption materials. Application to geochemical research // Geochemistry Int. 2016. V. 54. №. 13. P. 1273.

4. Пряжников Д.В., Ефанова О.О., Киселева М.С., Кубракова И.В. Микроволновый синтез наноразмерных материалов «ядро-оболочка» на основе магнетита, функционализированного золотом и доксорубицином // Российские нанотехнологии. 2017. №3-4.

5. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Магнитный сорбент с мезопористой оболочкой для одновременного концентрирования экотоксикантов различной природы // Ж. аналит. химии. 2018. №1. С.14.

6. Pryazhnikov D.V., Efanova O.O., Kubrakova I.V. Cerasomes containing magnetic nanoparticles: synthesis and gel-filtration chromatographic characterization // Mendeleev Commun. 2019. V.29. №5. P.226.

7. Кубракова И.В., Пряжников Д.В. Микроволновый синтез наноразмерных магнитных сорбентов (обзор) // Ж. аналит. химии. 2021. Т.76. №1. С.20.

8. Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Магнитные наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью: получение и исследование структуры, состава и свойств (обзор) // Ж. аналит. химии. 2021. Т.76. №6. С. 496.

Сессия: 27-У3/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 278 / Устный

Рациональные подходы к комплексному анализу отходов магнитных материалов

Доронина М.С., Барановская В.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, e-mail: ms.semenova@gmail.com

Магнитные материалы, содержащие РЗМ, находят широкое применение в электротехнической, электронной, приборостроительной и других областях промышленности. В результате масштабного производства и потребления образуется большое количество отходов, содержащих как ценные компоненты, так и токсичные элементы. Отходы магнитных материалов содержат в качестве основных компонентов Sm, Co, Nd и т.д., редкие металлы (Zr, Nb, Hf, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb и Lu) и цветные металлы (Mg, Mn, Al, Ti, Cr, Ni и Cu). Диапазон концентраций элементов может варьироваться в диапазонах $n \cdot 10^{-4}$- $n \cdot 10^{-1}$% масс. для примесей и 30-65% масс. для основных компонентов. Химический анализ отходов РЗМ-содержащих магнитов представляет сложную аналитическую задачу ввиду многокомпонентности и нестереотипности партий материала.

Решение этой комплексной задачи наряду с разработкой конкретных методик анализа предопределяет разработку общего методического подхода к многоэлементному анализу отходов магнитных материалов, включающего идентификацию проб, прямое определение искомых элементов, а также комбинирование инструментального подхода к анализу с предварительным отделением мешающих элементов.

Предварительный обзорный анализ проводят рентгенофлуоресцентным и дуговым атомно-эмиссионным методами. При анализе сложных объектов – это необходимый этап работы, являющийся источником получения исходной информации о содержании матричных и сопутствующих элементов в отходах магнитных материалов для дальнейшего выбора метода анализа. Далее используется комбинирование аналитических методов в зависимости от содержания определяемых элементов. Разрабатываемые аналитические методы должны обладать высокой точностью, универсальностью, селективностью и устойчивостью к вариабельности химического состава (робастностью). В данной работе приведены результаты исследования АЭС-ИСП и МС-ИСП применительно к пробам отходов. Особое внимание уделено определению токсичных элементов, так как технология переработки металлсодержащих отходов, оценка ее рентабельности зависит не только от содержания ценных компонентов, но и от наличия токсичных элементов, от которых необходимо избавляться. В работе предложен способ отделения и концентрирования токсичных элементов, позволяющий минимизировать спектральные влияния матричных и сопутствующих компонентов пробы и определять достаточно низкие содержания.

Исследование, разработка и комбинирование взаимодополняющих методов анализа позволят охарактеризовать такие материалы по содержанию редкоземельных, нередкоземельных и сопутствующих примесей, а также макрокомпонентов и токсичных элементов. Благодаря такому исследованию можно выбрать эффективные способы переработки возвратного сырья для извлечения ценных компонентов и экологической оценки.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2020-782) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Использование АЭС-ИСП метода для определения мышьяка в металлургических объектах

Белозерова А.А., Печищева Н.В., Майорова А.В., Шуняев К.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, aa_belozerova@mail.ru

На сегодняшней день большое практическое значение имеют современные высокочувствительные и надежные методы определения мышьяка в рудном сырье, продуктах его переработки, в отходах и готовой продукции металлургического производства. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) широко используется при анализе различных металлургических объектов (стали, сплавы, руды, шлаки и пр.), благодаря тому, что он позволяет проводить быстрый и экономичный многоэлементный анализ, обладает высокой воспроизводимостью результатов, большим диапазоном определения концентраций, низкими пределами обнаружения.

Однако при АЭС-ИСП определении мышьяка в металлургических объектах возникает ряд трудностей, во-первых, связанных с низкой интенсивностью аналитических линий мышьяка из-за его высокого потенциала возбуждения, во – вторых, с влиянием матричных компонентов на эмиссионные линии мышьяка.

В лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН разработаны и внедрены в практику ряд аналитических методик, с предварительным отделением мышьяка от макрокомпонентов, позволяющих с высокой точностью определять его в широком круге металлургических материалов (с высоким содержанием меди, железа, вольфрама, хрома, молибдена, никеля) [1-4]. Данные методики метрологически аттестованы и внесенные в Федеральный реестр методик измерений, а также успешно применяются в межлабораторных сравнительных испытаниях, проводимых ЗАО «Институтом Стандартных Образцов», (г. Екатеринбург) при разработке стандартных образцов сталей, чугунов, ферросплавов и других сплавов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№122013100200–2) с использованием оборудования ЦКП «Урал–М».

Список литературы:

1. *Белозерова А.А., Майорова А.В., Печищева Н.В., Боярникова Н.Г., Шуняев К.Ю. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 6. С. 10-17.*
2. *Maiorova A.V., Belozerova A.A., Melchakov S.Y., Shunyaev K.Y., Mashkovtsev M.A., Suvorkina A.S. Determination of Arsenic and Antimony in Ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 2019. V. N4. № 2. P. 18-26.*
3. *Maiorova A.V., Belozerova A.A., Okuneva T.G., Shunyaev K.Yu. Procedure for the Precipitation of Iron, Chromium, Molybdenum, and Tungsten in the Determination of Arsenic and Antimony in Alloy Steels // Journal of Analytical Chemistry. 2020. V. 75. V.75. N. 5. P. 587–594.*
4. *Belozerova A.A., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. Sorption recovery of arsenic and antimony from nickel-containing solutions using manganese (IV) oxide // AIP Conference Proceedings. 7. Сер. "VII International Young Researchers" Conference - Physics, Technology, Innovations, PTI 2020", 2020. –V. 2313. – P. 050003.*

Сессия: 27-У3/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 583 / *Доклад не был представлен* Устный

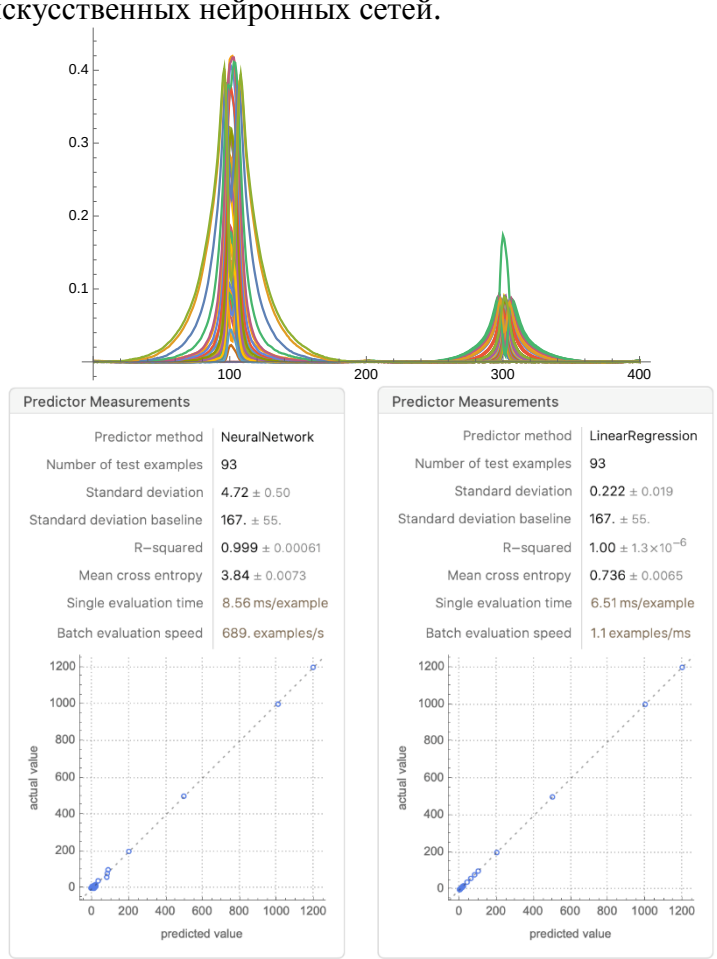
Атомно-эмиссионное определение лития на высокоточном спектрометре с использованием нейросетей

Махмудова С.З.[1], Магомедов К.Э.[1,2], Зейналов Р.З.[1]

[1]*Дагестанский государственный университет, Махачкала, m_kurban@mail.ru*
[2]*Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград*

Искусственные нейронные сети в последнее время используются в различных областях науки, начиная от распознавания образов и заканчивая полуколичественным анализом. В данной работе два типа нейронных сетей были применены к проблемам спектральных помех, матричных эффектов и дрейфа измерений в АЭС пламени. Их производительность сравнивалась с более традиционной техникой множественной линейной регрессии.

Спектрально-аналитические линии, используемые в атомно-эмиссионной спектроскопии пламени, были классифицированы по двум линиям: лития и натрия, с использованием искусственных нейронных сетей.



Результаты прогнозирования с помощью искусственной нейронной сети и по линейным комбинациям признаков.

Содержание лития в объекте переработки лития с заведомо известной концентрацией 890-910 мг/л было определено при помощи данных предикторов 968 и 955 мг/л соответственно. Значения немного завышены, но с учетом анализа без предварительного разбавления результаты могут быть использованы для дальнейшего разбавления и получения более точной информации.

Сессия: 27-У3/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 358 / Устный

Определение скандия в золошлаковых отходах методом нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником нейтронов Cf-252

Иванников С.И., Маркин Н.С., Земскова Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, E-mail: fyajkfqn@mail.ru

Корректное определение концентрации скандия – рассеянного элемента, почти не образующего собственных месторождений, в потенциальных источниках сырья имеет значение, как для оценки запасов сырья, так и для выбора адекватной схемы его извлечения. Для определения концентрации элементов в твердых образцах используются традиционные аналитические методы, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия, оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Это требует предварительной и последующей обработки образца для оценки его элементного состава. Напротив, методы неразрушающего анализа, такие как инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и др. могут быть эффективной альтернативой для установления элементного состава таких образцов. Известно, что ИНАА является универсальным, чувствительным, многоэлементным аналитическим методом с очень низким пределом обнаружения как для качественного, так и для количественного анализа. Метод INAA не обязательно разрушителен для образца, поэтому можно избежать всех проблем, связанных с разложением образца и отделения аналита (растворение, загрязнение и потери).

Определение содержания скандия методом ИНАА проводили в золошлаковых отходов с полигона ТЭЦ-2 г. Владивостока и продуктах их переработки, на разработанной в Институте химии ДВО РАН установке с радиоизотопным источником нейтронов на основе ^{252}Cf (тип НК252М11, активность $1*10^9$ Бк). В качестве материала-замедлителя нейтронов использовано оргстекло, для максимизации плотности потока тепловых нейтронов в активационных каналах. Определение наведенной активности выполнено по гамма-линиям дочернего продукта реакции радиационного захвата ($^{45}Sc + n = {}^{46}Sc + \gamma$) – 889,28 кэВ (99,98 %) и 1120 кэВ (99,98 %). Время активации составляло 7-14 дней, время выдержки образцов перед измерением 1 сутки. Регистрация гамма-излучения проводилась на коаксиальном детекторе из сверхчистого германия GC2018 производства компании «Canberra». Энергетическое разрешение детектора составляло 1,8 кэВ при энергии излучения 1332 кэВ, относительная эффективность регистрации в пике 1332 кэВ составляла 10%. Для набора спектров применялся процессор импульсных сигналов SBS-75 производства компании «Грин Стар». Для оценки специфичности и селективности метода использовался сертифицированные образцы минерального сырья OREAS производства компании ORE RESEARCH & EXPLORATION, Австралия. Предел обнаружения Sc в пробах для метода ИНАА составил 1,0 г/т.

Было установлено, что содержание скандия в золах ТЭЦ-2 (г. Владивостока) составляет от 16,2 до 47,8 г/т, наблюдается повышенное содержание металла в магнитной фракции примерно на 70%. Показано, что в процессе переработки золы осадительным методом, скандий концентрируется в железосодержащей фракции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0002.

Сессия: 27-У3/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 497 / Устный

Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой для определения гетероэлементов в основном составе органических соединений

Тихова В.Д., Ластовка А.В., Дерябина Ю.М., Зубричева Д.В., Петракова С.Ю.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск, tikhova@nioch.nsc.ru

Для определения халькогенов (Te и Se), бора и фосфора в природных и неорганических объектах используются разнообразные методы, однако их применимость для анализа органических веществ исследована недостаточно и в ряде случаев ограничена сложностью пробоподготовки, селективностью или точностью. Показана возможность проводить определение этих элементов атомно-эмиссионной спектрометрией с микроволновой плазмой (Agilent 4100) после разложения органического вещества различными способами (в колбе с кислородом по Шёнигеру), в микроволновой системе, в нагревательном блоке).

Важным условием успешного выполнения анализа данным методом был выбор стандартного вещества, по которому строился градуировочный график. Использование государственных стандартных образцов, приготовленных из неорганических солей неизменно приводило к систематической ошибке, причем для всех исследуемых элементов. Поэтому были выбраны соответствующие, близкие по свойствам и составу вещества, которые проходили все стадии пробоподготовки и затем, с соответствующим разбавлением, использовались для градуировки. Для определения селена в селендиазолах применяли дифенилдиселенид $(C_6H_5Se)_2$, для определения теллура – $C_{10}H_{20}N_2S_4Te$, для определения бора – бис(пинаколато)дибор ($C_{12}H_{24}B_2O_4$), для определения бора в перфторированных соединениях – калия *н*-(перфторгексил) трифторборат ($C_6BF_{16}K$), для определения фосфора в арилфосфинах – трифенилфосфин $(C_6H_5)_3P$.

При анализе металлорганических соединений в большинстве случаев нельзя использовать в качестве пробоподготовки разложение по Шенигеру, необходимо проводить кислотное разложение в нагревательном блоке или в микроволновой системе, в зависимости от устойчивости соединения. Вероятная причина этого – осаждение оксидов или прочных солей металлов на платиновом держателе колбы Шенигера, что и приводит к сильному занижению результатов.

Разработанные микрометоды были успешно использованы с требуемой в элементном органическом анализе точностью 0.3-0.5% абс.:

- для определения бора в алифатических и ароматических трифторборатах (в т.ч. перфторированных), эфирах, бороорганических соединениях, содержащих диоксоборолановые фрагменты, пиридиновые и пиразоловые ядра, тройные связи;
- для определения халькогенов (Se, Te) в производных халькогенодиазолов с различным содержанием галогенов, в том числе фтора;
- для определения селена и теллура в элементоорганических комплексах при совместном присутствии;
- для определения фосфора в арилфосфинах и их комплексах с металлами;
- для определения металлов в металлорганических комплексах.

Таким образом, представленный в работе метод атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой, с различными способами пробоподготовки, может применяться в органическом элементном анализе для определения некоторых гетероэлементов, т.к. обладает достаточной точностью и чувствительностью, не требует сложной пробоподготовки, достаточно экономичен и универсален.

Сессия: 27-У3/7 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 569 / Устный

Применение методов МС-ИСП и ЛА-МС-ИСП для определения основного и примесного состава ниобата-танталата лития $LiNb_{1-x}Ta_x$ в виде монокристаллов и пленок

Хвостиков В.А., Бурмий Ж.П., Орлова Т.В.

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов ИПТМ РАН, г.Черноголовка, khvos@iptm.ru

Кристаллы ниобата и танталата лития широко используются в акустоэлектронике, акустооптике и оптоэлектронике благодаря своим уникальным пьезоэлектрическим свойствам. При этом ниобат лития имеет более высокий пьезоэлектрический модуль, но меньшую температурную стабильность по сравнению с танталатом лития. С этой точки зрения перспективны смешанные кристаллы ниобата-танталата лития $LiNb_{1-x}Ta_x$.

При этом важным фактором, влияющим на свойства конечного продукта, кроме чистоты материала является его точный фазовый состав, а также его пространственная однородность.

В настоящей работе для контроля основного и примесного состава кристаллов ниобата-танталата лития, выращенных в ИПТМ РАН, использовали методы атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП) с предварительным автоклавным разложением образцов. Для контроля однородности основного состава выращенных кристаллов, как вдоль оси роста, так и в перпендикулярном направлении использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП). Кроме того, метод ЛА-ИСП-МС использовали для контроля основного и примесного состава напыленных на сапфировую подложку тонких пленок ниобата лития.

Энантиоселективные сенсоры на основе новых хиральных материалов

Майстренко В.Н., Яркаева Ю.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, v_maystrenko@mail.ru

История исследований по разработке и применению достаточно простых в изготовлении и относительно недорогих энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС) для экспрессного распознавания и определения оптически чистых лекарственных и биологически активных соединений свидетельствует о том, что прогресс в создании ЭВС, имеющих требуемые операционные и аналитические характеристики, связан, прежде всего, с использованием новых хиральных материалов [1]. Применение таких материалов в ЭВС позволяет существенно повысить чувствительность и селективность аналитического отклика, ориентированного на определение энантиомеров, а также достоверность их распознавания в реальных объектах [2-3]. В частности, многое может дать модифицирование электродной поверхности материалами на основе гомохиральных или модифицированных хиральными лигандами цеолитов, в структуре которых содержатся микропоры, а также мезо- и макропоры (иерархические пористые структуры), а также их композитов с электропроводящими полимерами, комплексами металлов с оптически активными лигандами и др. Энантиоселективность в таких сенсорах может быть обусловлена как изначальной хиральностью селектора, так и его модифицированием хиральными или прохиральными лигандами, а также асимметричным расположением ахиральных лигандов. Среди пористых материалов, перспективных для создания ЭВС, интерес представляют мезопористый углерод и наноструктурированная сажа, обладающие химической инертностью, большой электропроводностью и высокой удельной поверхностью, а также упорядоченной на наноразмерном уровне структурой пор, обеспечивающей высокие скорости массопереноса. Физические и химические свойства таких материалов могут быть существенно улучшены за счёт модифицирования пор различными компонентами (в том числе хиральными).

В докладе представлена обширная информация о применяемых в ЭВС новых хиральных материалах с микро-, мезо- и макропористой структурой. Приведены результаты применения подобных материалов (в частности, цеолитов, мезопористой графитированной сажи с иммобилизованными на поверхности хиральными селекторами и др.) в сенсорах для распознавания и определения энантиомеров лекарственных и биологически активных соединений, особенности изготовления, морфология сенсорной поверхности, электрохимические и аналитические характеристики сенсоров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00169 (https://rscf.ru/en/project/21-13-00169/).

Список литературы:

1. *Maistrenko V.N., Zilberg R.A. // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. N 12. P. 1514.*
2. *Yarkaeva Y.A., Maistrenko V.N., Zagitova L.R. [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839. – DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115839.*
3. *Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A. [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 880. P. 114939. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114939.*
4. *Yarkaeva Y.A., Islamuratova E.N., Zagitova L.R. [et al.] // J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76. No 11. P. 1345-1354. DOI 10.1134/S1061934821110162.*

Вольтамперометрические энантиоселективные сенсоры на основе комплексных соединений переходных металлов для определения энантиомеров биологически активных веществ

Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Селуянова А.А.

Башкирский Государственный университет, г. Уфа, ZilbergRA@yandex.ru

Распознавание и определение оптически чистых лекарственных и биологически активных соединений, востребованных в медицине, фармацевтике, пищевой промышленности и других сферах человеческой деятельности является одной из важнейших задач аналитической химии. В последнее время основные усилия в этой области сосредоточены на разработке доступных и недорогих устройств, позволяющих осуществлять экспресс-анализ энантиомерно чистых препаратов. Этому в полной мере соответствуют потенциостаты/гальваностаты, использующие энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС). Повышение доступности, надежности распознавания энантиомеров, чувствительности и других характеристик в первую очередь обеспечивается хиральными селекторами, используемыми для построения таких сенсоров [1]. Спектр соединений, используемых в качестве хиральных селекторов весьма разнообразен, однако лишь небольшая их часть обеспечивает требуемое сочетание характеристик – надежность распознавания энантиомеров, чувствительность, воспроизводимость, стабильность, доступность, и самое главное простоту изготовления ЭВС. В последнем случае перспективными представляются использование комплексов переходных металлов Cu(II), Ni(II) и Co(III) с органическими хиральными лигандами [2]. Структура хирального лиганда с координационным числом металла комплексообразователя имеет решающее значение на селективность и прочие характеристики ЭВС. При этом себестоимость таких комплексов значительно ниже, чем у модифицированных циклодекстринов или хиральных нанотрубок. Благодаря успехам синтетической органической химии открываются широкие возможности регулирования свойств образующихся комплексов за счет формирования лигандов заданной структуры, геометрии и необходимого хирального окружения, что позволяет целенаправленно формировать высокоселективные, устойчивые и стабильные во времени ЭВС. Таким образом, исследование свойств хиральных комплексов переходных металлов в качестве энантиоселекторов в ЭВС имеет большие перспективы. Нами разработаны два типа сенсоров: композитные на основе СУЭ [2] и пастовые электроды из графитированной термической сажи Carboblack C, модифицированные комплексными соединениями переходных металлов. Предложенные сенсоры апробиробированы для определения энантиомеров триптофана, тирозина и пропранолола, атенолола и напроксена. Разработанные сенсоры обладают хорошими аналитическими характеристиками и позволяют определять энантиомеры в биологических жидкостях, в таблетированных формах, в рацемической смеси и в смеси с преобладанием одного из энантиомеров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169,

Литература

1. *Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials / V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75. – No 12. – P. 1514-1526. – DOI 10.1134/S1061934820120102.*
2. *Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76. – No 12. – P. 1438-1448.*

Энантиомерный анализ лекарственных соединений с помощью вольтамперометрических сенсоров

Л.Р. Загитова, Ю.А. Яркаева, С.И. Гайнанова, А.М. Фазлыева, В.Н. Майстренко

Башкирский государственный университет, г. Уфа, kabirova.lian@yandex.ru

Сравнительно новым направлением в разработке вольтамперометрических сенсоров является энантиомерный анализ – распознавание и определение оптических изомеров, которые имеют близкие химические и физические свойства. Энантиоселективность сенсоров может быть обусловлена различными принципами молекулярного распознавания аналитов с использованием хиральных селекторов. Это могут быть производные олиго- и полисахаридов, полимеры и мезопористые металлы с молекулярными отпечатками, супрамолекулярные самоорганизующиеся структуры, комплексы включения, аминокислоты, пептиды и белки. Важную роль играют также углеродные наноматериалы, которые используются для улучшения аналитических характеристик сенсоров. Основная область применения хиральных сенсоров связана с фармацевтикой и медициной, где биологическая активность и фармакологические свойства кандидатов в лекарственные препараты могут радикально различаться для отдельных стереоизомеров [1].

Прогресс в создании устройств, имеющих требуемые операционные и аналитические характеристики, тесно связан с использованием новых материалов. Так для распознавания и определения энантиомеров триптофана, тирозина и варфарина, широко используемых в терапии различных заболеваний, были разработаны пастовые сенсоры на основе графитированной сажи Carboblack C (ГПЭ), модифицированной 1D, 2D и 3D хиральными селекторами - 3-неоментилинденом (НМИ), самоорганизующимися структурами циануровой кислоты (ЦК), и нанокластерами 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (ПТКК). С помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии определены аналитические характеристики сенсоров, пределы обнаружения составили для сенсора ГПЭ/НМИ 1.7 мкМ (L-триптофан), 2.2 мкМ (D-триптофан), для сенсора ГПЭ/ЦК 0.4 мкМ (L-тирозин), 0.2 мкМ (D-тирозин), для сенсора ГПЭ/ПТКК 3.1 мкМ (R-варфарин), 4.0 мкМ (S-варфарин). Предложенные сенсоры способны определять энантиомеры указанных аналитов в моче и плазме крови человека, а также энантиомерный состав смеси [2-4].

Таким образом, разработанные энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры могут быть адаптированы для анализа широкого круга веществ, оставаясь конструктивно простыми и экономически выгодными, а также могут быть включены в портативные и миниатюрные устройства, позволяющие решать конкретные аналитические задачи, особенно при разработке скрининговых методов определения лекарственных веществ и мониторинга терапии различных заболеваний.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, https://rscf.ru/project/21-13-00169/

Список литературы:

1. V.N. Maistrenko, R.A. Zil'berg // J. Anal. Chem., 2020, 75 (12), 1514–1526.
2. L.R. Zagitova, V.N. Maistrenko, Y.A. Yarkaeva, et al. // J. Electroanal. Chem., 2021, 880, 114939.
3. R.A. Zil'berg, V.N. Maistrenko, L.R. Kabirova, et al. // J. Anal. Chem. 2020, 75, 101–110.
4. R.A. Zilberg, V.N. Maistrenko, L.R. Zagitova, et al. // J. Electroanal. Chem. 2020, 861, 113986.

Сессия: 27-У4/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 4 / Устный

Электрохимический анализ продуктов цитохром Р450-зависимого метаболизма лекарственных препаратов

Кузиков А.В.[1,2], Филиппова Т.А.[1,2], Масамрех Р.А.[1,2], Шумянцева В.В.[1,2]

[1] РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, Москва
[2] Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва, alexeykuzikov@gmail.com

Цитохромы Р450 – суперсемейство гем-тиолатных монооксигеназ, участвующих в метаболизме ксенобиотиков, включая лекарственные препараты, и ряда эндогенных соединений. Некоторые изоформы цитохрома Р450 являются молекулярными мишенями терапии различных заболеваний, в том числе онкологических. Анализ межлекарственных взаимодействий и фармакокинетики новых лекарственных препаратов с изоформами цитохрома Р450 сопряжён со сложным реконструированием электрон-транспортной цепи ферментной системы, необходимой для протекания каталитической реакции, а также с трудоёмким выделением и анализом продуктов реакций. В связи с этим актуальной является разработка новых, более эффективных подходов к оценке активности клинически значимых изоформ цитохромов Р450.

В результате окислительно-восстановительных реакций, осуществляемых цитохромами Р450, существенно изменяются электрохимические свойства многих субстратов, а образующиеся продукты могут быть определены благодаря их собственной электрохимической активности, отличающейся от субстратов. Это позволило нам разработать биоэлектродные электрохимические системы для определения активности фармакологически значимых изоформ цитохрома Р450. Один из электродов данных систем является ферментным, на котором в иммобилизованном состоянии находится индивидуальная изоформа цитохрома Р450. Инициирование каталитических реакций по отношению к субстратам происходит за счёт восстановления иона железа гема иммобилизованного фермента электронами с электрода. Образующиеся продукты цитохром Р450-зависимых реакций количественно определяются на втором (сенсорном) электроде по пику их электрохимического окисления. Данный подход был использован при разработке системы для определения активности CYP19A1 (ароматазы), а также показана применимость таких систем для исследования новых противоопухолевых соединений на примере препарата экземестана. Аналогичные электрохимические системы были разработаны нами для определения активности других индивидуальных изоформ цитохрома Р450 по отношению к ряду их субстратов, включая антикоагулянтные, нестероидные противовоспалительные, противоэпилептические и противоопухолевые препараты.

Разработанный нами подход перспективен для фармакокинетического анализа клинически значимых цитохромов Р450 и может быть эффективно использован при разработке новых лекарственных препаратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-75-00048, https://rscf.ru/project/21-75-00048/.

Сессия: 27-У4/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 51 / Устный

Разработка метода на основе импедансной спектроскопии для определения гидроксильных радикалов в биологических системах

Гераскевич А.В., Короткова Е.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, avg48@tpu.ru

Гидроксильный радикал ($OH^{\bullet}$) является наиболее агрессивным продуктом неполного восстановления кислорода в организме человека. $OH^{\bullet}$ выступает в качестве основного маркера окислительного стресса, который является причиной развития многих патологий, в том числе и раковых заболеваний. В связи с этим количественное определение $OH^{\bullet}$ в таких биологических системах, как клеточные культуры или биологические жидкости, является актуальной задачей как с точки зрения оценки окислительного повреждения, так и для определения эффективности природных и синтетических антиоксидантов.

Короткое время свободного существования (10^{-9} с) делает прямое определение $OH^{\bullet}$ затруднительным. В связи с этим был разработан новый электрохимический сенсор, который позволял бы решить эту проблему. Предложенный нами сенсор представляет собой графитовый электрод, модифицированный электрохимически нанесенным золотом и самоорганизующимся монослоем 1-гексантиола. Способность $OH^{\bullet}$ окислять соединения серы дает возможность селективно определять концентрацию гидроксильных радикалов в присутствии других активных форм кислорода, а метод импедансной спектроскопии позволяет регистрировать разрушение монослоя на поверхности сенсора с высокой точностью.

Для построения градуировочной зависимости аналитического сигнала от концентрации $OH^{\bullet}$ использовались два метода анализа: фарадеевский и нефарадеевский импеданс. Первый вариант измерений предполагает использование окислительно-восстановительной метки ($Fe(CN)_6^{3-/4-}$) и изменение сопротивления переноса заряда (ΔR_{ct}) в качестве аналитического сигнала. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций $OH^{\bullet}$ от 10^{-11} до 10^{-9} моль/л и имеет вид: ΔR_{ct} (кОм) = 1.133lg$C$ + 4.816 (R^2 = 0.9896).

Высокая систематическая погрешность и маленький диапазон концентраций заставили нас прибегнуть к методу нефарадеевского импеданса. В данном случае измерения проводятся без окислительно-восстановительной метки, а аналитическим сигналом является изменение емкости двойного электрического слоя (ΔC). Использование метода нефарадеевского импеданса позволило расширить диапазон определяемых концентраций от 10^{-11} до $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л и уменьшить систематическую погрешность. Уравнение зависимости имеет вид: ΔC (мкФ) = 0.228lg$C$ + 0.816 (R^2 = 0.9856).

Полученные данные позволяют провести измерение $OH^{\bullet}$ в клеточных культурах в норме и при патологии, а также оценить влияние некоторых природных и синтетических антиоксидантов на продуцирование $OH^{\bullet}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Сессия: 27-У4/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 80 / Устный

Пироксидазный конъюгат, меченный коллоидным серебром для определения иммуноглобулинов человека к клещевому боррелиозу (болезнь Лайма) спектрофотометрическим и электрохимическим методами

Дорожко Е.В., Лунев Н.А., Короткова Е.И., Соломоненко А.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, elena-dorozhko@yandex.ru

Болезнь Лайма, или боррелиоз, является распространенным инфекционным заболеванием, вызываемым бактериями рода *Borrelia*. Основными переносчиками боррелий являются клещи рода *Ixodes*, которые при укусе и кровососании передают бактерии и вызывают заболевание у млекопитающих, включая человека [1]. Своевременное выявление специфических иммуноглобулинов класса G к возбудителям иксодовых клещевых боррелиозов для успешной диагностики заболевания проводят методами иммуноферментного анализа (ИФА), ПЦР и различными биосенсорными методами. ИФА является наиболее часто используемым методом для определения IgG к возбудителям иксодовых клещевых боррелиозов в клинических лабораториях.

Пероксидаза хрена (ПХ) широко применяется в ИФА в качестве маркерной метки. Однако данный фермент является чувствительным к ряду факторов, что приводит к потере его активности в процессе хранения [2].

В данной работе мы улучшили качество коммерческого пероксидазного конъюгата (*Ab-ПХ*) путем введения в его состав наночастиц серебра (НЧ Ag) методом пассивной адсорбции. По полученным кинетическим кривым Михаэлиса-Ментена были определены значения кинетических констант для конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag*. Выявлено, что ПХ в составе конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag* сохраняет достаточный уровень активности для взаимодействия с субстратом с образованием интенсивно окрашенного продукта реакции, что позволяет применять *Ab-ПХ@НЧ Ag* в методах ИФА со спектрофотометрическим детектированием 3,3’,5,5’-тетраметилбензидина (ТМБ) (Ox).

Методами УФ/Вид спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлена морфология НЧ Ag в составе конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag*. Использование конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag* позволило нам впервые зарегистрировать сразу два аналитических сигнала – вольтамперометрический от НЧ Ag и оптический от ТМБ (Ox) при каталитической работе ПХ в анализе IgG к возбудителям иксодовых клещевых бореллиозов (болезнь Лайма) в сыворотке крови человека.

Введение в состав коммерческого конъюгата НЧ Ag расширяет возможности использования конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag* в иммуноанализе IgG. В случае инактивации ПХ конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag* со временем можно использовать простой и недорогой вольтамперометрический способ регистрации сигнала окисления серебра. Это позволит продлить срок диагностических наборов на основе конъюгата *Ab-ПХ@НЧ Ag* для определения IgG против клещевого боррелиоза в образцах сыворотки крови человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы:

[1] Burgdorfer W. et al. Lyme disease – a tick-borne spirochetosis? // Science. – 1982. – Т. 216. – №. 4552. – С. 1317–1319.

[2] Khristunova Y. et al. Preparation and investigation of silver nanoparticle–antibody bioconjugates for electrochemical immunoassay of tick-borne encephalitis // Sensors. – 2019. – Т. 19. – №. 9. – С. 2103.

Сессия: 27-У5/1 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 99 / Устный

Преподавание аналитической химии в дистанте: посттравматический синдром

Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского федерального университета столкнулся с необходимостью дистанционного преподавания основных лекционных курсов дважды – в 2020 году в связи с общенациональным локдауном и в 2021 г., когда в дистант были переведены поточные лекционные занятия, а семинары и лабораторные работы проходили в обычном очном варианте. В данном сообщении рассмотрены некоторые последствия этих решений для студентов и преподавателей в свете их влияния на последующее обучение по опыту кафедры аналитической химии Казанского федерального университета.

1. Достаточно очевиден и многократно обсуждался тезис о том, что лекции в дистанте приемлемы только для заинтересованного слушателя и оставляют много возможностей для студентов почти официально пропускать интерактивные занятия без онлайн-контроля обучения. Менее очевидна необходимость существенных, иногда радикальных изменений в содержательной части презентаций, которые уже не имеют «костылей» в виде устного сопровождения лектора, опирающегося на реакцию аудитории и переставляющего акценты по ходу лекции в живом (очном) варианте ее прочтения в зависимости от реакции аудитории. Поскольку дистант рассматривался большинством преподавателей как неожиданное и неизбежное зло, форс-мажор, глубокая переработка презентаций для дистанта не имела эмоциональной и рациональной подпитки и не проводилась. Визуальные материалы были фрагментарны.

2. Использование специализированных платформ (MS Teams) с возможностями записи лекций всеми приглашенными участниками породило множественность учебных материалов, включающих помимо голосовых записей онлайн-лекций файлы презентаций прошлых лет. На экзаменах, проходивших в 2021 г в очном режиме, постоянно возникали разночтения в трактовке вопросов, обусловленные накоплением неточностей и технических погрешностей таких материалов.

3. Те же записи рассматривались студентами как абсолютная альтернатива «бумажным» учебникам по аналитической химии. Углубилась пропасть между усвоением материалов, сопровождаемых лабораторными занятиями, и материалов, посвященных новым направлениям химического анализа, усваиваемых «с голоса».

4. Общие курсы, читаемые в дистанте, плохо закреплялись в общей системе знаний студента и давали низкий процент остаточных знаний у старшекурсников. В результате приходилось тратить аудиторное время спецкурсов на повтор фундаментальных положений основного курса, чтобы обеспечить дальнейшее усвоение программы.

5. Изменилось распределение студентов по кафедрам на этапе выбора специализации (3 курс) в пользу более общих направлений и менее математизированых направлений. Середнячкам оказались более доступны направления подготовки, не предполагающие глубокого уровня термодинамики, дифферепнциального исчисления и т.д. Средний балл студентов, распределившихся на кафедру аналитической химии, за период после дистанта (2020-2022) снизился с 4.4 до 4.0.

Сессия: 27-У5/2 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 66 / Устный

«Пандемийный» опыт преподавания аналитической химии: достоинства и недостатки, перспективы

Савинов С.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
s.s.savinov@spbu.ru

Экстренный переход на дистанционное преподавание, произошедший в начале 2020 года, был серьезным вызовом для преподавателей, особенно ведущих дисциплины с лабораторными работами. Хотя к концу года наметилась тенденция к переходу на смешанное преподавание (которое в настоящее время практически вернулось в традиционный «допандемийный» вариант), нет уверенности, что ситуация вновь не изменится. Поэтому представляет интерес осмыслить полученный опыт трансформации модели преподавания, выделить слабые и сильные стороны дистанционного обучения и оценить перспективы использования последних в повседневной практике.

Полный переход на новую модель был неожиданным и быстрым, из-за чего в первые недели отнимал огромное количество сил и времени у преподавателей. Возникла необходимость самостоятельно осваивать как новые платформы для коммуникации, так и специализированные программы, при этом централизованные инструкции и методические указания присутствовали не всегда. Безусловно, сначала это могло приводить к некоторому снижению качества преподавания, в т.ч. из-за технических проблем. Однако впоследствии за относительно короткий срок удалось подготовить методические материалы, которые пользуются спросом и в настоящее время. Например, в дистанционном варианте «проведение» лабораторных работ могло заключаться в просмотре обучающимися видеозаписей экспериментов, сделанных преподавателем. Затем происходило групповое обсуждение, в рамках которого обучающиеся излагали не только подробный ход работы, но и объясняли назначение всех выполняемых операций и последствия их несоблюдении. Далее обучающимся выдавались «сырые экспериментальные данные» (отдельный вариант на каждого), по которым они писали отчеты. Сделанные видеозаписи даже сейчас в традиционном очном формате занятий пользуются большой популярностью, что подтверждают статистика просмотров и опросы обучающихся по окончании освоения дисциплин.

Крайне полезной при переходе на дистанционное преподавание была уже имеющаяся система управления обучением (в СПбГУ – Blackboard). С ее помощью, в частности, возможно централизованно делиться с обучающимися материалами для занятий, осуществлять сдачу и последующую проверку в электронном виде домашних заданий, отчетов по лабораторным работам.

Определенным вызовом стала организация промежуточной аттестации в дистанционном формате. Полноценные онлайн курсы используют централизованную систему прокторинга, которая недоступна для обычных дисциплин. Это привело к необходимости разработки подробного регламента проведения зачетов и экзаменов, которые позволили бы преподавателям контролировать самостоятельность подготовки и устного ответа обучающихся. Данный процесс оказался не быстрым и даже сейчас в регламент вносятся изменения на основе выявляемых проблем.

У дистанционного обучения есть ряд недостатков, однако, некоторые проявляются только при первом внедрении. Естественно, лабораторные работы невозможно качественно проводить дистанционно. Однако, это вполне реально для остальных видов занятий (с определенными оговорками). Поэтому у смешанной модели преподавания есть перспективы, что подтверждается, в том числе, положительными отзывами обучающихся, которые они анонимно оставляют по окончании освоения дисциплин.

Сессия: 27-У5/3 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 264 / Устный

Особенности преподавания аналитической химии в условиях пандемии и после нее

Т.Ю. Русанова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, tatyanarys@yandex.ru

В марте 2020 года практические все вузы по рекомендации Минобрнауки России приняли решение о переходе на дистанционное обучение (ДО) в условиях пандемии коронавирусной инфекции. В связи с этим все занятия были перенесены в онлайн-среду. Особенно тяжело это отразилось на преподавании дисциплин, предполагающих большое число лабораторных занятий, к каковым и относится «Аналитическая химия». На кафедре аналитической химии и химической экологии Саратовского госуниверситета лабораторные занятия были заменены на показ видеороликов, демонстрирующих выполнение эксперимента, предоставление студентам методических указаний по выполнению работы, примера данных, необходимых для расчета результата анализа, обсуждение работы в онлайн формате. Естественно, такая замена отрицательно сказалась на приобретаемых знаниях, умениях и навыках студентов.

Саратовский госуниверситет достаточно быстро, уже с сентября 2020 года, вернулся к традиционному очному формату проведения лабораторных работ. Только часть лекционных и семинарских занятий проводилась дистанционно. Для удалённого общения со студентами преподаватели широко использовали как собственную платформу вуза – IpsilonUni, так и универсальные платформы Zoom, Google Meet, Moodle, Discord, Skype, Youtube, электронную почту, социальную сеть «В контакте». Студенты посещали такие лекции хорошо и активно работали в чате. Однако даже в случае частичного дистанционного образования оно имеет довольно много недостатков:

- ДО не заменяет университетской среды; обстановка университета настраивает на восприятие материала, обеспечивает живое и более эффективное общение;
- потеря статуса вуза и именно вузовского образования, так как многочисленные онлайн курсы и так есть в интернете;
- постоянное взаимодействие с компьютером не способствует здоровью;
- увеличение нагрузки для преподавателей, вынужденных осваивать новые формы обучения и взаимодействия, проверять материалы в электронной форме, отвечать на многочисленные сообщения студентов и т.д.

В то же время освоенные приемы работы со студентами при организации ДО аналитической химии сейчас могут использоваться и для повышения эффективности освоения содержания дисциплины и формирования профессиональных компетенций будущих химиков-аналитиков. Например, возможно приглашение ведущих ученых, работников предприятий для чтения отдельных разделов дисциплины в онлайн формате, использование огромного числа появившихся интернет-ресурсов, видеороликов для освоения тех методов, которые слабо представлены в конкретном вузе. Опыт ДО повысил организованность студентов на различных платформах и в сетях. Фактор пандемии сказался на интересе студентов к такому разделу как биохимические методы анализа.

Таким образом, в докладе выявлены наиболее эффективные инструменты организации обучения аналитической химии с учетом специфики учебной дисциплины; показаны проблемы и возможности использования инструментов дистанционного обучения.

Сессия: 27-У5/4 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 89 / Устный

Новые реалии учебного процесса в инженерном вузе: компетенции и компетентность

Кучменко Т.А.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж
Tak1907@mail.ru

Доминирующая направленность рабочих программ по всем дисциплинам всех блоков в учебном плане обучающихся по обеспечению достижения компетенций – отличительная черта ФГОС 3++. Преподаватели тратят колоссальное время, совершенствуют свои вербальные и методические навыки для формулирования пунктов достижения каждой компетенции на разном уровне. За последние 5 лет число часов на фундаментальные химические дисциплины в технологическом инженерном вузе сократилось катастрофически. Так, по планам ФГОС 3++ для традиционно пищевых направлений подготовки (на примере бакалавров 19.00. группы специальностей) на самую практическую химию (Аналитическая химия и ФХМА) отведено 36 аудиторных часов, 1 зачетная единица. При этом соотношение лекционного материала и лабораторных занятий сводится к пропорции 1:1. Дисциплина преподается на 1 курсе во 2 семестре, когда еще не сформирована база по математике, неорганической, органической химия и физике. На дисциплину «Физическая и коллоидная химия» отведено 2 зачетные единицы аудиторной работы. В магистратуре и аспирантуре этого направления отсутствуют дисциплины, связанные с химическим лабораторным анализом, физической и коллоидной химиями. Возможно ли в таких условиях сформировать хотя бы компетенции на базовом уровне знания, умения и владения? Рассмотрим три основных позиции: 1 – компетентность сотрудников; 2 – готовность обучающихся; 3 – достаточность времени и часов при самом благоприятном сочетании 1 и 2. Реформа образования параллельно связана с выбиванием научных и исследовательских школ на кафедрах фундаментальных наук, потерей сотрудников и соответственно преемственности, как в научно-исследовательском, так и в образовательном процессах. Формирование ЗУНов (знаний, умений, навыков) у обучающихся - цель любого процесса обучения и показатель знания, опыта, умения и подготовленность к их использованию в профессиональной деятельности. Это и вопросы, в которых выпускник или студент на более старшем курсе обучения может похвастаться хорошей осведомлённостью. Компетенция - готовность человека мобилизовать свои знания, умения и внешние ресурсы, эффективно действовать в определённых ситуациях. Как сформировать компетенцию, связанную с умением ставить, проводить эксперимент, анализировать его результаты и делать правильные выводы, если первичные понятия и навыки расчетов, приготовления растворов, измерений на приборах, обработки результатов не осуществляются? Теоретические знания на лекциях осваивает не более 50 % студентов, более 40 % считают лабораторный практикум по титрованию сложным. И только 10-15 % потенциально готовы обучиться за короткий срок даже не самим конкретным методам, а именно предлагаемому им подходу освоения материала, участия в деловых играх и решения кейсов. Можно ли сформировать готовую к росту и самообучению личность, если на таких дисциплинах, имеющих важнейшее значение для рода деятельности будущего специалиста, он не только не успевает понять основной материал, оценить его значимость, но и получить удовольствие от его освоения. Педагогический состав старается компенсировать сокращение объема часов максимальным совершенствованием методических материалов: визуализация, видео и озвученные лабораторные, лекции, по которым как готовятся до, так и закрепляют знания после практикума, кейсы и боты.

Сессия: 27-У5/5 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 631 / Ключевой секционный

Уроки прошлого, перспективы будущего

Шеховцова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, tnshekh@yandex.ru

В докладе будет дан краткий анализ состояния преподавания аналитической химии в ведущих университетах России, и в частности, в Московском университете.

Будет обобщен опыт дистанционного химического образования, приобретенный и накопленный кафедрами аналитической химии в последние годы. Будут обсуждены положительные и отрицательные аспекты такой формы преподавания.

Будет рассмотрены ближайшие планы развития высшего образования и происходящие, в связи с этим, изменения в МГУ.

Сессия: 27-У6/1 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 389 / Устный

Интеграция современных технологий обучения в образовательный процесс высшей школы

Глазырина Ю.А., Иванова А.В., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, j.a.glazyrina@urfu.ru

Современная ситуация в подготовке специалистов требует коренного изменения стратегии и тактики обучения в вузе. Главными характеристиками выпускника любого образовательного учреждения являются его компетентность и мобильность. Это служит мощным стимулом разработки и внедрения в образовательную практику новых, более эффективных технологий обучения.

В Химико-технологическом институте Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина предлагаются различные варианты обучения: онлайн учебные дисциплины, традиционные учебные курсы, проектное обучение, сетевое взаимодействие с организациями-партнерами. Эти учебные компоненты образования могут сочетаться различным образом и быть внедрены в процесс обучения бакалавриата, магистратуры, а также использоваться в качестве программ ДПО для предприятий-заказчиков (рис.1). Предлагаемые компоненты позволяют получить актуальные знания и сформировать у слушателей новые и/или усовершенствовать имеющиеся навыки и компетенции, необходимые для успешной работы в лабораториях в области применения и развития современных методов инструментального анализа.

Таким образом, применяемый подход дает возможность оптимизировать образовательный процесс и открывает принципиально новые возможности в решении задач повышения качества подготовки специалистов.

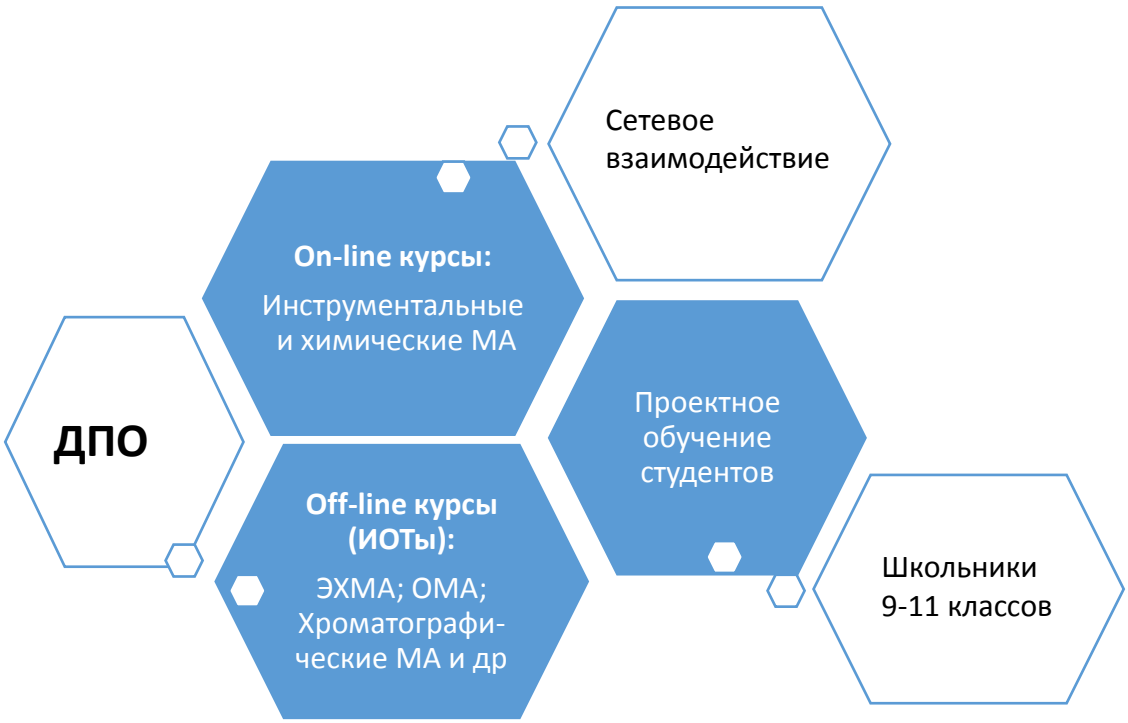


Рис.1. Схема организации образовательного процесса

Сессия: 27-У6/2 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 23 / Устный

Особенности преподавания хемометрики

Кирсанов Д.О., Панчук В.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, d.kirsanov@gmail.com

Хемометрика прочно вошла в современную аналитическую химию и предлагает широкий арсенал методов извлечения качественной и количественной информации из экспериментальных данных различной природы. Предмет хемометркии является неотъемлемой частью современного химического образования. Соответсвующие курсы можно найти в учебных программах различных отечественных ВУЗов. Тут стоит оговориться, что в разных организациях специфику предмета понимают по-разному и часто упор делается на преподавание основных положений статитстической обработки экспериментальных данных, что, на наш взгляд, не вполне отвечает современному наполнению предмета. Статистика, конечно, является неотъемлемой частью хемометрики, однако во многих ВУЗах есть специальные курсы по статистике (отдельные, либо в составе высшей математики). Поэтому в курсе по хемометрики разумно сделать упор именно на многомерную обработку данных, предполагая, что студенты знакомы с базовыми основами статистики. Кроме статистики, успешное освоение предмета требует от обучающихся знаний основ линейной алгебры. Как показывает наш опыт преподавания хемометрики в Институте химии СПбГУ, эти знания у студентов-химиков часто носят отрывочный характер, поэтому необходимо определенную часть времени потратить на их повторение. При этом важно избегать излишней детализации математических преобразований, доказательств теорем и т.д., принятой в курсе высшей математики, такое представление материала только отпугивает обучающихся. Достаточно напомнить базовые представления курса линейной алгебры. Хемометрика в значительной части практическая дисциплина, поэтому ее преподавание требует закрепления навыков обработки данных на большом числе примеров. По нашему опыту традиционная форма подачи материала (отдельно лекции, отдельно семинары и практические работы) не является оптимальной. Значительно лучше материал усваивается при совмещении лекции и практической работы в рамках одного занятия, где любой разобранный теоретический материал тут же закрепляется в рамках самостоятельных расчетов. Еще один важный аспект в преподавании хемометрики – программное обеспечение для проведения моделирования. Специализированное хемометрическое программное обеспечение распространяется обычно в виде довольно дорогих программных продуктов, которые далеко не все ВУЗы могут себе позволить. Альтернативой является использование бесплатных сред программирования (R, Python), где хемометрические процедуры могут быть выполнены с помощью нескольких строчек программного кода, либо доступны в специальных библиотеках. Такой подход, однако, подразумевает знакомство обучающихся с основами программирования, что необходимо включать в программу курса. К обозначенным особенностям добавляется также серьезная нехватка современной учебной литературы по хемометрике на русском языке.

В докладе авторы поделятся своим опытом преподавания этой интересной научной дисциплины с учетом перечисленных выше особенностей.

Масс-спектрометрия в изучении качества воды

А.Т.Лебедев[1], Д.М.Мазур[1], В.Б.Артаев[2], Н.В.Ульяновский[3], Д.С.Косяков[3]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1-3 Москва, РФ. e-mail: mocehops@yandex.ru

[2]LECO Corporation, 3000 Lakeview Avenue, St. Joseph, MI, USA

[3]Северный (Арктический) Федеральный университет, Набережная Северной Двины 17, Архангельск, Россия

В природе нет воды, не содержащей органических и неорганических веществ. Хроматомасс-спектрометрический анализ позволяет обнаруживать сотни соединений практически в любом водном объекте. За последнее столетие миллионы жизней были сохранены благодаря эффективному уничтожению болезнетворных бактерий в результате дезинфекции. Однако образование побочных продуктов дезинфекции (ППД) в результате реакций дезинфицирующих средств с природными и антропогенными соединениями является очевидным недостатком этого метода. На сегодняшний день установлены структуры более 700 ППД, связанных с гумусом. Антропогенные соединения, ассортимент которых становится все шире, характеризуются собственной цепочкой ППД, которая может насчитывать десятки и даже сотни продуктов.

На кафедре органической химии МГУ более 30 лет исследуется состав органических экотоксикантов в водах разного типа, а также исследуются реакции водного хлорирования, бромирования, озонирования, УФ-облучения гуминовых кислот и антропогенных соединений, обнаруживаемые в природных водоемах. Реакции проводятся с варьированием природы и соотношения реагентов, величины pH, в присутствии неорганических солей. Для целей исследования использовались самые разнообразные приборы, включая Орбитальные ловушки с газовым или жидкостным хроматографом и времяпролетные приборы с двумерной газовой хроматографией.

Наиболее активно протекают реакции электрофильного присоединения по кратным связям и ароматического замещения, нуклеофильного замещения, окисления. Водное хлорирование в присутствии бромидов и иодидов приводит к образованию бром- и иодорганических соединений, которые обычно более токсичны их хлорированных аналогов. Поскольку в техническом гипохлорите натрия присутствует гипобромит, а скорости водного бромирования существенно превосходят скорости реакций хлорирования, бромсодержащие соединения могут оказаться мажорными ППД. Реакции ресвератрола и УФ-фильтра авобензона ведут к образованию первичных продуктов исключительно по механизму присоединения по енольной связи, т.е. реакционная способность двойной связи выше таковой даже для активированных ароматических колец. ПАУ претерпевают либо электрофильное замещение, либо окисление с образованием кетонов (фенолов). Иод и бром могут замещаться на хлор в ароматическом кольце в условиях водного хлорирования. Фармацевтические препараты, как правило, характеризуются сложной исходной структурой и широким набором реакций. Хотя дезинфекция ведется в темноте, могут идти и радикальные реакции. Так, хлорирование альгицида безалкониум хлорида привело к образованию изомерных хлорированных в алифатическую цепь продуктов, тогда как бензольное ядро осталось незамещенным.

Пассивные пробоотборники. Материалы, особенности, достоинства и недостатки метода

Пирогов А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет, Pirogov@analyt.chem.msu.ru

Метод пассивного отбора проб является простым малозатратным методом для оценки концентраций газообразных веществ в воздухе. По сравнению со стандартными методами мониторинга на точность измерений методом пассивного отбора проб в значительно большей степени влияют метеорологические и методические факторы. Пассивный отбор проб осуществляется за счет молекулярной диффузии загрязняющего вещества из окружающего воздуха к сорбенту (без прокачки воздуха) и последующего поглощения и накопления в растворе сорбента за счет физической или химической сорбции. Метод позволяет оценивать концентрации загрязняющих веществ, осредненные за период отбора пробы. За последние годы возможности метода удалось значительно расширить. Достоинствами метода пассивного пробоотбора являются простота использования, относительная дешевизна, компактность пробоотборных устройств, независимость от источников электроэнергии.

Традиционно материалами, применяемыми в аналитической химии для сорбции и последующего анализа летучих соединений, являются сшитые полимеры (например, сорбент Tenax-TA). Однако он имеет ряд недостатков – недостаточно полная сорбция полярных соединений, плохая сорбция из воды, рабочий диапазон температур (до 280 С) и другие. Кроме того, он импортный, что ограничивает возможности варьирования структуры, и порошкообразный, что создает неудобства в работе. Альтернативой могут являться монолитные углеродные материалы. Такие материалы могут быть синтезированы несколькими путями, или даже напечатаны на 3D-принтере. В докладе обсуждены достоинства и недостатки каждого подхода.

Использование методов пассивной сорбции в закрытых объемах приповерхностных шурфов с помощью специальных сорбционных патронов (сорберов) является очень достаточно новым направлением в современной нефтепоисковой геохимии. Одним из перспективныъ материалов является копозитныйматериал на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука. Данный сорбент может быть подвешен в специальном контейнере над почвой и, после экспозиции, сразу помещен в стандартную трубку для ГХ-МС с термодесорбцией. Это позволяет избегать работы с порошковыми материалами и неконтролируемых потерь целевых компонентов.

В докладе будут продемонстрированы успешные примеры анализа нефтепродуктов (в диапазоне С8-С16), сорбированных с почвы полигонов, содержащих нефть, а также некоторые примеры анализа пищевых продуктов, лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90073.

Современные сенсоры токсичных газов

Васильев А.А.[1,2,3], Куль О.В.[2], Никитин А.С.[2,3], Шапошник А.В.[4]

[1]*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, a-a-vasiliev@yandex.ru*
[2]*ООО «С-Компонент», Дубна, Московская обл.*
[3]*Государственный университет «Дубна», Дубна, Московская обл.*
[4]*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж*

Газовые сенсоры на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС) широко применяются для детектирования горючих газов (водород, метан, другие углеводороды) и токсичных (CO, аммиак, сероводород, оксиды азота, озон) газов. Как правило, эти устройства полупроводникового и термокаталитического типов изготавливаются с использованием традиционной кремниевой технологии. Она имеет ряд серьезных технических и экономических недостатков. С одной стороны, это плохая адгезия платины и других материалов к оксиду и нитриду кремния и недостаточная для детектирования ряда газов максимальная рабочая температура (< 350^0C), а с другой - нецелесообразность использования массовой кремниевой технологии для изготовления газовых сенсоров, мировое производство которых не превышает 100 млн. штук в год.

Нами были разработаны и исследованы подходы, которые позволяют изготавливать керамические МЭМС устройства с использованием дешевой и удобной для производства технологии трафаретной печати и/или LTCC (низкотемпературной совместно вжигаемой керамики). Чувствительный элемент керамического МЭМС устройства представляет собой тонкую стеклокерамическую консоль, закрепленную одним концом на рамке из толстой алюмооксидной керамики. На другом конце консоли толщиной около 20 мкм и размером 2x2 мм расположен микроагреватель из платинового нанокомпозитного материала, имеющего сопротивление 4 – 6 Ом на квадрат, обеспечивающий нагрев кончика консоли до температуры не менее 450^0C. Тонкая консоль создает теплоизоляцию горячего кончика и позволяет минимизировать мощность, необходимую для поддержания рабочей температуры на уровне 100 – 120 мВт при непрерывной работе.

Для изготовления таких устройств были разработаны все материалы, предназначенные для печати устройств с помощью установки трафаретной печати. Были созданы жертвенный материал, твердый при температуре 20 – 150^0C и удаляемый в ультразвуковой ванне после отжига при 850^0C, материал микронагревателя, стеклокерамический материал консоли и изоляционных слоев, газочувствительные слои на основе диоксида олова (для полупроводниковых сенсоров) и оксида алюминия (для термокаталитических сенсоров). Также была разработана технология получения таких устройств, включающая заполнение окон в керамике жертвенным материалом, трафаретную печать стеклокерамическим материалом поверх жертвенного слоя, вжигание стеклокерамического материала и удаление жертвенного материала.

Короткое время теплового отклика (около 50 мс) позволяет проводить быстрое термическое возбуждение чувствительного материала (SnO_2/Pd) при температуре 450^0C, сопровождающееся окислением палладия, за которым следует фаза относительно медленного охлаждения, при которой происходит селективное окисление целевых газов оксидом палладия. В таком цикле, длительность которого составляет 10 с, удается селективно определить с помощью одного сенсора концентрации таких важных газов как метан, водород, CO, этиловый спирт, сероводород. Математическая обработка кривой позволяет провести не только качественный, но и количественный анализ многокомпонентной газовой смеси.

Сессия: 27-У7/4 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 313 / Устный

Определение и скрининг азотсодержащих продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в песчаных почвах методом термодесорбционной газовой хроматомасс-спектрометрии

М.С. Попов[1], И. С. Шаврина[1], Н.В. Ульяновский[1,2], Д.С. Косяков[1]

[1]Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия.
E-mail: markiz.popov@yandex.ru
[2]Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Наб. Северной Двины, д. 23, 163000 г. Архангельск.

Применение методов газовой хроматографии – масс-спектрометрии для определения продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в песчаных почвах (загрязненные почвы вблизи стартовых площадок ракет-носителей и в местах падения первых ступеней) требует решения задач извлечения и концентрирования аналитов. С этой целью используются методы жидкостной экстракции, а также ТФМЭ из равновесной паровой фазы, отличающиеся высокой трудоемкостью, продолжительностью пробоподготовки или значительными матричными эффектами.

В настоящем исследовании предложен альтернативный подход к одновременному определению широкого круга азотсодержащих продуктов окисления НДМГ, основанный на прямой термодесорбции аналитов из почвы с криофокусированием и дальнейшим определением методом ГХ-МС/МС, позволяющий работать с минимальными (миллиграммы) количествами образца без дополнительных операций пробоподготовки. В модельных экспериментах изучено влияние условий термодесорбции на эффективность извлечения широкого круга азотсодержащих соединений. Установлено, что для достижения высоких (> 50%) степеней извлечения требуется температура 300°C при продолжительности термодесорбции 30 мин. Изучено влияние влажности образца на возможность ГХ-МС анализа. Определено, что анализ возможен при влажности почвы до 10%, а для значительной части аналитов до 15%.

Использование пиридина-d_5 в качестве внутреннего стандарта позволило повысить воспроизводимость анализа и разработать подход к одновременному определению 15 азотсодержащих соединений различных классов в песчаной почве с пределами обнаружения для большинства аналитов диапазоне 1-50 пг и точностью 75–98%. Методика не уступает по чувствительности альтернативным подходам, таким как как ТФМЭ (в том числе с вакуумированием) и жидкостная экстракция под давлением. Разработанный метод был апробирован при анализе 7 реальных образцов песчаных почв, отобранных с мест падения ракеты-носителя «Протон-М» и отработанных первых ступеней ракет. При анализе данных почв обнаружено большинство из 15 аналитов в диапазоне содержаний 0,01-870 мг/кг. Проведён нецелевой скрининг, в результате которого, в дополнение к целевым аналитам, обнаружено и идентифицировано до 70 азотсодержащих соединений.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-60011) и Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007)

Сессия: 27-У8/1 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 617 / Ключевой секционный

Элементорганические соединения как специфичная группа экотоксикантов и методы их определения в объектах окружающей среды

Крылов А.И.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» (ВНИИМ), 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д.19. E-mail: a.i.krylov@vniim.ru

Элементорганические соединения (ЭОС) – вещества, в которых углерод непосредственно связан с атомами, отличными от водорода, кислорода, азота, серы и галогенов. Как правило, ЭОС разделяют на бороорганические, кремнийорганические, фосфороорганические и металлорганические вещества. С точки зрения потенциальной экотоксичности следует выделить группы фосфороорганических и металлорганических соединений. Особенности определения данных ЭОС и будут рассмотрены в рамках настоящего сообщения.

В группу фосфороорганических соединений входят разнообразные фосфороорганические пестициды (ФОП) и многие боевые отравляющие вещества (БОВ). Анализ БОВ – отдельная проблема, выходящая за рамки настоящего сообщения, а общие принципы определения группы ФОП рассмотрим подробнее. Для каждого из применяемых пестицидов разрабатываются методы контроля в окружающей среде и в сельхозпродукции. Эти процедуры используют в соответствии задачей для измерений конкретных пестицидов. С точки зрения экологического мониторинга представляют интерес унифицированные процедуры, позволяющие в рамках одного анализа определить широкий спектр пестицидов в объектах окружающей среды (как правило, в почве или воде). Принципы построения такого типа методик мало чем отличаются от унифицированных методик определения органических токсикантов в целом, и в этом контексте особенности определения ФОП сводятся либо к специфике детектирования (например, использование азотно-фосфорных детекторов), либо к специфике процедур пробоподготовки.

Определение веществ из группы металлорганических соединений имеет, пожалуй, наибольшую специфику по сравнению как с органическим, так и с неорганическим анализом. В рамках настоящего сообщения будут рассмотрены особенности определения наиболее важных групп экотоксикантов: ртуть-, мышьяк - и оловоорганических веществ, а также приведены примеры применения различных аналитических техник прямого элементного анализа и их комбинаций с газовой и жидкостной хроматографией.

Особое внимание будет уделено проблеме определения оловоорганических соединений, поскольку в соответствии с распоряжением Правительства РФ от 30 декабря 2015 г №2753-р утвержден «Перечень загрязняющих веществ, при содержании которых в грунте, извлеченном при проведении дноуглубительных работ, в концентрациях, превышающих химические характеристики грунта в районе его захоронения до воздействия, вызванного захоронением этого грунта, захоронение его во внутренних морских водах и в территориальном море Российской Федерации запрещается». В Перечень входят оловоорганические соединения (ООС), для которых в России отсутствуют нормативные документы, регламентирующие их измерение в матрицах. В сообщении будут представлены разработанные во ВНИИМ материалы (стандартные образцы, референтная методика измерений, результаты измерений ООС в различных объектах), связанные с решением данной задачи, а также сформулированы перспективы исследований в области измерений ЭОС в целом.

Изучение наночастиц городской пыли: новые методы и подходы

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

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, fedotov_ps@mail.ru

Городская пыль является сложным полидисперсным объектом окружающей среды, имеющим как природное, так и антропогенное происхождение. Помимо частиц почвенных минералов, неотъемлемой составляющей пыли современного города являются выбросы автотранспорта, промышленных предприятий и строительства. Наночастицы пыли могут представлять серьезную опасность для здоровья человека вследствие их чрезвычайно высокой подвижности в городских экосистемах и проникающей способности в живые организмы; следовательно, наночастицы пыли требуют особого экоаналитического контроля. Несмотря на это в настоящее время, в отличие от микрочастиц, они практически не изучены.

Определение химического состава наночастиц окружающей среды тесно связано с их выделением из полидисперсных образцов, которое существенно осложнено малым содержанием наночастиц (обычно не более 0.1 мас. % от исходного образца). Нами предложено использование оригинального комбинированного подхода, основанного на выделении наночастиц методом проточного фракционирования частиц в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке, их характеризации методами светорассеяния и электронной микроскопии и последующем элементном анализе методами АЭС-ИСП и МС-ИСП после кислотного разложения. Было впервые выявлено неравномерное распределение тяжелых металлов между фракциями нано-, субмикро- и микрочастиц городской пыли. Показано, что содержание тяжелых металлов в частицах пыли увеличивается с уменьшением размера частиц. Установлено, что содержание таких элементов, как Zn, Cr, Ni, Cu, Cd, Sn, Pb и др., в наночастицах городской пыли может быть в десятки и даже сотни раз выше, чем в исходных полидисперсных образцах пыли. Поскольку частицы пыли являются одним из основных источников загрязнения городских водных экосистем, особый интерес представляет оценка вклада наночастиц дорожной пыли в загрязнение городских сточных вод тяжелыми металлами. Установлено, что, несмотря на небольшую долю наночастиц в пыли, их вклад в загрязнение сточных вод Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Tl, Pb весьма ощутим и сопоставим с вкладом водорастворимых форм данных металлов.

Многообразие путей поступления загрязняющих веществ в городскую пыль ставит еще одну важнейшую экоаналитическую задачу, а именно, идентификацию различных источников загрязнения наночастиц городской пыли тяжелыми металлами. С помощью статистических методов обработки данных элементного анализа проведена оценка вклада антропогенных и природных процессов в образование наночастиц городской пыли. Помимо тяжелых металлов, особое внимание в работе уделено благородным металлам. Изучены наночастицы, содержащие платину и палладий. Выявлен неожиданный антропогенный источник золота в московской городской пыли.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 22-13-00316).

Сессия: 27-У8/3 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 402 / Устный

Мониторинг стойких органических загрязнителей (СОЗ) уникальной экологической системы оз. Байкал

Запевалов М.А., Самсонов Д.П., Лукьянова Н.Н., Левшин Д.Г., Кочетков А.И., Пасынкова Е.М.

ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск, zap@rpatyphoon.ru

Проблема мониторинга опасных и особо опасных для экосистемы Байкала загрязняющих веществ актуальна в последние десятилетия в связи с эксплуатацией БЦБК, использовавшего технологию отбеливания целлюлозы с применением хлора. Мониторинг СОЗ в окружающей среде относится к категории сложных аналитических задач и требует применения современных технологий, включающих высокочувствительные методы анализа следовых концентраций примесей.

В рамках реализации Федерального проекта "Сохранение озера Байкал" с 2021 года возобновлены работы по проведению наблюдений за содержанием СОЗ (в первую очередь хлорорганических соединений), а также сопутствующих токсикантов в окружающей среде уникальной экологической системы оз. Байкал. Одна из практических задач работы состоит в оценке уровней загрязнения поверхностных вод, донных отложений, почв, отходов в районе промышленной площадке БЦБК и прилегающих территориях. Работы выполняются на методической базе ФГБУ «НПО «Тайфун», что обеспечивает сопоставимость и продолжение рядов наблюдений с данными проведенными исследованиями в 2014-2016 году [1].

Предложенная программа наблюдений включает:

- мониторинг СОЗ в атмосферном воздухе на трех станциях, расположенных в районах воздействия региональных источников загрязнения (Байкальск, Листвянка) и в фоновом районе (Усть-Баргузин);
- мониторинг СОЗ в воде озера Байкал в пяти реперных точках, расположенных по всей протяженности акватории озера на глубинах 0,5 25, 50, 100, 200, ~1000 м (придонная вода, расстояние до дня ~100 м);
- комплексный мониторинг загрязнения поверхностных вод, донных отложений и почв, биообъектов в районе промышленной площадке ОАО «БЦБК» и прилегающих территориях и акватории Южного Байкала.

В ходе работ в 2021 году:

- был осуществлен запуск в эксплуатацию установки на территории метеостанции в г.Байкальск и с ноября 2021 г. начат регулярный активный отбор проб воздуха;
- с борта НИС «Профессор Вознесенский» проведен отбор и анализ поверхностной и глубинной воды оз. Байкал на пяти станциях (разрез север-юг);
- проведено комплексное обследование загрязнения почв района промплощадки БЦБК, территории полигонов хранения отходов, жилых районов г.Байкальска; донных отложений рек Солзан, Харлахта, Бабха, Большая Осиновка и Малая Осиновка и акватории Южного Байкала, прилегающей в ОАО «БЦБК».

Анализ проб на содержание широкого спектра СОЗ (хлорорганические пестициды – ГХБ, изомеры ГХЦГ, изомеры ДДТ, ДДЕ, ДДД, мирекс, гептахлор, оксихлордан, изомеры хлордана, нонахлора, альдрин, эндрин, эндосульфан, токсафены, конгенерный состав ПХБ) проведен методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. Также в пробах были определены ПАУ (16 соединений), тяжелые металлы, в том числе общая и органическая ртуть, углеводороды, сульфаты.

Список литературы:

1. Самсонов Д.П., Кочетков А.И, Пасынкова Е.М., Запевалов М.А. Содержание стойких органических загрязнителей в компонентах уникальной экологической системы оз. Байкал. - Метеорология и гидрология. – 2017. - №5. - с.105-115.

Сессия: 27-У8/4 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 537 / Устный

Масс-спектрометрическое определение фталатов в водных объектах бассейна оз. Байкал

Раднаева Л.Д., Будаева О.Д., Тараскин В.В., Базарсадуева С.В.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, radld@mail.ru

Мировые темпы производства и потребления фталатов ежегодно продолжают расти. Производных фталевой кислоты вызывает озабоченность у ученых всего мира в связи с отсутствием должных способов их утилизации, высокой мигрирующей способностью и токсичностью. Фталаты разрушают эндокринную систему, могут связываться с молекулой гемоглобина человека и влиять на эритроцитарную функцию, приводят к повреждению ДНК и негативно влияют на течение беременности. Бис(2-этилгексил) фталат (ДЭГФ) и бутилбензилфталат (ББФ), считаются потенциально канцерогенными для человека. Немаловажным является и то, что совместное действие моно- и диэфиров фталатов с другими загрязнителями, проявляют кумулятивные эффекты. Имеющиеся сведения о содержании этого класса веществ в объектах окружающей среды в нашей стране единичны, а для некоторых регионов их нет. Учитывая вышеизложенное важным и актуальным является исследование уровней загрязнения фталатами водных экосистем, определение источников, изучение закономерностей поступления и трансформации этих веществ в компонентах водной среды, а также оценка возникающих экологических рисков для подготовки научных рекомендаций по предотвращению загрязнения фталатами, разработки соответствующих законов и нормативных актов в области управления окружающей средой.

Нами начаты исследования содержания фталатов в поверхностных водах рек и озер Байкальского региона. Впервые установлено, что качественный состав и количественное содержание 6 приоритетных фталатов в р. Селенга, а также их суммы по точкам отбора проб значительно варьируют. Наибольшие концентрации фталатов характерны для участка реки с высокой антропогенной нагрузкой. Отмечены сезонные закономерности – зимний и летний периоды, характеризуются близкими значениями сумм фталатов, но отличаются по качественному составу. Образцы весенних проб в отличии от предыдущих сезонов, содержали все 6 исследуемых веществ и содержали в 17 и 19 раз больше фталатов (суммарно). В дельте р. Селенга высокие суммарные концентрации фталатов были отмечены в протоках средней её части, где сток в зимнюю межень минимален.

Основные крупные озера восточного побережья оз. Байкал можно рассматривать как индикаторы антропогенного воздействия, более четко отражающие зональную и региональную специфику условий формирования химического состава вод.

Впервые определено содержание шести приоритетных фталатов в поверхностной воде исследуемых озер в зимнюю межень 2022 г. Суммарные содержания фталатов в поверхностных водах озер Котокель, Духовое, Бормашевое и Арангатуй составили 17.34 мкг/, 12.66 мкг/л, 20.55 мкг/л и 17.17 мкг/л, соответственно. Наименьшее содержание фталатов выявлено в оз. Щучье – 2.30 мкг/л.

Проведенный анализ позволяет говорить о существовании как экзогенного, так и эндогенного источника происхождения фталатов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00677, https://rscf.ru/project/22-27-00677/

Диодные лазерные газоанализаторы для экологического мониторинга парниковых и примесных газов

Понуровский Я.Я.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, ponur1960@yandex.ru

В докладе представлены газоаналитические системы, разработанные в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН на основе принципов диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) прямого поглощения для мониторинга парниковых и примесных газов атмосферы. Использовались диодные лазеры (ДЛ) ближнего и среднего ИК-диапазонов. В ближнем ИК-диапазоне применялись ДЛ с волоконным выводом излучения. В среднем ИК использовались квантовокаскадные ДЛ. Созданные устройства позволяют обеспечить высокую чувствительность, надежность и достоверность измерения концентраций парниковых газов, на уровне фона, а примесных газов атмосферы на уровне следовых количеств. Приборы многокомпонентные, позволяют измерять одновременно несколько газов, работают в «on-line» режиме мониторинга, очень надежные, компактные и простые в использовании, а по таким параметрам ка предел детектирования концентраций, быстродействие и т.д. превосходят другие существующие аналоги газоанализаторов. В работе описываются ДЛ газоанализаторы, изготовленные в институте за последние годы, принципы измерения концентрации газов, включая измерения изотопного состава молекул в ближнем и среднем ИК-диапазоне.

Ниже приведены наиболее интересные ДЛ устройства:

- линейка ДЛ газоанализаторов, предназначенная для детектирования метана методом абсорбционной спектроскопии с использованием диодного лазера ближнего ИК диапазона (1,65 мкм) и выносного датчика - оптической кюветы длины 50 мм с волоконным входом и выходом излучения удаленностью более 50 км;
- аппаратно-программный комплекс на базе ДЛ ближнего ИК-диапазона для измерения концентраций парниковых газов CO2, CH4 и изотопов паров воды H2O для самолета-лаборатории ЯК-42Д «Росгидромет»;
- квантовый дистанционный сенсор на базе ДЛ ближнего и среднего ИК- диапазона для измерения примесей выхлопных газов CO, CO2, CH4, NO движущегося автомобиля

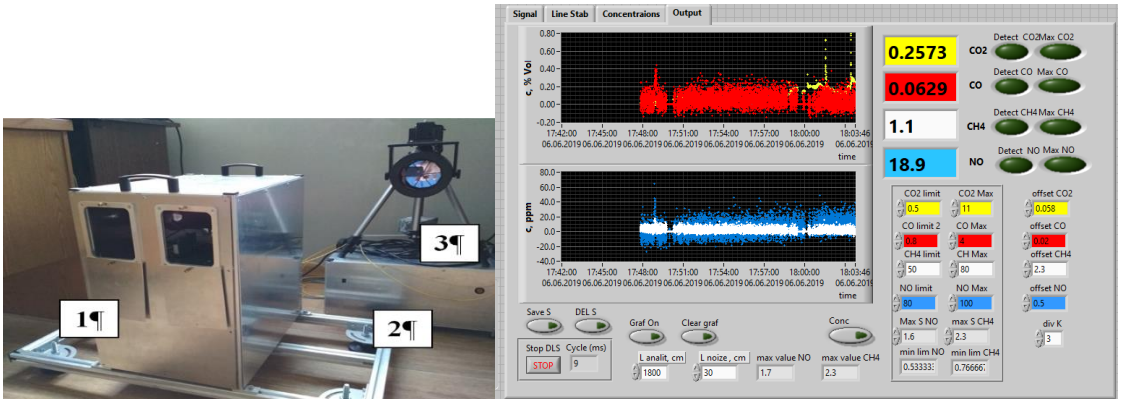


Рис. Квантовый дистанционный сенсор. 1- оптическая приёмопередающая система, 2- электронный ДЛ блок управления, 3- ретрорефлектор

Определение нефтепродуктов в биоте

Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Кудрявцева А.Д.

Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН, г. Москва, efbr@mail.ru

При экстракции, которая является обязательным этапом большинства методом определения нефтепродуктов (НП), в экстракт переходят и другие соединения - углеводороды, жирные кислоты, эфиры, спирты и др. Поэтому НП рекомендуется экстрагировать неполярным растворителем, а коэкстрагируемые полярные примеси удалять хроматографией на силикагеле, флорисиле или оксиде алюминия. Тем не менее ни один из обычно используемых агентов не удовлетворяет требованиям полного удаления соединений матрицы. Поэтому часто бывает трудно оценить правильность результатов; обычно это требует анализа большой совокупности измерений или сравнения с результатами других методов.

По сравнению с почвой или водой биота представляет дополнительные трудности при определении НП, так как экстракты растительных и животных тканей всегда содержат коэкстрагирующиеся вещества, часто такого же или сходного строения с соединениями нефти: н-алканы, алкены, циклоалканы (терпеноиды), ароматические углеводороды (терпеноиды), даже ПАУ, в частности, перилен. Количество этих веществ может быть довольно велико.

Надежная идентификация НП и количественная оценка возможны только при учете всех или большинства компонентов. ГХ и ГХ/МС, позволяющие разделить многие соединения нефти, тем не менее не позволяют разделить их до конца, так что на хроматограммах наряду с пиками отдельных компонентов имеется «горб» неразделенных соединений. В этом случае механизмом учета всех компонентов может быть определение группового состава с помощью ГХ-МС.

Группы соединений характеризуются набором ионов, специфичных для соединений родственных соединений близкого строения. При ионизации электронами происходит не только образование молекулярных ионов, но и их распад, при этом при разрыве слабых связей образуются характеристические осколочные ионы, которые, в сочетании с молекулярными, позволяют определить тип (группу) соединений.

Масс-хроматограммы по пикам характеристических ионов различных групп соединений и гомологов позволяют учесть не-нефтяные соединения и оценить в пределах «горба» неразрешенных пиков или всей хроматограммы вклад каждой группы соединений в полный ионный ток, а также определить молекулярно-массовое распределение (ММР). Совокупность характерных для НП групп соединений и индивидуальных компонентов (н-алканы, изопренаны, стераны, тритерпаны, ПАУ и др.), а также вид ММР – позволяет достоверно судить о нефтяном происхождении соответствующих загрязнений и определять их состав и содержание.

Сессия: 27-У9/3 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 226 / *Доклад не был представлен* Устный

О необходимости использования стандартных образцов при определении общего органического углерода в природных и сточных водах

Некрасова Л.П

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Федерального медико-биологического агентства, Москва, LNekrasova@cspmz.ru

Интегральные показатели оценки загрязненности водных объектов, к числу которых относится общий органический углерод, имеют приоритетное значение для принятия управленческих решений в сфере водоподготовки и водопользования. Еще не так давно общую загрязненность воды различного происхождения определяли по таким показателям, как ХПК, БПК, перманганатная окисляемость. Эти методы являются длительными, трудоемкими, и имеют ряд недостатков [1]. Общий органический углерод (ТОС), определяемый на автоматических анализаторах, лишен этих недостатков. Тем не менее, определение ТОС в соответствии с ГОСТ 31958-2012 имеет ряд узких мест. С принятием нового СанПин 2.1.4.1116-02, который регламентирует ПДК общего органического углерода для всех типов воды, кроме технической, на уровне 5 мг/дм^3 роль этого показателя возросла.

Основной вклад в величину ТОС в природной и питьевой воде вносит растворенное органическое вещество, представленное преимущественно гуминовыми (ГК) и фульвовыми кислотами (ФК). ГК и ФК представляют собой полимерные соединения нерегулярного строения, содержащие ароматические фрагменты. ГК являются ключевыми соединениями для проверки полноты сжигания проб [2].

В качестве теста, подтверждающего работоспособность анализатора углерода (SST), используют соединения, а именно, сахарозу, гидрофталат калия, п-бензохинон, мочевину, тиомочевину, никотиновую кислоту, сульфаниловую кислоту, хлорид пиридина и гидрохлорид хинина. Цель SST – оценка раскрываемости проб с различной окислительной способностью. В условиях успешного прохождения SST гуминовые кислоты, содержащиеся в природной воде, могут не полностью разлагаться до CO_2 [3].

В качестве стандарта ГОСТ 31958-2012 рекомендует гидрофталат калия, предложенный производителями анализаторов для их поверки. Использование такого стандарта не позволяет оценить полноту окисления природных соединений в воде и своевременно регенерировать или заменить катализатор. Поэтому для экологического мониторинга и гигиенических исследований требуется разработка и аттестация стандартных образцов на базе природных соединений, соответствующих составу анализируемых вод.

Список литературы:

1. *Дедков Ю. М. Современные проблемы аналитической химии сточных вод // Росс хим. журн. 2002. Т. 46. № 4. С. 11.*
2. *Wallance B., Purcell M., Furlong. Total organic carbon analysis as precursor to disinfection byproducts in potable water: Oxidation technique considerations // J.Environ. Monit. 2002. V. 4. P. 35.*
3. *Некрасова Л.П. Гигиена и санитария. Актуальные вопросы определения общего органического углерода в воде // Гигиена и санитария. 2022. Т. 101. № 5. С. 555.*

Сессия: 27-У9/4 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 513 / Устный

Определение дибутилфталата и монобутилфталата методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа

Еремин С.А.[1,2], Каримова М.Р. [1,2], Жарикова О.Г. [1,2], Мухаметова Л.И. [1,2]

[1] *Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии", РАН, Москва*
[2] *Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, saeremin@gmail.com*

Дибутилфталат и его метаболит монобутилфталат – одни из самых распространенных токсичных контаминант окружающей среды. Фталаты (эфиры орто-фталевой кислоты) используются в качестве пластификаторов полимеров и из-за низкой эффективности разложения присутствуют в антропогенных отходах. Для выявления контаминант необходимы простые по постановке и непродолжительные методы, позволяющие с необходимой чувствительностью количественно определять содержание нескольких токсикантов. Такие задачи успешно решают иммунохимические методы, в которых в качестве распознающего элемента используются антитела. В настоящее время среди иммунохимических методов все более широко стал применяться метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА). Тестирование методом ПФИА проводится в одну стадию – к пробе добавляют антитела и трейсер, меченное флуоресцеином производное антигена, облучают реакционную смесь плоскополяризованным светом и измеряют степень поляризации флуоресценции излучаемого света. Концентрацию антигена-токсиканта рассчитывают по предварительно построенной калибровочной зависимости поляризации флуоресценции, отражающей распределение антител между флуоресцентно меченным и свободным (присутствующим в пробе) антигеном. Время, необходимое для проведения ПФИА, составляет несколько (3-5) минут. Нами получены иммунореагенты (специфические антитела и трейсеры) и разработаны тест-методы ПФИА для определения дибутилфталата и монобутилфталата, которые проводятся параллельно по одной схеме, что позволяет одновременно и количественно определять два аналита до уровня 1 мкг/мл. Для измерений используется портативный поляризационный флуоресцентный детектор Sentry-200, позволяющий проводить ПФИА во внелабораторных условиях. В сообщении будут приведены аналитические характеристики тест-методов в зависимости от использованных иммунореагентов и обсуждены достоинства и ограничения данного метода для детекции фталатов.

Благодарности:
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-14-00306).

Сессия: 27-У9/5 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 573 / Устный

Оценка содержания тяжелых металлов в городской пыли города Москвы и их потенциальной опасности для городских экосистем

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

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, a.brzhezinskiy@gmail.com

Городская пыль является индикатором загрязнения городской среды токсичными элементами, в том числе тяжелыми металлами. Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, содержащиеся в образцах городской пыли, могут быть чрезвычайно опасны для здоровья людей и состояния экосистем. В ряде случаев результаты элементного анализа образцов городской пыли позволяют оценить степень антропогенного воздействия на городские экосистемы.

В настоящей работе изучены образцы городской пыли Москвы, отобранные с территории, ограниченной крупной автомагистралью – Третьим транспортным кольцом. Проведен отбор 78 образцов городской пыли Москвы в местах с различной антропогенной нагрузкой, включая автомагистрали, второстепенные дороги, рекреационные зоны и жилые массивы. Отобранные образцы просеивали через сито размером 100 мкм для удаления крупных частиц и мусора. Методами АЭС-ИСП и МС-ИСП определяли содержание тяжёлых металлов в отобранных образцах пыли. На основе результатов элементного анализа проведена оценка степени их загрязнения тяжёлыми металлами, а также их потенциальной опасности для городских экосистем посредством расчета индекса геоаккумуляции и коэффициентов обогащения.

Полученные индексы геоаккумуляции показали, что отобранные образцы пыли незначительно загрязнены Fe, Cu ($0<I_{geo}<1$) и умеренно загрязнены Zn ($1<I_{geo}<2$). В свою очередь, согласно полученным коэффициентам обогащения можно сделать вывод, что образцы пыли Москвы умеренно обогащены Cu, Zn и Pb ($2<КО<5$), что также свидетельствует об антропогенной нагрузке на городскую пыль Москвы. Таким образом, в результате выполнения работы показано, что городская пыли Москвы подвержена антропогенной нагрузке и аккумулирует тяжёлые металлы, которые могут быть потенциально опасны для городских экосистем.

Сессия: 27-У9/6 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 314 / *Доклад не был представлен* Устный

Определение элементного состава твердого осадка снегового покрова для оценки эколого-геохимического состояния техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехов и г. Иркутск

Амосова А.А.[1], Чубаров В.М.[1], Мальцев А.С.[2], Канева Е.В.[1], Просекин С.Н.[1,3]

[1] *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН г. Иркутск*
[2] *Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск*
[3] *Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск*
e-mail: alena_amosova@mail.ru

Техногенное воздействие на природную среду в результате возрастающей субурбанизации приводит к необходимости изучения изменения состояния окружающей среды. При этом широко используются естественные планшеты-накопители пылеаэрозольных выбросов, в частности снеговой покров, сохраняющий информацию о сезонном техногенном загрязнении, которое не всегда проявляется в почвенном покрове. Поскольку масса образцов твердого осадка снегового покрова в некоторых случаях не превышает 200 мг, особенно актуальны разработка и применение аналитических методик, которые не требуют большей навески анализируемого материала. В данной работе для исследования образцов твердого осадка снегового покрова, отобранных на урбанизированных территориях Иркутской области, загрязненных выбросами предприятий алюминиевой промышленности и теплоэнергетики, предлагается комплекс рентгеновских методов анализа: рентгенофазовый анализ для определения фазового состава; оригинальные методики, позволяющие анализировать малую навеску образца, в рамках волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (110 мг) при определении Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe **[1]** и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (20 мг) при определении микроэлементов **[2]**. Проблема отсутствия близких по составу градуировочных образцов может быть решена использованием способа сплавления для гомогенизации стандартных образцов разнообразного состава при использовании методики волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, а также применением способа внутреннего стандарта для расчета содержаний элементов при использовании методики рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. Комплексное исследование снегового покрова с применением рентгеновских методов позволило оценить техногенную нагрузку промышленных предприятий на урбанизированные территории Байкальского региона, оценить опасность полиэлементного техногенного загрязнения и построить поля пространственного распределения элементов и компонентов на исследуемой территории.

Исследование проведено в рамках выполнения государственных заданий по проектам № 0284-2021-0002 и № 0284-2021-0005, с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук (№ МК-2709.2022.1.5)

Список литературы:

1. *Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, №2. С. 130-138.*
2. *Мальцев А.С., Пашкова Г.В. Применение метода рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (TXRF) к геологическим объектам: опыт лаборатории TXRF (ЦКП «Геодинамика и геохронология») // Геодинамика и тектонофизика. 2022.*

Хемометрика в качественном анализе

Родионова О.Е, Померанцев А.Л.

ФИЦ ХФ РАН, Москва, rcs@chph.ras.rul

Качественный анализ, как решение задачи классификации по измеренным признакам, является важной частью аналитической химии. Он востребован в различных областях, таких как пищевая химия, фармацевтика, нефтяная промышленность и пр.

В докладе рассматриваются современные тенденции и проблемы качественного анализа в контексте многомерных данных. Основное внимание уделяется не методам классификации как таковым, а скорее их общим характеристикам, таким как способ представления результатов классификации (однозначная или неоднозначная классификации) или назначение метода (одноклассовый или многоклассовый).

Рассмотрены основные задачи, которые еще не до конца исследованы и поэтому требуют особого внимания. К таким задачам относятся определение основных показателей качества в случаях многоклассовой, одноклассовой, строгой или нестрогой классификации. Рассмотрены методы оптимизации для разных видов классификации. Представлены как хорошо известные методы проверки, такие как проверка с использованием проверочного набора и перекрестная проверка, а также и недавно предложенный метод Прокрустовой перекрестной проверки.

Основные характеристики моделей классификации рассматриваются на примерах реальных данных, таких как результаты совместных биохимических и физико-химических показателей, а также данных полученных с применением различных методов колебательной спектроскопии.

Считаем, что новые тенденции в качественном анализе заслуживают внимания и обсуждения.

Биомедицинские приложения метода капиллярного электрофореза

Карцова Л.А., Макеева Д.В., Москвичев Д.О.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, E–mail: kartsova@gmail.com

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) к настоящему времени прочно занял свою нишу при решении различных медико-биологических задач, а использование гибридных вариантов онлайн концентрирования аналитов способствует его более широкому внедрению в практику фармакологических и биомедицинских лабораторий. Одной из актуальных проблем медицины является экспрессное определение патогенов для мониторинга распространения болезни и принятия терапевтических решений. Методы электромиграции находят применение в микробной диагностике, демонстрируя возможность с высокой эффективностью разделять катионы, анионы и незаряженные молекулы в одном аналитическом цикле.

Разработаны электрофоретические подходы по высокоселективному разделению и определению биологически активных веществ с применением ионогенных модификаторов, обеспечивающих получение характеристических профилей при целевом и ~~не~~целевом метаболическом профилировании. Методом МЭКХ получены профили 15 нуклеозидов в моче для пациентов с раком щитовидной железы. Проведены клинические исследования по идентификации нуклеозидов в условиях КЭ-МС у детей с диагнозом лейкемия и женщин с раком молочной железы. Наличие в лигандообменных системах комплекса металла с хиральным селектором в фоновом электролите открывает уникальные возможности фотометрического детектирования аналитов, не имеющих в составе молекул собственного активного хромофора. Предложен вариант электрофоретического анализа смеси нативных аминокислот с применением фонового электролита, содержащего ионы Cu^{2+} и 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина, адаптированный к метаболическому профилированию образцов культуральных жидкостей при создании совместно с Институтом экспериментальной медицины (г. Санкт-Петербург) *in vitro* клеточной модели неалкогольной жировой болезни печени. Детектирование аналитов обеспечено образованием поглощающих в УФ-области спектра комплексов «Cu^{2+} - *аминокислота*». Обнаружено различие в концентрационных профилях таких аминокислот как аргинин, аланин, валин, лейцин, глутамин и глутаминовая кислота у здоровых и больных клеток, что позволяет различать образцы по этим маркерам.

Важнейшим направлением КЭ при проведении метаболомных исследований является определение энантиомерного состава природных объектов. Электромиграционные методы энантиомерного анализа привлекают внимание исследователей по целому ряду причин: уступая ВЭЖХ по воспроизводимости, они обеспечивают большой выигрыш в продолжительности анализа и эффективности. Выявлены возможности внутрикапиллярной хиральной дериватизации, где капилляр выполняет функцию микрореактора. Достигнуто электрофоретическое разделение энантиомеров аминокислот за счет внутрикапиллярной хиральной дериватизации, обеспечившей их спектрофотометрическое определение, в сочетании с онлайн концентрированием в одном аналитическом цикле. В качестве модели выбрана реакция с *орто*-фталевым альдегидом и хиральным агентом N-ацетил-L-цистеином. Реагенты дериватизации растворяли в боратном буферном растворе (pH 9.5), анализируемую пробу аминокислот – в фосфатном буфере (pH 5.4). В найденных условиях определены продуцируемые аминокислоты в культуральной жидкости бактерий *E. coli*. Tyr, Ala, Ser и Glu. Важным результатом явилось электрофоретическое обнаружение в культуральной жидкости D -аминокислот (D-Ser и D-Ala).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370

Сессия: 28-У1/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 153 / Устный

Электроанализ в фармакогеномных исследованиях

Шумянцева В.В., Булко Т.В., Пронина В.В., Агафонова Л.Е., Тихонова Е.Г., Санжаков М.А., Кострюкова Л.В., Арчаков А.И.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва, viktoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru

Разработка неинвазивных моделей для фармакогеномики (изучения изменений характеристик ДНК и РНК, связанных с реакцией на лекарственные средства) представляет высокотехнологичное направление биоэлектрохимии. Выяснение механизма действия лекарства на ДНК как основного участника процессов транскрипции, трансляции, репликации и клеточного деления является одним из ключевых вопросов фармакогеномных исследований для понимания природы многих типов заболеваний, механизма действия лекарств на организм и разработки новых фармацевтических препаратов. ДНК является фармакологической мишенью лекарственных препаратов с различной терапевтической направленностью, активно применяемых в клинической практике. Исследованы электроаналитические характеристики двухцепочечной ДНК (дцДНК), а также комплексов дцДНК и противоопухолевого препарата абиратерона, противовирусного препарата умифеновира и его формы, включенной в фосфолипидные наночастицы (умифеновир НФ), противотуберкулезного препарата рифампицина и их наноформ (рифампицин НФ), а также транспортных наносистем на основе растительных фосфолипидов с различным содержанием фосфатидилхолина. Показано влияние лекарственных препаратов на структуру дцДНК, регистрируемую по изменению интенсивности тока электрохимического окисления гетероциклических азотистых оснований гуанина, аденина и тимина. Смещение потенциалов электроокисления аденина, гуанина и тимина в катодную или анодную область при образовании комплексов отражает механизм взаимодействия препаратов с дцДНК. Абиратерон и умифеновир не вызывали разрывы сахарофосфатного остова ДНК, что подтверждено отсутствием фрагментов ДНК с меньшей молярной массой при анализе электрофореграмм.

Из экспериментальных данных рассчитаны электрохимические коэффициенты токсичности препаратов как отношение токов электрохимического окисления гетероциклических оснований в присутствии препаратов и для дцДНК. Разработан метод количественного электрохимического анализа умифеновира и его наноформы (умифеновир НФ). Линейный диапазон определяемых концентраций умифеновира составил 50 мкМ – 500 мкМ. Рассчитаны константы связывания (Kb) умифеновира, рифампицина, абиратерона, наноформ умифеновира и рифампицина с дцДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной поддержки создания и развития Научных центров мирового уровня «Цифровой биодизайн и персонализированное здравоохранение» № 75-15-2020-913.

Белковые молекулы с молекулярными отпечатками

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

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

Разработка новых биосовместимых методов определения токсикантов и аллергенов в последнее время является актуальной задачей аналитической химии. При этом группы таких соединений могут быть представлены, как высоко-, так и низкомолекулярными соединениями. Подходы к эффективному и селективному определению и концентрированию таких соединений необходимы для решения различных задач в биологии, медицине, ветеринарии, протеомике, при анализе пищевых продуктов. Молекулярное распознавание, играющее важную роль в биологических системах, позволило разработать на своей основе группу наиболее эффективных методов определения и обнаружения веществ различных типов. В число таких методов входят иммунохимические методы, основанные на применении природных рецепторов (антител). Антитела обладают неоспоримыми преимуществами в аналитических характеристиках, однако требуют особых условий хранения (моноклональные) и необходимости использования лабораторных животных (поликлональные). Именно эти обстоятельства обуславливают значительный интерес к созданию различных синтетических элементов молекулярного распознавания. В последние годы наибольший интерес представляет создание таких систем с использованием технологии молекулярного импринтинга. Обычно в качестве матриц применяют синтетические полимеры, в то же время перспективным для этих целей представляется применение природных полимерных систем (белков). Такой тип молекулярно импринтированных полимеров известен как белки с молекулярным отпечатком или импринтированные белки (ИБ). Несмотря на то, что ИБ изначально разработаны для производства искусственных рецепторов для связывания лигандов в безводных растворителях [1], в последнее время предложены и успешно валидированы аналитические системы на основе ИБ для определения веществ различной природы.

В данной работе рассмотрены примеры эффективного применения ИБ в аналитической химии. Обсуждена возможность применения ИБ в качестве элементов распознавания в электрохимических и иммунохимических методах определения. Рассмотрена возможность применения высокоэффективных оптических платформ для улучшения аналитических характеристик определения веществ с использованием ИБ. Представлены результаты создания ИБ специфичных к низкомолекулярным [2] и высокомолекулярным аналитам [3].

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

Список литературы:

1. *Braco L., Dabulis K., Klibanov A.M. Production of abiotic receptors by molecular imprinting of proteins // Proc.Natl.Acad.Sci.USA. 1990. V. 87, №. 1. P. 274-277. https://doi.org/10.1073/pnas.87.1.27*
2. *Pidenko P., Zhang H., Lenain P., Goryacheva I., De Saeger S., Beloglazova N. Imprinted proteins as a receptor for detection of zearalenone // Anal.Chim.Acta. 2018. V. 1040. P. 99-104. https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.07.062*
3. *Pidenko P., Presnyakov K., Beloglazova N., Burmistrova N. Imprinted proteins for determination of ovalbumin // Anal.Bioanal.Chem. 2022. V. 414. P. 5609–5616. https://doi.org/10.1007/s00216-022-04009-3*

Сессия: 28-У1/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 252 / Устный

Азотистые гетероциклы в качестве элементов (био)молекулярного распознавания в конструкциях электрохимических сенсорных устройств для экспресс-диагностики вирусных заболеваний, контроля экологической и пищевой безопасности

Свалова Т.С., Козицина А.Н.,

ФГАОУ ВО "Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, t.s.svalova@urfu.ru

Экспрессные, чувствительные и портативные электрохимические сенсорные системы являются достойной альтернативой существующим лабораторным решениям в области медицинской диагностики, экологического мониторинга и пищевой безопасности. Ключевую роль в обеспечении требуемых аналитических характеристик таких устройств играет природа и структура био/химического рецепторного слоя. Замена дорогих и нестабильных биорецепторов синтетическими аналогами необходима и позволит расширить аналитические и операционные возможности сенсорных устройств.

Применение малых органических молекул в качестве элементов самостоятельного биомолекулярного распознавания, как правило, обусловлено типом их биологической активности и характером взаимодействия с биомишенями. В частности, соединения класса азолоазинов демонстрируют высокую активность в отношении широкого круга РНК-вирусов, таких как грипп, коксаки, клещевой энцефалит и др., обусловленную мультитаргетным взаимодействием, в том числе, с вирусными белками. Такое взаимодействие в совокупности с выраженной электрохимической активностью может стать основой для разработки новых электрохимических методов и сенсорных систем для экспресс-обнаружения вирусной природы заболевания.

Обеспечение экологической и пищевой безопасности в ряде случаев допускает применение интегрального подхода к анализу. В основе конструкций портативных устройств для первичного мониторинга могут быть использованы гетероароматические соединения с выраженным эффектом внутримолекулярного переноса заряда, в частности, производные диазинов, имидазолов и азапиренов. Молекулярное распознавание в данном случае обеспечивается за счет донорно-акцепторного взаимодействия с аналитом, а широкие синтетические возможности функционализации таких молекул позволяют осуществлять их эффективную иммобилизацию на поверхности рабочего электрода и наноматериалов. В качестве источника аналитического сигнала в конструкциях таких устройств может быть использована собственная электрохимическая активность рецепторных молекул и/или аналита.

Целью настоящего исследования являлось применение оригинальных молекул – азотистых гетероциклов, производных диазинов, азолоазинов, имидазолов и гибридных малых наноматериалов на их основе, в качестве элементов (био)молекулярного распознавания в конструкциях портативных электрохимических сенсорных устройств для экспресс-определения антигенов вируса гриппа и кори в модельных суспензиях и образцах вакцин, нитробензола и хлорамфеникола в водных объектах и продуктах питания. В ходе работы проведено комплексное исследование физико-химических свойств рядов исследуемых соединений, установлены закономерности «структура-свойство», предложены механизмы взаимодействий рецепторных молекул с аналитами, разработаны подходы к структурированию рецепторного слоя сенсоров.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект № МК-392.2022.1.3).

Сессия: 28-У1/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 365 / Устный

Использование полимеров с молекулярными отпечатками в разработке вольтамперометрических сенсоров для определения антибиотиков

Яркаева Ю.А., Воронцова Д.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, julijajarkaeva05@gmail.com

Антибиотики представляют собой один из наиболее важных терапевтических классов, оказывающих огромное влияние на здоровье человека и животных. Однако чрезмерное и нерациональное использование антибиотиков приводит к снижению эффективности из-за развития устойчивых к антибиотикам бактерий, что стало глобальной проблемой для человечества. Одним из способов предотвращения антибиотикорезистентности является разработка новых методов определения антибиотиков. В последнее время активно внедряются и применяются электрохимические методы, в частности вольтамперометрия, для определения и распознавания лекарственных соединений [1-3]. Определение антибиотиков в биологических жидкостях, пищевых продуктах и объектах окружающей среды может быть затруднено присутствием в них других биологически активных соединений, в том числе других антибиотиков. Поэтому требуется разработка высокоселективных методов их определения, в том числе при совместном присутствии. В этом случае перспективны вольтамперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). Технология молекулярного импринтинга - это биомиметический метод, который в некоторой степени предназначен для репликации системы антитело-антиген или фермент-субстратной системы «замок и ключ». Он заключается в полимеризации мономера вокруг молекулы-темплата, а образованный полимер после ее удаления имеет специфические участки связывания - полости для выбранной матрицы. По сравнению с антителами, ПМО дешевле, стабильнее и выдерживают более широкий диапазон pH и температур. Электрополимеризация ПМО на электродах имеет ряд преимуществ, таких как простота, возможность формирования тонкой однородной полимерной пленки на поверхности электрода, отсутствие необходимости использования катализаторов и, как следствие, чистота пленки.

В докладе представлена обширная информация о применяемых в определении антибиотиков вольтамперометрических сенсорах на основе ПМО. Приведены также результаты применения ПМО на основе полианилина, поли(2-метокси-анилина) и полиариленфталидов в сенсорах для распознавания и определения антибиотиков, особенности изготовления, морфология сенсорной поверхности, элнетрохимические и аналитические характеристики сенсоров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-00295 (https://rscf.ru/en/project/21-73-00295/).

Список литературы:

1. *Yarkaeva Y.A., Maistrenko V.N., Zagitova L.R. [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839. – DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115839.*
2. *Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A. [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 880. P. 114939. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114939.*
3. *Yarkaeva Y.A., Islamuratova E.N., Zagitova L.R. [et al.] // J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76. No 11. P. 1345-1354. DOI 10.1134/S1061934821110162.*

Сессия: 28-У1/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 291 / Устный

Электрохимическое экспресс-определение антигенов вирусов гриппа и кори с использованием производных азолоазинов в качестве самостоятельных элементов биомолекулярного распознавания

Медведева М.В., Свалова Т.С., Мазур А.В., Дрокин Р.А., Русинов В.Л., Матерн А.И., Козицина А.Н.

ФГАОУ ВО "Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
medv-margarita@yandex.ru

Вирусные патологии развиваются быстро и при несвоевременной терапии приводят к таким опасным осложнениям, как острый респираторный дистресс-синдром, менингит, энцефалит, пневмония и др. В связи с этим актуальной задачей является экспресс-диагностика вирусной природы заболевания.

Электрохимические сенсорные системы являются чувствительными, надежными и доступными устройствами для экспресс-диагностики у постели больного. Улучшить аналитические и операционные характеристики таких устройств позволит использование в их конструкциях рецепторов небиологической природы. В частности, соединения азолоазинового ряда, обладающие мультитаргетной противовирусной активностью, включая мишень-селективное взаимодействие с вирусными белками, являются перспективными рецепторами небиологической природы для экспресс-определения РНК-вирусов.

Целью настоящего исследования являлась разработка подхода к электрохимическому экспресс-определению антигенов вирусов гриппа и кори с использованием производных азолоазинов в качестве элементов самостоятельного биомолекулярного распознавания. Предлагаемый подход основан на избирательном связывании производных азолоазинов с гемагглютинином – поверхностным белком вирусной оболочки, и ассоциированном с этим снижением тока пика прямого электрохимического восстановления нитрогруппы рецепторной молекулы (рис. 1).

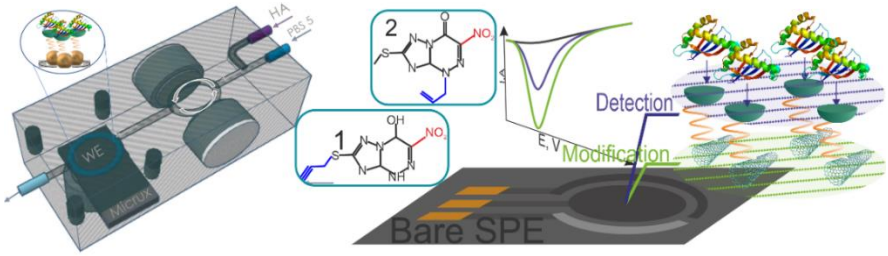


Рисунок 1 – Схема электрохимического анализа и конструкция портативного электрохимического устройства.

В рамках проведенного исследования изучено электрохимическое поведение производных азолоазинов в водно-органических и апротонных растворах. Предложены подходы к эффективной иммобилизации производных азолоазинов на поверхности углеродных нанотрубок и магнитных наночастиц с применением реакций «клик»-химии. Методом Скэтчарда определены константы связывания исследуемых молекул с гемагглютинином (K_a=5·10^{-7} М$^{-1}$), полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными молекулярного докинга. При выбранных рабочих условиях получены линейные градуировочные зависимости: I = (13,1±0,5)·lg$C_{ГГ}$ + (93±2), ПО=7·10^{-8} М, линейный диапазон составляет 10^{-3}-10^{-7}М. Предложенные подходы успешно апробированы с использованием модельных смесей, содержащих антиген вируса кори, а также противогриппозных вакцин «Ультрикс» и «Гриппол».

Иследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-13-00142).

Сессия: 28-У10/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 279 / Устный

Ионизация органических соединений в условиях воздействия лазерной плазмой при атмосферном давлении для скрининга лекарственных соединений

Кравец К.Ю, Тимакова С.И., Гречников А.А., Бородков А.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, E–mail: Konstantin@kravets.ru

Одна из наиболее актуальных задач современной масс-спектрометрии заключается в разработке новых, более производительных, универсальных и чувствительных методов определения физиологически активных соединений в различных объектах. Перспективным подходом для решения этой задачи является метод, основанный на ионизации органических соединений в результате воздействия лазерной плазмы при атмосферном давлении (метод APLPI) [1].

В докладе представлены результаты исследования метода APLPI в приложении к задаче скрининга лекарственных соединений. Инструментальная реализация метода основана на его сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения “Orbitrap” и термодесорбционным вводом пробы. Генерацию плазмы осуществляли путем воздействия излучения Nd:YAG лазера на металлическую мишень, расположенную вблизи входного отверстия масс-спектрометра.

На основе исследования более 70 органических соединений определены основные направления ионизации в режимах регистрации положительных и отрицательных ионов. Изучено влияние на ионный сигнал детектируемых соединений геометрии ионного источника, состава воздуха в зоне ионизации, условия транспорта ионов и параметров лазерного излучения. Найдены оптимальные условия анализа.

На основе полученных результатов разработано два способа скрининга лекарственных соединений. Первый способ предназначен для анализа твердых лекарственных форм без предварительной пробоподготовки и основан на воздействии на анализируемый образец потоком горячего воздуха с последующей ионизацией термодесорбированных лекарственных компонентов. Способ апробирован для анализа более 40 лекарственных препаратов. Показано, что масс-спектры позволяют однозначно идентифицировать действующее вещество, а также различать синонимичные препараты по содержащимся в них сопутствующим компонентам. Длительность анализа не превышает 30 секунд.

Второй способ применим для анализа жидких проб. Проба помещается в индукционно нагреваемую микрокювету и после термодесорбции транспортируется в потоке азота в зону воздействия плазмы. Аналитические характеристики способа изучены на примере определения лидокаина, бендазола, папаверина, хлоропирамина и карбамазепина в модельных растворах и крови. При определении лекарственных соединений в крови проводили пробоподготовку, длительность которой не превышала 20 минут. Показано, что метод APLPI позволяет обнаружить факт присутствия в пробе исследованных лекарственных соединений с концентрациями на уровне 0.5 – 6 нг/мл. Установлено, что по чувствительности метод APLPI превосходит стандартный метод электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении в 4 - 16 раз.

Список литературы:

1. *Пенто А. В., Никифоров С. М., Симановский Я. О., Гречников А. А. и Алимпиев С. С. Лазерная абляция и ионизация излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении в масс-спектрометрии органических соединений. // Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – №. 1. – С. 55-59*

Оценка содержания кислорода и его влияния на отношение AlCl3/KCl и долю ZrCl4 в расплаве хлоралюмината калия (УрФУ)

Палаева Т. В., Данилов Д. А., Ившина А. А., Половов И. Б.

УрФУ, Екатеринбург, palaeva.tanya00@mail.ru

Сплав хлоралюмината калия (KCl – $AlCl_3$) - соединение, которое используют для разделения циркония и гафния методом экстрактивной ректификации. Для успешного осуществления такого процесса необходимо контролировать и поддерживать мольное отношение $AlCl_3$ / KCl и содержание циркония в виде $ZrCl_4$.

Для количественного определения аналитов был предложен метод выделения хлоридов алюминия и циркония из хлоралюмината калия с последующим титриметрическим анализом. В основе разделения – избирательное растворение замороженного плава в хлороформе. Количественное определение кислорода производилось методом восстановительного плавления системой EMGA 620 W/C.

Для оценки влияния кислорода на систему был проведен анализ свежеприготовленного хлоралюмината калия и его же, но после барботирования влажным аргоном в течение часа (таблица 1).

Таблица 1 - Массовые доли определяемых компонентов расплава в зависимости от условий среды

	Исходные пробы	После барботирования
Аналит	Массовая доля, %	
$ZrCl_4$	1.82	1.28
$AlCl_3$	1.02	0.95
O	0.15	0.26
$AlCl_3$/KCl	1.016	1.015

По результатам видно, что содержание отношение Al/K в хлоридных формах и содержание хлорида циркония падает после барботирования влажным аргоном. При этом любой элементный анализ, совершенный непосредственно над пробой, не способен выявить такие ключевые изменения.

Увеличение содержание кислорода и снижение хлоридных форм алюминия и циркония позволяет рассчитать соотношение элементов в образующихся продуктах (таблица 2).

Таблица 2 – Мольное изменение содержания в зависимости от среды

	Изменение содержания количества вещества аналитов, моль
	Исходные пробы - во влажной среде аргона
$ZrCl_4$	0.0023
$AlCl_3$	0.0006
O	0.007

При условии использования целочисленных стехиометрических значений было предположено, что хлорид циркония при взаимодействии с кислородом образует соединение с соотношением Zr:O = 1:2, а хлорид алюминия – Al:O = 1:4.

Сессия: 28-У10/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 141 / Устный

Выбор стратегии получения метаболических профилей флавоноидов, аминокислот и органических кислот в биотехнологическом сырье *Iris sibirica* L. методами хроматографии и капиллярного электрофореза

Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, karpitskyda@mail.ru

Биологическая активность экстрактов растений рода *Iris* L. связана с большим количеством вторичных метаболитов различной природы. Выделяемые из ирисов органические вещества обладают противобактериальной, противовирусной, противораковой, противовоспалительной, антиоксидантной и цитотоксической активностью. Перспективным направлением получения лекарственных растений является применение биотехнологических подходов, позволяющих регулировать его фитохимический состав. Растительная биомасса *Iris sibirica* L., полученная методами биотехнологии, является ценным и малоизученным лекарственным сырьём с антимикробной активностью. Традиционно оценку качества растительного сырья проводят по суммарным показателям, что недостаточно информативно. Поиск эффективной стратегии анализа растительного сырья, устанавливающей взаимосвязь накопления флавоноидов от условий произрастания, является весьма актуальной задачей

Объекты изучения – биотехнологическое сырье *Iris sibirica* L., выращенное на питательных средах с различным содержанием фитогормонов роста (6-бензиламинопурин и α-нафтилуксусная кислота) и полученное в ИХиХФТ АлтГУ.

Целью исследования явилась разработка комплексного подхода к анализу лекарственных растений на примере *Iris sibirica* L. методами хроматографии и капиллярного электрофореза и получение профилей биологически активных аналитов (*флавоноидов, карбоновых и аминокислот*), позволяющих контролировать фитохимический состав сырья.

Для определения флавоноидов и аминокислот выбран метод ОФ ВЭЖХ-УФ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией, а для органических кислот – капиллярный зонный электрофорез с косвенным детектированием и применением *on-line* концентрирования (*стэкинг с усилением поля*). Показана перспективность применения дизайна эксперимента для поиска условий эффективного извлечения биологически активных аналитов из растительного сырья. Выявлены основные факторы, определяющие степень извлечения аналитов (взаимовлияние температуры и времени нагрева, содержание метанола в экстрагирующей системе). Получены и исследованы характеристические профили флавоноидов, аминокислот и органических кислот в листьях биотехнологического сырья *Iris L.* в зависимости от гормонального состава питательной среды.

Предлагаемый подход позволил установить оптимальные условия выращивания биотехнологического сырья и выявить корреляции накопления флавоноидов с изменениями в хроматографических (для аминокислот) и электрофоретических (для органических кислот) профилях. Методом ОФ ВЭЖХ-УФ-МС/МС идентифицировано 37 соединений фенольной природы (изофлавоноиды, флавоны, ксантоны, флавононы и их соответствующие гликозиды).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсным центрам «Методы анализа состава вещества» и «Развитие молекулярных и клеточных технологий» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Сессия: 28-У10/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 14 / Устный

Возможности методов ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии в анализе сланцевых пород

Танькова Н.Г., Петрова Ю.Ю., Спасенных М.Ю.

Сургутский государственный университет, Сургут, tanykova_ng@surgu.ru

Применение широкого комплекса современных физических и физико-химических методов анализа способствует накоплению новых минералого-геохимических данных, которые позволят в перспективе уточнить геологическую модель нетрадиционных коллекторов нефти и газа, в т.ч. сланцевых пород, усовершенствовать построенные классификации генетического типа и катагенеза рассеянного органического вещества. В данной работе на примере образцов пород баженовской свиты продемонстрирована возможность полуколичественной оценки органического вещества (ОВ) и минералов методами ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии в сравнении с методом термогравиметрического анализа (ТГА) и применяемыми методами программируемого пиролиза Рок-Эвал, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа и др.

Содержание ОВ и минералов методом ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии оценивали по интенсивностям полос поглощения, характеризующих валентные колебания связей: C-H алифатических (2800-3000 $см^{-1}$) и C=C ароматических (1600-1650 $см^{-1}$) фрагментов, а также Si-O и Al-O-Si глинистых минералов (990-1100 $см^{-1}$), CO_3^{2-} карбонатных минералов (1430-1460 $см^{-1}$), кремнистых (400-500 $см^{-1}$) минералов, в т.ч. Si-O-Si кварца (798 $см^{-1}$). Полученные результаты сравнивали с потерями массы (%) в ТГА и пиролитическим параметром ТОС (%), характеризующим содержание общего органического углерода. Было показано, что содержание ОВ в образцах сланцевых пород (от 4.4 до 6.0 %), рассчитанное методом ИК-спектроскопии, согласуется с результатами ТГА в инертной среде (от 3.5 до 9.3 %) и ТОС (от 2.9 до 13.4 %). Содержание карбонатных минералов по данным ИК-спектроскопии (от 2.7 до 32.4 %), согласуется с данными ТГА в окислительной среде (от 2.5 до 24.1 %).

Было показано, что метод ИК-Фурье-микроскопии является удобным неразрушающим методом анализа образцов отшлифованных пород нефтяных сланцев. Найденный минералогический состав исследуемых образцов баженовской свиты хорошо согласуется с их литолого-петрографическим описанием как глинисто-кремнисто-карбонатная и пирит-кремнисто-глинистая породы. Полученные результаты методом ИК-микроскопии также хорошо согласуются с результатами, полученными традиционными методами анализа пород: программируемого пиролиза, ренгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Метод ИК-Фурье-микроскопии предоставляет также возможность распределительного анализа поверхности образца с использованием цветного картирования, демонстрируя неоднородность состава пород нетрадиционных коллекторов на примере баженовской свиты. Распределение карбонатов и органического вещества в исследуемых породах крайне неоднородно: от 8 до 48 мас.% и от 2 до 69 мас.% соответственно, что позволят эффективно использовать метод ИК-микроскопии в комплексе с другими методами исследования. Кроме того, метод позволяет оценить зрелость органического вещества и генерационный потенциал породы исходя из соотношения интенсивностей полос валентных колебаний связей алифатических и ароматических фрагментов.

Сессия: 28-У10/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 242 / Устный

Применение "электронного носа" для мониторинга нарушений углеводного обмена у детей

Кучменко Т.А.[1], Доровская Е.С.[1], Менжулина Д.А.[2], Т.В. Чубаров[2], Мураховский И.А.[1]

[1] *Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*
[2] *Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, tak1907@mail.ru*

По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), во всем мире лишний вес имеют более миллиарда человек. Диагноз ожирение объединяет наследственные и приобретенные заболевания, связанные с избыточным накоплением жировой ткани в организме. Эта проблема касается всех слоев населения независимо от социальной и профессиональной принадлежности, возраста, места проживания и пола. Избыточный вес и ожирение у детей и молодых людей являются основными факторами риска развития хронических заболеваний и связаны с повышенным риском ожирения у взрослых и преждевременной смертностью.

В связи с этим возрастает актуальность быстрого выявления групп риска для детей с развитием ожирения из-за метаболических нарушений, дифференциация их от нарушений веса из-за снижения подвижности. Особенно важно обеспечить доступными средствами и методиками распознавания причин и групп риска участковых педиатров, хотя и для стационаров эндокринологического профиля больниц такие разработки представляют интерес для более раннего выявления групп риска с выбором верного пути лечения и профилактики развития социально значимых заболеваний.

Портативный «электронный нос-диагност» применен для исследования особенностей состава смеси летучих соединений, выделяемых кожей предплечий детей с ожирением и иными сопутствующими нарушениями метаболизма. В условиях стационара исследованы и оценены различия и особенности профилей летучих соединений (приоритетно органических) кожи на левом и правом предплечьях у детей с ожирением и зависимость профиля от приема пищи, лекарственных средств, сопутствующих заболеваний и особенностей организма. Проанализировано более 300 профилей пациентов в течение 2-х лет, в том числе в динамике при повторных плановых госпитализациях. По результатам исследования положительно оценена возможность проведения анализа и сравнения состава газовой смеси соединений, выделяемый кожей на предплечье рук, без предварительного разделения и отбора при помощи массива 8-ми пьезосенсоров электронного носа-диагноста. Оценена корреляция информации электронного носа и результатов стандартных клинических лабораторных исследований. Установлены параметры массива сенсоров и клинических исследований, тесно связанных между собой, в том числе с уровнем мочевины, щелочной фосфатазы, глюкозы. Положительно оценена возможность подхода по сканированию летучего профиля кожи на предплечье в течение 3-6 мин для ранжирования детей с ожирением на группы, связанные с важнейшими социально значимыми заболеваниями и состояниями: "норма", "ожирение с вероятностью развития сахарного диабета 2 типа" и "сахарный диабет 1 типа". С помощью методов хемометрики оптимизирована методика проведения анализа, обозначены условия исследования и точки контроля. Наиболее информативным является состав летучего метаболома кожи на правом предплечье, сканируемый натощак. Правильность отличия проблемных групп от нормы составляет 100 %, правильность ранга внутри патологических групп – 80 %. Доля ложных отнесений растет при наличии воспалений в организме любого типа. Перспективность методики оценена в условиях стационара и получила высокую оценку врачей-эндокринологов.

Работа частично выполнена в рамках гранта «УМНИК-2019» г/к №15477ГУ/2020 от 04.07.2020 г.

Сессия: 28-У10/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 148 / Устный

Повышение эффективности электрокатализа цитохромов Р450 с помощью модификации электрода пространственно-упорядоченными наноструктурами

Королёва П.И., Шумянцева В.В.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Москва, 11126699@mail.ru

Цитохромы Р450 – гем-тиолатные монооксигеназы, важнейшие ферменты в биотрансформации лекарственных препаратов и токсинов, входящие в состав всех классов живых организмов. Широкая субстратная специфичность и уникальный механизм ферментативного катализа позволяет цитохромам Р450 взаимодействовать с различными классами химических соединений, а также катализировать различные типы химических реакций, что делает класс данных ферментов перспективным для использования в качестве биореакторов. Для реализации данного подхода могут быть использованы электрохимические системы, выполняющие роль доноров электронов. Ключевым моментом электроанализа является обоснованный выбор типа электродов для наиболее эффективного процесса переноса электронов, отражающего биохимический процесс. Целью работы было разработать электрохимическую систему где нанопоровый материал и липидоподобное вещество моделируют трехмерное окружение фермента, подобный подход по сравнению стандартным двухмерным окружением позволяет повысить эффективность электрокатализа.

Для реализации трехмерного окружения были использованы коммерчески доступные мембраны Anodisc (Wathman), диаметр пор составлял 0,1 мкм. В качестве липидоподобного вещества был использован дидодецилдиметиламмоний бромид (ДДАБ). В работе использовали электроды, производимые методом трафаретной печати с рабочим графитовым электродом, на поверхность которых помещали мембраны из анодированного оксида алюминия, содержащие нанопоры с диаметром нанопор 0,1 мкм (Anodisc 13, Whatman 0.1 μm, cat No.6809-7013). В качестве субстрата цитохрома Р450 3А4 использовали антибиотик из группы макролидов - эритромицин. Оценку эффективности электрокатализа проводили по накоплению продукта реакции цитохром Р450 3А4-зависимого N-деметилирования эритромицина с помощью реактива Nash. Использование Anodisc для модификации электрода совместно с ДДАБ позволяет увеличить эффективность электрокатализа на 132 ± 4 %.

При модификации рабочей поверхности электрода мембранами из анодированного оксида алюминия, содержащими нанопоры, регистрируется смещение потенциала восстановления иона железа гема цитохрома Р450 3А4 в анодную область (Е =-0,368±0,005 В), что свидетельствует о термодинамически более выгодном процессе электронного транспорта по сравнению с электродом, модифицированным только ДДАБ Е= -0,432±0,008 В).

Работа выполнена в рамках проекта по созданию и развитию научных центров мирового уровня «Цифровой дизайн и персонализированное здравоохранение» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение No 075-15-2022-305)

Сессия: 28-У10/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 29 / Устный

Бесконтактный сенсор на основе катушки индуктивности для химического анализа

Юськина Е.А.[1], Макаров Н.А.[1], Хайдукова М.М.[2], Кирсанов Д.О.[1], Панчук В.В.[1,3]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
[2]*ФГБНУ «Институт экспериментальной медицины», Санкт-Петербург*
[3]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
e-mail: vitpan@mail.ru

Актуальной задачей современной аналитической химии является разработка простых и недорогих сенсорных устройств для анализа реальных объектов. Такие устройства востребованы в химическом контроле технологических процессов, в экологическом мониторинге, для обнаружения взрывчатых и наркотических веществ и в других областях. При этом предпочтение отдается бесконтактным методам, позволяющим проводить анализ без пробоотбора и пробоподготовки.

Одним из наиболее простых типов бесконтактных сенсоров, являются сенсоры, основанные на высокочастотном бесконтактном измерении проводимости, которые широко изучались в 1950-60-х годах. Эти сенсоры были "переоткрыты" в конце 90-х годов прошлого века, в настоящее время они известны под аббревиатурой C4D (емкостно-связанное бесконтактное определение проводимости) и широко применяются в качестве детекторов для капиллярного электрофореза и в виде самостоятельных устройств. Другой способ измерения проводимости, предложенный в 1950-х годах, был основан на индуктивности высокочастотной катушки. Практическая реализация этого способа осуществлялась путем помещения ячейки с образцом в катушку индуктивности. В этом случае регистрируемый электрический сигнал сложным образом зависит от проводимости образца, диэлектрической проницаемости, магнитных свойств и емкости. Поэтому такие датчики плохо подходили для точных измерений проводимости, и использовались, в основном, в качестве детекторов при кондуктометрическом титровании. В то же время влияние магнитных, емкостных и диэлектрических свойств на регистрируемый сигнал позволяет получать больший объем химической информации об анализируемом образце по сравнению с C4D датчиками.

Современный уровень развития электроники позволяет создавать простые и недорогие устройства для генерации и регистрации высокочастотных электрических сигналов, а методы хемометрической обработки данных позволяют извлекать из полученных сигналов аналитическую информацию об образце. В настоящей работе предлагаемая идея реализована в виде бесконтактного сенсора на основе катушки индуктивности для химического анализа. Несмотря на свою простоту, разработанная сенсорная система продемонстрировала широкие возможности в количественном анализе водных растворов неорганических солей и органических соединений (на примере этанола в воде); количественном определении физических свойств жидкостей (дипольный момент); количественном определении интегральных показателей качества (жир в молоке); распознавании сложных биологических сред, содержащих различные культуры бактерий и клеток.

Очевидно, что для полного раскрытия потенциала предложенного сенсора необходимы дальнейшие исследования, но полученные к настоящему моменту результаты позволяют заявить о широких перспективах разработки новых аналитических методик на основе такого подхода.

Сессия: 28-У10/7 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 348 / *Доклад не был представлен* Устный

Анализ конденсата выдыхаемого воздуха с использованием твердоконтактных ионоселективных электродов

Шавокшина В.А., Оконешников А.А., Андреев Е.А., Никитина В.Н., Карякин А.А.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва,
v.shavokshina@analyt.chem.msu.ru

В последнее время на фоне возрастающего интереса к неинвазивной диагностике особое внимание уделяется анализу конденсата выдыхаемого воздуха (КВВ). Для клинической диагностики важен в том числе и анализ электролитного состава КВВ. Например, концентрация Na^+ в КВВ у детей с бронхиальной астмой или муковисцидозом в 3.5 раза выше, чем у здоровых взрослых [1]. Однако низкая концентрация аналитов и малый объём получаемых проб создают проблемы при сборе и анализе КВВ. Для снижения разбавления пробы в процессе конденсации необходимо усовершенствовать системы отбора проб КВВ. Кроме того, необходимы системы для определения ионов, функционирующие в требуемом диапазоне концентраций.

Для этих целей подходят твердоконтактные ионоселективные электроды (ИСЭ). В данной работе для регистрации сигнала ИСЭ использован метод проточно-инжекционной амперометрии при постоянном потенциале, что позволяет решить проблему нестабильного фонового сигнала твердоконтактных ИСЭ. В работе исследовали различные ИСЭ, где в качестве твердого контакта использован поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат) (ПЭДОТ:ПСС), производные полианилина или плёнки берлинской лазури.

Для селективного распознавания ионов натрия модифицированные стеклоуглеродные электроды покрывали ионоселективной мембраной при вращении. Коэффициент селективности ИСЭ на основе электрополимеризованного ПЭДОТ:ПСС составил ($k_{Na/K}$) 0.011, чувствительность − 2.7 мА·см$^{-2}$·М$^{-1}$. С помощью разработанных натрий-селективных электродов можно определять низкие концентрации ионов (до 10 мкМ) в КВВ, а для проведения анализа достаточно 60 мкл пробы КВВ. Кроме того, было выполнено определение ионов натрия в образцах КВВ, полученного с использованием разных систем отбора проб. Для подтверждения полученных результатов использован метод ИСП-МС.

Таким образом, была продемонстрирована применимость твердоконтактных ИСЭ для анализа такой сложной системы, как конденсат выдыхаемого воздуха. Это перспективный метод для медицинской диагностики легочных заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00131).

Список литературы:

1. *A. Zacharasiewicz et al., Repeatability of sodium and chloride in exhaled breath condensates. Pediatric Pulmonology 2004, 37, 273-5.*
2. *V. N. Nikitina et al., Flow injection amperometry as an alternative to potentiometry for solid contact ion-selective membrane-based electrodes. Electrochimica Acta 2021, 377, 138074.*

Сбор и обработка данных в хроматографии

Каламбет Ю.А.[1], Козьмин Ю.П.[2]

[1]ООО Амперсенд, Россия 117437, А/Я 14
[2] ИБХ РАН, Россия 117437, г. Москва, улица Миклухо-Маклая, дом 16/10;
e-mail: kalambet@ampersand.ru

Обсуждаются детали реализации сбора и обработки данных программами для аналитической химии. Особое внимание уделяется методам сглаживания шума, вычисления отношения сигнал/шум, надежным способам оценки параметров пиков в случае узких пиков.

В докладе обсуждаются способы решения некоторых типовых проблем обработки хроматографических данных, разработанные сотрудниками ООО «Амперсенд» за 34 года существования фирмы:

→ С какой скоростью собирать данные [1]?
→ Что такое сырые данные и можно ли их потреблять сырыми [1]?
→ Как оценивать отношение сигнал/шум? Фармакопейное определение шума: смещённая и несостоятельная оценка [1].
→ Фильтровать или не фильтровать? Явные и неявные фильтры. Существует ли оптимальный фильтр и, если существует, как он выглядит? Какова плата за оптимальность [2–5]?
→ Как обрабатывать данные в случае очень узких пиков [6]?
→ Что делать, если пики перекрываются в случае одномерных и многомерных измерений? Как оценить гомогенность пика [7–9]?
→ Как вычислить форму хроматографического пика [10]?
→ Как правильно реализовать вычисления в методе внутреннего стандарта [11–14]

Список литературы:

1. *Kalambet Y.A. Data acquisition and integration // Gas Chromatography. Second Edi / ed. Poole K.F. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2021. P. 505–524.*
2. *Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П., Самохин А.С. Фильтрация шумов. Сравнительный анализ методов // Аналитика. 2017. № 5. P. 88–101.*
3. *Каламбет Ю.А., Мальцев С.А., Козьмин Ю.П. Фильтрация шумов: окончательное решение проблемы // Аналитика. 2011. Vol. 1, № 1. P. 50–55.*
4. *Каламбет Ю.А., Михайлова К.В. Оценка величины шума и ее использование при обработке хроматографического сигнала // Лабораторный журнал. 2002. Vol. 1, № 1. P. 32–35.*
5. *Каламбет Ю.А. Оптимизация параметров линейного сглаживания хроматографических пиков // Научное приборостроение. 2019. Vol. 29, № 3. P. 51–62.*
6. *Kalambet Y.A., Kozmin Y.P., Samokhin A. Comparison of integration rules in the case of very narrow chromatographic peaks // Chemom. Intell. Lab. Syst. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 179, № May. P. 22–30.*
7. *Kalambet Y.A., Kozmin Y.P., Perelroysen M.P. Computer spectrochromatography. Principles and practice of multi-channel chromatographic data processing // J. Chromatogr. A. 1991. Vol. 542, № C.*
8. *Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П., Мальцев С.А. КАК ПОЛУЧИТЬ ПРАВИЛЬНЫЙ СПЕКТР ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА // Партнеры и конкуренты. 2005. № 4. P. 27–30.*
9. *Самохин А.С., Гусев А.Е., Каламбет Ю.А. Математический подход к устранению искажений масс-спектров, зарегистрированных на склонах хроматографических пиков // Аналитика и контроль. 2017. Vol. 21, № 2. P. 144–152.*
10. *Kalambet Y.A. et al. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function // J. Chemom. 2011. Vol. 25, № 7.*
11. *Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П. Калибровка методом Внутреннего Стандарта при нелинейных калибровочных зависимостях // РУКОВОДСТВО ПО СОВРЕМЕННОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / ed. Ларионов О.Г. Москва: Научный Совет Российской Академии Наук по хроматографии, 1994. P. 180–184.*

Сессия: 28-У11/3 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 40 / Устный

Развитие «безреагентного» метода термоокислительной спектроскопии-окситермографии для научных исследований и в образовательном процессе

Зуев[1,2] Б.К., Роговая[1] И.В., Филоненко[1] В.Г., Коротков[1] А.С., Михайлова[1] А.В., Моржухина[2] С.В.

[1]*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, zubor127@yandex.ru*
[2]*Государственный университет «Дубна» г. Дубна, МО*

Метод термоокислительной спектроскопии-окситермографии основан на программируемом нагреве в реакторе анализируемого образца в потоке бинарной смеси (кислород – инертный газ) и регистрации изменения концентрации кислорода (и других газов: CO_2 и H_2O) в потоке выходящих из высокотемпературного реактора газов [1-3 и др.]. Температура образца поднимается по заданному исследователем закону. Результатом анализа вещества является зависимость изменения содержания кислорода в потоке бинарной смеси и других газов от времени или от температуры образца. Строго говоря, измеряется окисляемость анализируемого образца – показатель, аналогичный химическому потреблению кислорода (ХПК) и количество углерода. Новизна предлагаемого метода подтверждена несколькими патентами РФ.

По своей сущности метод напоминает метод термогравиметрии, в котором измеряется потеря веса вещества в результате его термодеструкции при программированном нагреве образца. Можно также сравнить метод окситермографии с методом абсорбционной спектрометрии. В абсорбционной спектрометрии происходит поглощение электромагнитного излучения при его взаимодействии с исследуемым образцом. В предлагаемом методе также происходит поглощение части кислорода из бинарной смеси. Процесс поглощения кислорода определяется температурой нагрева анализируемого образца, т. е. также характеризуется энергией.

Создан экспериментальный стенд, в котором в качестве газовой среды, где происходит программируемое окисление образцов, используется воздух. Это позволило создать аналитическую установку, не требующую никаких химических реагентов. Таким образом, предлагаемый метод относится к современному направлению науки «зеленая химия».

В настоящие время показана возможность данного метода для анализа объектов окружающей среды, а именно – «безреагентное» экспрессное определение окисляемости (ХПК) в природных и сточных водах, определение фракционного состава органических веществ природных вод, суммарное содержания органических веществ в почвах, грунтах, донных отложениях, а также для изучения органического вещества на поверхности кожи человека и трансдермальных свойств кожи.

Метод и соответствующая аппаратура может быть использован в образовательных целях и в полевых условиях в экспедициях. Поступали предложения о создании аппаратуры для контроля оборотной воды на МКС.

Список литературы

1. Зуев Б.К., Роговая И.В., Ларкович Р.В. // Журн. аналитич. химии. 2020. Т. 75. № 9. С. 792.
2. Зуев Б.К., Поликарпова П.Д., Филоненко В.Г., Коротков А.С., Сараева А.Е. // Журн. аналитич. химии. 2019. Т. 74. № 4. С. 315.
3. Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Нестерович Д.С., Поликарпова П.Д. // Журн. аналитич. химии. 2018. Т. 73. № 10. С. 763.

Изготовление аналитического оборудования при использовании технологии 3D печати и платформы Arduino

Самохин А.С.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, andrey.s.samokhin@gmail.com

Усилиями энтузиастов в конце 2000-х были созданы первые open-source проекты 3D принтеров (RepRap и Mendel), что дало толчок к интенсивному развитию данной области. В последующие годы технология 3D печати стала доступна для повседневного использования. Метод наплавления термоплавких полимеров (Fused Deposition Modeling, FDM) до сих пор остается наиболее популярным и доступным. Сейчас на рынке представлены сотни компаний, производящих как сами 3D принтеры, так и расходные материалы для них. Благодаря усилиям сообщества в сети появились репозитории, насчитывающие миллионы различных проектов, включая как арт-объекты, так и сложные механические устройства, состоящие из сотен подвижных элементов.

Аналогичным путем происходило развитие области микроконтроллеров. Без сомнения, наиболее известной open-source платформой на сегодняшний день является платформа Arduino. Данный проект также зародился в 2000-х. Основными преимуществами платформы по сравнению с решениями, предлагаемыми производителями микроконтроллеров, являются: (i) фреймворк и большое число библиотек, существенно облегчающих процесс разработки электронных устройств; (ii) наличие всей необходимой обвязки на плате (включая модуль питания, UART интерфейс, кварцевый резонатор); (iii) наличие большого числа сторонних плат (shields), подсоединяемых к Arduino без применения пайки и существенно расширяющих возможности разрабатываемого устройства.

Как технология 3D печати, так и платформа Arduino широко применяются в научных и учебных целях. В сети и на страницах научных журналов можно найти сотни различных проектов, начиная от держателей кювет и заканчивая сложными по конструкции микрофлюидными устройствами, самодельными автосамплерами или, например, устройствами для автоматизации процедуры пробоподготовки.

Несмотря на большой опыт в области разработки самодельного аналитического оборудования нами опубликован только один проект – шприцевой насос [1]. Данный проект был разработан в 2018 году [1] и опубликован в неизмененном виде в 2020 [2]. В сети можно найти десятки других проектов шприцевых насосов, однако разработанный нами насос до сих пор является единственным универсальным устройством, позволяющим работать с любым шприцом (диаметром от 6 до 25 мм) и не требующим использования компьютера для управления и настройки. За прошедшие 5 лет с момента разработки проект многократно модифицировался и дорабатывался для внутренних целей. В докладе будут представлены возможности и характеристики исходного шприцевого насоса, нескольких модификаций, а также ряда других самодельных устройств.

Список литературы:

1. *https://mass-spec.ru/projects/diy/syringe_pump/*
2. *Самохин А.С. Шприцевой насос, изготовленный при использовании технологии 3D печати и платформы Arduino // Журнал аналитической химии. 2020. Vol. 75, № 3. P. 281–287.*

Современные тенденции развития аналитического приборостроения: исследования и разработки в ИАП РАН

Евстрапов А.А., Бердников А.С., Голубок А.О., Зайцева А.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН), Санкт-Петербург, e-mail: an_evs@mail.ru

Затронуты основные тенденции развития аналитического приборостроения для: а) молекулярно-генетических исследований; б) экспресс-методов медицинской диагностики на месте события («point-of-care»); в) сканирующей зондовой микроскопии, ориентированной на нанодиагностику клеток в нативном состоянии, г) статических, квадрупольных и времяпролётных масс-спектрометров, предназначенных для решения задач элементного и изотопного анализа, аналитической химии и медицины.

Представлены разработки приборно-аппаратных комплексов для геномных исследований, в том числе, комплект средств для выделения и очистки нуклеиновых кислот, приборы для полимеразной цепной реакции с флуоресцентным детектированием, секвенаторы. Обсуждены исследования по созданию систем «point-of-care» на микрофлюидной платформе для биомедицинского применения, приведены примеры их коммерциализации.

Рассмотрено сочетание биотехнологических и медико-биологических подходов, сенсорики и методов машинного обучения для нового подхода к неинвазивной диагностике функционального состояния здоровья человека. Исследованы возможности приложения математического аппарата для разработки диагностических медицинских платформ на основе оптических и электрохимических сенсоров. Представленный научно-технический задел позволяет создать отечественную аппаратно-программную сенсорную платформу с элементами искусственного интеллекта для медицинской экспресс-диагностики на месте события.

Обсуждены тенденции развития сканирующей микроскопии ионной проводимости, как одной из разновидности сканирующей зондовой микроскопии для нанодиагностики клеток. Рассмотрены проблемы компактных измерительных головок сканирующих зондовых микроскопов и приведены примеры “self-sensing” зондовых датчиков, открывающих путь к созданию СЗМ-приставок к электронным и оптическим микроскопам с целью расширения их диагностических возможностей. Приведены примеры разработки подобных систем в Институте.

Рассмотрены основные типы масс-спектрометрических приборов, которые планируются к разработке в ИАП РАН: компактные квадрупольные масс-анализаторы, предназначенные для оперативного решения задач экологии, геологоразведки и медицины; тандемные квадрупольные масс-анализаторы для МС-МС анализа в задачах аналитической химии, биохимии и медицины; времяпролётные масс-анализаторы с источниками ионов «электронный удар» и «электроспрей»; масс-спектрометрические комплексы ГХ-МС и ЖХ-МС на основе времяпролётных масс-анализаторов. Приводится краткий обзор проблем, возникающих при разработке приборов указанного типа в условиях технологической суверенности и импортозамещения.

Сессия: 28-У12/2 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 655 / Устный

Перспективные направления разработки поточных анализаторов хлора и серы в нефти и нефтепродуктах

Букин К.В.

ООО «НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург, E-mail: info@spectronxray.ru

В последнее время в связи с обострением политической ситуации возникает сильная потребность российской нефтеперерабатывающей отрасли в создании отечественной аппаратурной базы для анализа нефти и продуктов ее переработки на серу и хлор. На современных НПЗ необходимое количество точек контроля может исчисляться 5-10 шт. При этом содержание серы в разных точках по мере возрастания глубины переработки и вида нефтепродукта может меняться от первых процентов (сырая нефть) до нескольких мг/кг (ppm). Непрерывный контроль содержания хлорорганических соединений необходим в первую очередь перед переработкой нефти, но может быть востребован и в процессе, для анализа нефтепродуктов.

Сейчас задачи поточного определения низких содержаний серы и хлора решаются главным образом с помощью импортного (в основном американского) производства: рентгено-абсорбционные анализаторы Rigaku NEX XT – для определения серы от 0,02 % в потоке сырой товарной нефти при высоком транспортном давлении, рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные анализаторы XOS Sindie Online (6020 AXP) для определения серы от 0.0002 % (2 ppm) и XOS Clora Online для определения хлора от 0,0010 % (10 ppm), а также ультрафиолетовые анализаторы серы: Antec C6200S – от 0,0005 %, SOLA II (Великобритания) – от 0,0001(2) %.

В 2017 году НПО «СПЕКТРОН» совместно с ПАО «Транснефть» разработало и приступило к серийному производству рентгено-абсорбционных анализаторов серы в нефти СПЕКТРОСКАН IS и IS-T, которые по своим техническим и метрологическим характеристикам не уступают зарубежным аналогам и успешно эксплуатируются на 18 объектах магистральных нефтепроводах в составе комплексов контроля качества.

Наше предприятие имеет богатый опыт в производстве высокотехнологичного оборудования, обладает высококвалифицированным персоналом, необходимыми компетенциями и прочими ресурсами для разработки и освоения серийного выпуска как поточных рентгенофлуоресцентных и ультрафиолетовых анализаторов хлора и серы в нефтепродуктах, так и настольных (лабораторных) рентгеновских анализаторов и спектрометров, в числе которых рентгенофлуоресцентные анализаторы нефти и нефтепродуктов - СПЕКТРОСКАН SE (энергодисперсионный на серу), СПЕКТРОСКАН SW-D3 (волнодисперсионный на серу), СПЕКТРОСКАН ClSW (волнодисперсионный на хлор и серу), а также ультрафиолетовый лабораторный анализатор серы и азота в жидких и газообразных углеводородах – СПЕКТРОСКАН МЕТА. Все выпускаемые анализаторы реализуют актуальные методики измерений, регламентируемыми соответствующими отечественными, американскими и европейскими стандартами.

Тридцатилетний опыт разработок и производства аналитического оборудования, позволяет нам активно участвовать в программах импортозамещения анализаторов серы и хлора в нефти и нефтепродуктах. Оценка потребностей и целевых технических заданий на будущие разработки позволит расширить перечень предлагаемых нами решений для отечественного рынка.

Сессия: 28-У12/3 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 508 / Устный

Конструирование тигельных атомизаторов твёрдых образцов с заданными функциями пробоподготовки для атомно-абсорбционного анализа природных объектов

Орешкин В.Н., Цизин Г.И.

Институт фундаментальных проблем биологии РАН ФИЦ ПНЦБИ РАН, г. Пущино, ski.nikolaev@yandex.ru
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, tsisin@analyt.chem.msu.ru

В экологическом контроле и геохимии для решения современных научных и практических задач важно определять редкие и рассеянные элементы (Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, In, Tl и др.) в объектах окружающей среды и геологических образцах. Часто применяют методы аналитической спектрометрии, в частности, электротермический атомно-абсорбционный (АА) анализ. Этот метод позволяет напрямую определять следы элементов в твёрдых образцах и, несмотря на длительную историю развития, остаётся актуальным направлением исследований. В АА анализе для термообработки и атомизации твёрдых образцов применяют одностадийные и двухстадийные графитовые кюветы, печи, тигли, стержни, капсулы и другие устройства. Конструкции атомизаторов постоянно совершенствовались с целью, прежде всего, более эффективного уменьшения влияния состава образцов в аналитической зоне.

На базе известной конструкции графитового тигля (и стержня) предложен весьма простой в реализации блочно-модульный принцип конструирования новых моделей двух/трёхстадийных атомизаторов твёрдых образов с несколькими вертикально расположенными графитовыми блоками с независимым поперечным нагревом. Подобный подход позволяет изменять структуру атомизаторов, получать в дополнительных блоках пространственно разделённые зоны (испарения, конденсации, фильтрации, атомизации, сорбционного концентрирования) и применять в аналитическом цикле различные способы отделения матричных компонентов и устранения влияния состава твёрдых образцов, вод и растворов. В атомизаторах с заранее заданными функциями предварительной пробоподготовки предложено проводить одну/две стадии низкотемпературного – высокотемпературного селективного фракционного испарения образцов - конденсации паров с последующим анализом твёрдого конденсата; фильтрацию паров через пористые графитовые диафрагмы, а также совместное применение этих эффективных способов увеличения степени атомизации компонентов образцов, уменьшения матричных влияний и устранения высокого уровня неселективных помех. Для анализа природных вод и растворов конструировали тигли-микроколонки и осуществляли динамическое концентрирование элементов на твёрдом сорбенте с последующим прямым анализом концентрата. Модели двух/трёхстадийных тигельных атомизаторов не являются сложными устройствами (2-3 графитовых блока с независимым нагревом) с точки зрения современных технологий изготовления и возможности автоматизированного режима нагрева. Атомизаторы многофункциональны и специализированы для улучшения метрологических характеристик АА анализа и решения аналитических задач благодаря подавлению влияния матричных компонентов и отделению/концентрированию определяемых элементов непосредственно в рабочем объеме. Таким образом развита идеология “чистой” тигельной пробоподготовки сложных по составу объектов окружающей среды и геологических образцов.

Сессия: 28-У12/4 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 646 / Устный

Планарный микротермодесорбер для анализа газовых сред в составе портативного газового микрохроматографа на основе микрофлюидных систем

Платонов И.А., Платонов В.И., Ледяев М.Е.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара, pia@ssau.ru

Микрофлюидика – это динамично развивающаяся научно-техническая область, охватывающая разработку, производство и использование устройств на основе микроканалов диаметром в десятки микрометров. Технологии микрофлюидных систем обладают рядом преимуществ и способствуют миниатюризации аналитического оборудования, делают его более мобильным и доступным.

В представленной работе спроектирован и изготовлен планарный микротермодесорбер для количественного определения летучих органических соединений. Основной целью данной работы являлось количественное определение примесей *н*-пентана с использованием планарного микротермодесорбера для подготовки пробы к дальнейшему анализу методом газовой хроматографии. Предлагаемая система включает в себя два микрофлюидных преконцентратора непрерывного действия и систему из четырех электромагнитных клапанов 3/2 с блоком управления. Микрофлюидные преконцентраторы представляет собой змеевидный микроканалы круглого сечения длиной 360 мм и диаметром 0,4 мм, размещенные на алюминиевой пластине. Выбор используемого материала обусловлен инертностью к выбранным аналитам и высокой теплопроводностью, позволяющей эффективно термостатировать систему. На пластинах также расположены элементами Пельтье для регулирования температуры. Для заполнения каналов микрофлюидного преконцентратора были использованы Al_2O_3 (50 мкм) и *n-Octane ResSil-C* (80/100 меш), Количественное определение *н*-пентана проводили методом абсолютной градуировки. Экспериментально показано, что использование предлагаемого планарного микротермодесорбера позволяет сконцентрировать *н*-пентан из газовой смеси в 41–47 раз.

При проведении непрерывной процедуры сорбции-десорбции важной характеристикой является продолжительность работы адсорбента при выбранных условиях анализа (температура и расход газа-носителя). Экспериментально установлено, что стабильность работы концентрационной системы на основе *n-Octane ResSil-C* выше, чем у аналогичной системы на основе Al_2O_3, однако в обоих случаях относительное СКО концентраций летучего компонента в газовой смеси, полученной в результате десорбции, не превышает 5 % в течение 300 циклов сорбции-десорбции.

Планарный микротермодесорбер может быть использован при работе как с лабораторными газовыми хроматографами, так в составе портативного газового хроматографа на основе микрофлюидных систем. Внедрение такой системы позволит проводить хроматографическое определение летучих органических соединений, включая стадию концентрирования, во внелабораторных условиях, что способствуют повышению точности и экспрессности анализа.

Электрохимические ДНК-сенсоры на основе полиэлектролитных комплексов с включением супрамолекулярных структур

Евтюгин Г.А., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

ДНК-сенсоры находят растущее внимание в биоанализе благодаря возможности получения информации, критически важной для понимания биохимических функций ДНК, а также решения прикладных задач биоанализа (регистрация комплементарных последовательностей ДНК, взаимодействий ДНК-белок) и фармацевтики (определение противораковых препаратов, антибиотиков и антиоксидантов). Включение ДНК в полиэлектролитные комплексы с участием синтетических лигандов позволяет максимально сохранить нативную структуру ДНК и условия ее взаимодействия с биохимическими агентами. Благодаря многоточечным электростатическим взаимодействиям образование таких комплексов происходит самопроизвольно при последовательном добавлении реагентов к подложке, роль которой выполняет электрод. Аналитическим сигналом в таких сенсорах выступает изменение проницаемости полиэлектролитного комплекса для низкомолекулярных редокс-маркеров или условия переноса электрона с участием модификаторов электрода – редокс-активных полимеров.

Нами рассмотрены условия получения и влияние на реакции с участием ДНК широкого круга полиэлектролитных комплексов, включающих производные тиакаликс[4]арена, содержащие терминальные карбоксилатные или аммонийные группы. Исследовано влияние природы модификаторов электродов, включающих углеродную сажу и окисленные многостенные углеродные нанотрубки, продукты электрополимеризации фенотиазиновых красителей, а также конфигурации соответствующих макроциклов (*конус*, *частичный конус* или *1,3-альтернат*) на характеристики переноса электрона с участием нейтральных (гидрохинона), анионных (феррицианид-ионы) и катионных (метиленовый зеленый) редокс-маркеров. Регулярность строения полиэлектролитных комплексов независимо оценивали по данным измерения поверхностного плазмонного резонанса и атомно-силовой микроскопии. Показано, что использование разработанных подходов позволяет проводить дискриминацию нативной, термически и химически поврежденной ДНК в составе покрытия, а также определять источник ДНК и присутствие в ней низкомолекулярных соединений – интеркаляторов (на примере цитостатика антрациклинового ряда даунорубицина). Установлен вклад стерических факторов и электростатических взаимодействий в формирование сигнала ДНК-сенсоров и в чувствительность определения лекарственных препаратов противоракового действия. Разработанные ДНК-сенсоров были протестированы на примере определения остаточных количеств лекарственных препаратов в искусственных образцах урины и сыворотки крови. В перспективы разработанные подходы могут найти применение в контроле производства антрациклиновых препаратов и изготовлении микрофлюидных устройств на основе ДНК.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20067).

Высокоэффективные биосенсоры для неинвазивной диагностики

Карякин А.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, aak@analyt.chem.msu.ru

Создан наилучший электрокатализатор восстановления пероксида водорода на основе гексацианоферрата железа (берлинской лазури). По сравнению с обычно используемой платиной электрокатализатор в 1000 раз более активен, обеспечивая на три порядка более высокую чувствительность сенсоров на H_2O_2, а также в 1000 раз более селективен, позволяя детектировать H_2O_2 по его восстановлению в присутствии кислорода (таблица 1) [2].

Таблица 1. Активность и селективность платины и берлинской лазури (БЛ).

Электрокатализатор	Селективность j_{H2O2}/j_{O2}	электрохим. константа, см c^{-1}
Pt	0.1	$4\cdot10^{-6}$
БЛ	400-600	$1\cdot10^{-2}$

Каталитический синтез наночастиц электрокатализатора привел к получению нанозимов «искусственная пероксидаза» с селективностью биокатализаторов и активностью намного выше активности природного фермента [1].

Комбинация электрокатализатора и разработанного нового протокола иммобилизации ферментов (из водно-органических сред с высоким содержанием органического растворителя) привела к созданию высокоэффективных биосенсоров с наилучшими чувствительностью и селективностью. Например, при детекции лактата чувствительность созданного биосенсора по сравнению с анализатором Biosen C_Line (Германия) выше в 100 раз.

Кроме применения в легкой и пищевой промышленности, разработанные биосенсоры позволяют заложить основы неинвазивной диагностики, для чего существующие аналитические системы непригодны. Созданы мониторы диабета и гипоксии на основе непрерывного анализа выделяющегося пота на содержание глюкозы и лактата. Мониторы позволяют предсказывать динамику изменения концентрации этих ключевых метаболитов в крови (рис. 1) [3], исключая отбор крови. Поскольку больные сахарным диабетом вынуждены контролировать концентрацию глюкозы в крови до нескольких раз в день, внедрение созданных аналитических устройств приведет к улучшению качества жизни сотен миллионов людей.

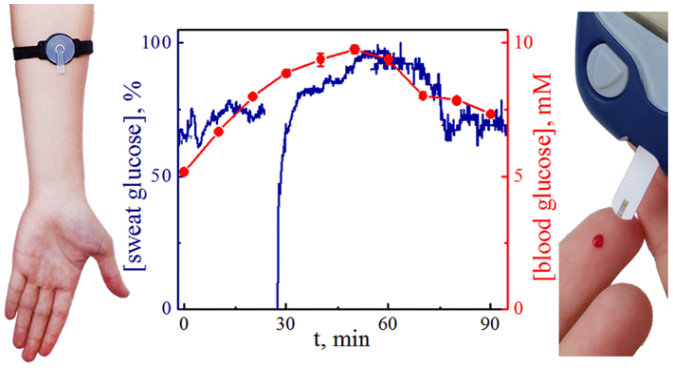


Рис. 1. Динамика показаний монитора диабета (непрерывная линия) и концентрация глюкозы в капиллярной крови (●).

Список литературы:

*1. Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. JACS, 2018, **140**, 36, 11302-11307.*

*2. Karyakin A.A. (обзор). Current Opinion in Electrochemistry, 2017, **5**, 1, 92-98.*

*3. Karpova E.V., Shcherbacheva E.V., Galushin A.A., Vokhmyanina D.V., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Analytical Chemistry, 2019, **91**, 6, 3778-3783.*

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 19-13-00131.

Сессия: 28-У2/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 63 / Устный

Электроактивные «метки» 2’-дезоксиуридин-5’-трифосфатов для прямого определения продуктов амплификации ДНК

Супрун Е.В.[1], Хмелёва С.А.[1], Кутдусова Г.Р.[1, 2], Дускаев И.Ф.[1, 2], Бибик К.В.[1, 2], Птицын К.Г.[1], Кузнецова В.Е.[3], Лапа С.А.[3], Чудинов А.В.[3], Радько С.П.[1]

[1]*ФГБНУ «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва*
[2]*ФГБОУВО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова», Москва*
[3]*ФГБУН «Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук», Москва*
lenasuprun@mail.ru

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – биополимер, несущий генетическую информацию и служащий надёжным маркером бактериального или вирусного заражения. Селективное и чувствительное обнаружение ДНК в анализируемых образцах обеспечивают биохимические способы амплификации, такие как полимеразная цепная реакция (ПЦР) и изотермические методы. Продукты амплификации – ДНК-ампликоны требуют определения своей концентрации одним из физико-химических методов.

Целью настоящей работы стало объединение биохимических подходов к амплификации ДНК с методами электрохимического анализа образующихся продуктов путем введения в ферментативную реакцию электроактивных «меченых» нуклеотидов. Образование двойной спирали затрудняет окисление двунитевой ДНК (днДНК) через остатки гуанина или аденина, которые становятся недоступными для реакций на поверхности электрода [1]. Для решения данной проблемы была изучена палитра электроактивных «меток», включающая ароматические группы тирозина, триптофана [2], 4-нитротолуола, родамина или флуоресцеина, соединенные через различные линкеры с 2'-дезоксиуридин-5'-трифосфатом (дУТФ). Методом вольтамперометрии на печатных графитовых электродах были получены пики окисления и/или восстановления всех модифицированных дУТФ при потенциалах, соответствующих свободным электроактивным «меткам». Параллельно синтезированные нуклеотиды были проверены в качестве субстратов ферментов, используемых в ПЦР и рекомбиназной полимеразной амплификации [2]. Наработанные «меченые» днДНК-ампликоны были определены в микромолярных концентрациях путем окисления или восстановления электроактивных «меток», в то время как в тех же условиях сигналы немодифицированных днДНК не наблюдались. Полученные результаты открывают новые горизонты для создания портативных электрохимических анализаторов, позволяющих проводить измерения интересующих биомолекул *in situ* и помогающих решить различные биохимические, медицинские и экологические задачи.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-14-00247, https://rscf.ru/project/19-14-00247/.

[1] E.V. Suprun, G.R. Kutdusova, S.A. Khmeleva, S.P. Radko, Towards deeper understanding of DNA electrochemical oxidation on carbon electrodes, Electrochem. Commun. 124 (2021) 106947.

[2] E.V. Suprun, S.A. Khmeleva, G.R. Kutdusova, K.G. Ptitsyn, V.E. Kuznetsova, S.A. Lapa, A.V. Chudinov, S.P. Radko, Deoxyuridine triphosphates modified with tyrosine aromatic groups for direct electrochemical detection of double-stranded DNA products of isothermal recombinase polymerase amplification, Electrochem. Commun. 131 (2021) 107120.

Сессия: 28-У2/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 42 / Устный

Новые подходы к электрополимеризации фенотиазиновых красителей для разработки электрохимических ДНК-сенсоров

Порфирьева А.В., Бегишева Е.А., Гойда А.И., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, porfireva-a@inbox.ru

Одной из задач современной аналитической химии является более широкое внедрение миниатюрных и доступных широкому потребителю устройств медицинской диагностики, экологического и технологического контроля. В связи с этим большое внимание уделяется биосенсорам, сочетающим в себе использование новых электроактивных покрытий с улучшенными аналитическими и операционными характеристиками и биорецепторов, позволяющих регистрировать биоспецифические взаимодействия. Среди новых перспективных подходов к электрополимеризации можно выделить электрополимеризацию из водно-органических сред и из суспензий мономеров с углеродными наноматериалами.

Ограниченная растворимость фенотиазиновых красителей в воде снижает эффективность полимеризации за счет агломерации молекул мономера. Введение хлороформа в среду для электрополимеризации увеличивает эффективность полимеризации Азура А и Азура Б, что было подтверждено методом пьезокварцевого микровзвешивания. В случае покрытий на основе поли(Азура Б) ДНК наносили на электрод капельным путем, в случае поли(Азура А) – ДНК вносили в среду для электрополимеризации. Разработанный биосенсор на основе поли(Азура А) позволил импедиметрически дискриминировать нативную, термически денатурированную и химически окисленную ДНК. ДНК-сенсор на основе поли(Азура Б) был использован для импедиметрического определения противоракового цитостатического препарата идарубицина в диапазоне концентраций от 1 фМ до 100 нМ с пределом обнаружения 0.3 фМ. Для повышения чувствительности определения слой ДНК предварительно насыщали медиатором – метиленовым синим.

Снижение негативного воздействия на окружающую среду и переход к принципам «зеленой химии» можно продемонстрировать в рамках подхода, использующего электрополимеризацию из суспензии мономера с углеродными наноматериалами. В этом случае используются микролитровые объемы суспензии, которыми покрывается рабочая поверхность электрода, дополнительно мономер в среду для электрополимеризации не вносится. Углеродные наноматериалы обеспечивали увеличение эффективной площади поверхности рабочего электрода, могли быть функционализированы различными группами, что влияло на конечные свойства покрытий. При использовании такого подхода сокращалось число стадий модификации электрода и расход дорогостоящих реагентов. Установлены условия получения суспензий Азура А с углеродной чернью и функционализированными многостенными углеродными нанотрубками. Полимерные покрытия, синтезированные из данных суспензий, при включении в состав ДНК-сенсоров демонстрировали различную чувствительность к доксорубицину: от 0.1 пМ до 100 нМ в случае углеродной черни и от 0.3 пМ до 0.1 нМ в случае углеродных нанотрубок, с пределами обнаружения 0.03 пМ и 0.3 пМ, соответственно.

Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 17-73-20024.

Электрохимические (био)сенсоры на основе нанозимов «искусственная пероксидаза»

Комкова М.А., Карякин А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
e-mail: mkomkovama@my.msu.ru

Сегодня одной из актуальных задач является создание так называемых «искусственных ферментов» (в том числе наиболее используемого фермента пероксидазы), сочетающих высокую каталитическую активность с операционной стабильностью в широком диапазоне условий. Несмотря на сообщаемую в литературе высокую пероксидазную активность неорганических наночастиц, их применение на практике ограничено ввиду низких селективности и активности в физиологических pH. Для преодоления перечисленных недостатков предложен каталитический синтез «искусственной пероксидазы» на основе наилучшего электрокатализатора восстановления H_2O_2 – берлинской лазури (БЛ) [1].

Каталитически синтезированные наночастицы (НЧ) БЛ обладают характеристиками, присущими природным пероксидазам: высокой специфичностью и высокой каталитической активностью в реакции восстановления H_2O_2 в нейтральных pH [1]. Константа скорость-лимитирующей стадии для наиболее быстрых восстанавливающих субстратов, пирогаллола и ферроцианида, в 100 раз превосходит таковую для пероксидаз ($k_2 \approx (1\text{-}2)\cdot 10^8$ $M^{-1}c^{-1}$) [2]. Высокие скорости каталитической реакции с участием НЧ БЛ объясняются большим числом активных центров на поверхности и их равнодоступностью.

Ультравысокая активность и стабильность «искусственной пероксидазы» делает возможным ее применение в качестве более надежного и совершенного аналога природного фермента. Так, соиммобилизация оксидаз с НЧ БЛ позволяет создать биосенсор типа энзим-нанозим с рекордными чувствительностью и операционной стабильностью [3]. Помимо этого, НЧ могут быть использованы в качестве универсальных электрокаталитических меток для ДНК-сенсоров [4]. Функционирование (био)сенсорных систем на основе БЛ в режиме генерации мощности позволяет не только отказаться от использования потенциостатических схем в пользу амперметра, но и обеспечивает более точное и правильное определение концентрации за счет увеличения соотношения сигнал/шум на порядок. Рекордные аналитические характеристики (био)сенсоров на основе покрытий и НЧ БЛ, а также возможность работы в режиме генерации мощности открывают широкие перспективы создания носимых электроаналитических устройств для неинвазивной диагностики [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант # 21-73-10123.

Список литературы:

[1] Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. // JACS, 2018, 140, 11302.
[2] Komkova M.A., Ibragimova O.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. // J. Phy.Chem.Letters, 2021, 12, 171.
[3] Komkova M.A., Andreeva K.D., Zarochintsev A.A., Karyakin A.A. // ChemElectroChem, 2021, 8(6), 1117.
[4] Shavokshina V.A., Komkova M.A. Karyakin, A.A. et al. // ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(3), 1518.
[5] Komkova M.A., Eliseev An.A. Karyakin A.A. et al.// Biosensors and Bioelectronics, 2022, 202, 113970.

Сессия: 28-У3/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 90 / Устный

Электроды, модифицированные наноматериалами оксидов металлов, для вольтамперометрического определения антиоксидантов и синтетических пищевых красителей

Зиятдинова Г.К., Якупова Э.Н., Гимадутдинова Л.Т., Антонова Т.С., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Для обеспечения чувствительности и селективности отклика целевых аналитов в современной вольтамперометрии активно разрабатываются химические модифицированные электроды. Среди модификаторов электродной поверхности представляют интерес наноматериалы оксидов металлов в высших степенях окисления (TiO_2, In_2O_3, CeO_2, SnO_2, ZnO, Fe_3O_4 и др.), проявляющие полупроводниковые свойства и являющиеся электрохимически инертными. Это позволяет регистрировать собственный отклик целевых аналитов, что повышает селективность их определения. Применение таких электродов для определения антиоксидантов и синтетических пищевых красителей представляет практический интерес.

Созданы электроды на основе наночастиц диоксида олова и поверхностно-активных веществ (ПАВ) для определения природных антиоксидантов (α-липоевой кислоты и гесперидина). Оценено влияние природы и концентрации ПАВ на их вольтамперные характеристики и показано, что катионные цетилтрифенилфосфоний бромид и цетилпиридиний бромид обеспечивают максимальные токи окисления аналитов. Для определения α-липоевой кислоты предложен электрод на основе наночастиц CeO_2 и Fe_2O_3. Впервые разработан электрод, модифицированный наностержнями диоксида марганца, диспергированными в цетилпиридиний бромиде, для определения синтетических пищевых красителей (тартразина и синего блестящего FCF). Использование ПАВ в качестве диспергирующих агентов для наноматериалов обеспечивает стабилизацию их дисперсий/суспензий и концентрирование аналитов на поверхности электрода за счет электростатического и/или гидрофобного взаимодействия.

Электроды охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и электрохимических методов. Для модифицированных электродов наблюдается статистически значимое увеличение эффективной площади поверхности (в 1.7–7.9 раза по сравнению со стеклоуглеродным электродом (СУЭ)) и уменьшение сопротивления переносу заряда (в 16.8–814 раз относительно СУЭ), что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона и подтверждает эффективность предложенной модификации.

Разработаны новые высокочувствительные и селективные вольтамперометрические способы определения α-липоевой кислоты, гесперидина и пищевых красителей (тартразина и синего блестящего FCF). Достигнутые аналитические характеристики существенно превосходят таковые для других электродов. Показана селективность отклика электродов на целевые аналиты в присутствии типичных и структурно родственных мешающих компонентов. Подходы успешно протестированы на реальных образцах (лекарственных средствах, апельсиновых соках и безалкогольных напитках) и сопоставлены с независимыми методами. Высокая чувствительность и селективностью, а также простота и доступность разработанных подходов позволяет применять их для контроля качества лекарственных средств и пищевых продуктов.

Сессия: 28-У3/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 541 / Устный

Электрохимические углеволоконные сенсоры для определения биологически активных соединений и пищевых добавок

Стожко Н.Ю., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, sny@usue.ru

Важным трендом развития электрохимической сенсорики является поиск новых материалов/композитов и создание на их основе простых сенсоров с высокими аналитическими характеристиками. Углеволоконные материалы весьма перспективны для использования в качестве электрохимических интерфейсов [1]. Они обладают хорошей электропроводностью, развитой поверхностью, высокой химической стойкостью, не содержат электроактивных примесей, благодаря чему могут работать в широком диапазоне потенциалов. С точки зрения эксплуатации плоские и гибкие углеволоконные интерфейсы удобны для использования в комплекте с портативной аппаратурой и открывают возможности для создания носимых датчиков.

В докладе представлены результаты разработки сенсоров на основе углеволоконного материала, а именно, углеродной вуали/углеродной бумаги. Активация и импрегнирование углеволоконной матрицы различными наноматериалами и композитами способствовали ускорению электродных реакций, улучшению электронно-транспортных свойств и аналитических характеристик сенсоров. Углеродная вуаль (УВ) в сочетании с фитосинтезированными наночастицами золота, обладающими хорошей агрегативной устойчивостью и диспергируемостью, высокой электрохимической и каталитической активностью, продемонстрировали большой потенциал при определении аскорбиновой кислоты в соках [2]. Отмечено, что модифицирование УВ золотыми фитонаночастицами позволило вдвое увеличить электроактивную поверхность, а также снизить перенапряжение процесса электроокисления аскорбиновой кислоты. Для оценки содержания нитрит-ионов в колбасных изделиях разработан сенсор на основе УВ, модифицированной неионогенным поверхностно-активным веществом Triton X-100, использование которого положительным образом отразилось на смачиваемости УВ и привело к увеличению в 3 раза сигнала нитрит-ионов [3]. Активированная при высоком анодном потенциале УВ легла в основу создания сенсора для определения мочевой кислоты в слюне [4]. Такой сенсор отличается большим количеством кислород- и азотсодержащих функциональных групп, более низким сопротивлением переноса электрона и снижением потенциала окисления мочевой кислоты более, чем на 0.4 В по сравнению с неактивированной УВ. Углеволоконный интерфейс, объемно модифицированный графитовой пудрой, показал отличные электрохимические свойства в отношении синтетических пищевых азокрасителей (желтого «солнечный закат» и тартразина) [5]. Применение микродисперсной графитовой пудры привело к увеличению электроактивной площади поверхности в 2 раза и значительному снижению сопротивления переноса заряда. Разработанные сенсоры обладают низкими пределами обнаружения 10^{-10} ÷ 10^{-8} М, широкими линейными диапазонами 10^{-10} ÷ 10^{-3} М, высокой селективностью, хорошими операционными характеристиками.

Список литературы:

1. *Torrinha A., Morais S. Trends Anal. Chem. 2021, 142. 116324.*
2. *Brainina K.Z., Bukharinova M.A., Stozhko N. Y. et al. Sensors. 2020, 20(6). 1800.*
3. *Stozhko N.Y., Bukharinova M.A., Khamzina E.I. et al. Chemosensors. 2020, 8, 78.*
4. *Bukharinova M.A., Stozhko N.Y., Novakovskaya E.A. et al. Biosensors. 2021, 11, 287.*
5. *Stozhko N.Y., Khamzina E.I., Bukharinova M.A., Tarasov A.V.* Sensors. *2022*, 22. *4092.*

Сессия: 28-У3/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 364 / Устный

Малые органические молекулы в конструкциях электрохимических портативных миниатюрных приборов для био-, эко- и фарм-мониторинга

Козицина А.Н.

ФГАОУ ВО "Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, a.n.kozitsina@urfu.ru

Одним из ведущих направлений развития аналитической химии в настоящее время является разработка портативных миниатюрных приборов, в частности, электрохимических, для персонализированной медицинской диагностики, мониторинга среды обитания человека и фармацевтического анализа. Прогресс в этой области открывает революционную эпоху в развитии методов анализа и диагностики на месте, у постели больного (так называемая «point-of-care diagnostics»), прокладывая путь «от пробирки - к смартфону».

В этой связи применение малых органических молекул (синтезированных и любезно предоставленных коллегами с кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ), которые, с одной стороны, могут являться/являются оригинальными лекарственными средствами, а с другой - выступать в качестве ключевых компонентов био/химического рецепторного слоя: электрокатализаторами, линкерами для иммобилизации био/химических рецепторов, сигналообразующими метками и медиаторами переноса электрона, - особенно актуально.

На кафедре аналитической химии химико-технологического института УрФУ ведутся исследования в области изучения механизмов превращения азоло-азинов и их производных – зарегистрированных лекарственных средств, например, Триазавирин® (натриевая соль 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-c]-1,2,4-триазин-7-она, дигидрат), или находящихся на различных этапах испытаний. Схожесть физико-химических основ электрохимических и биологических процессов позволяет предположить аналогии и в механизмах многих окислительно-восстановительных реакций, происходящих как на электроде, так и в организме человека. Исследованы возможные пути электропревращений Триазавирина® и аргениниевой соли 5-метил-6-нитро-1,2,4-триазоло[1,5-α]пиримидин-7-она, моногидрата (Триазида), разработаны новые способы количественного определения этих препаратов. Кроме того, изучаемые азотистые гетероциклы применялись в качестве элементов самостоятельного биомолекулярного распознавания в определении некоторых РНК-вирусов. Рецепторные свойства молекул в данном случае были обусловлены их мультитаргетным действием, в том числе, по отношению к вирусным белкам. Подобное аффинное взаимодействие в совокупности с выраженной электрохимической активностью явилось основой для разработки новых тест-систем для быстрого скрининга вирусных заболеваний, в частности, вируса гриппа и кори в модельных суспензиях и образцах вакцин. Исследованы и успешно применены производные диазинов, имидазолов и азапиренов, способные к формированию супрамолекулярных ансамблей с нитроароматическими соединениями, в качестве небиологических рецепторов в конструкциях портативных электрохимических сенсорных устройств для количественного определения нитробензола и хлорамфеникола в водных объектах и продуктах питания. Исследованы электрокаталитические свойства новых производных бипиридина и тиофена, комплексов меди (II) с модифицированными бипиридинами в объеме диметилсульфоксида и на поверхности магнитных наночастиц, а также металлорганические каркасы на основе меди (II) по отношению к холестерину, глюкозе, мочевине и креатинину. Показано влияние типа лиганда и формы катализатора на чувствительность и селективность анализа. Разработаны лабораторные макеты микрофлюидных портативных систем для количественного определения приведенных модельных субстратов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-13-00142).

Сессия: 28-У3/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 300 / Устный

Развитие потенциометрии в исследовании антиоксидантных свойств веществ

Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, E-mail: a.v.ivanova@urfu.ru

В настоящее время, пожалуй, нельзя найти ни одной области медицины, биохимии, биофизики, фармации, пищевой технологии, в которой не изучались бы процессы свободно-радикального окисления и антиоксидантного действия. Принимая во внимание многообразие механизмов биологического действия антиоксидантов (АО) в организме человека, вопрос исследования антиоксидантного действия является нетривиальной задачей и требует создания комплексных подходов. Для получения более полной информации об антиоксидантных свойствах объекта и для корректной интерпретации антиоксидатного действия, кроме количественного содержания АО необходимо получить еще и ответы на вопросы: по какому механизму осуществляется более эффективное ингибирование окислительного процесса и с какой скоростью антиоксиданты вступают в реакции с окислителями [1].

Применение электрохимических методов для создания такого комплексного подхода является целесообразным, т.к. в основе антиоксидантного действия лежат электронно-протонно-донорные свойства АО.

Проведенные исследования позволили развить теорию и практику потенциометрического метода, создать новые методологические подходы для комплексного исследования АО. Предложены способы определения интегральных параметров антоксидантной/антирадикальной емкости (АОЕ/АРЕ) объектов, основанных на использовании различных моделей окислителей как радикальной, так и нерадикальной природы, что, в свою очередь позволяет не только количественно оценить суммарное содержание АО, но и определить наиболее эффективные пути антиоксидантного действия с позиции основных механизмов их химического превращения [2,3]: (i) реакции переноса электрона; (ii) реакции переноса атома водорода; (iii) реакции переноса одной или нескольких пар электронов (реакция комплексообразования), что является очень важным при исследовании сложносопряженных систем.

Предложены новые потенциометрические способы, позволяющие оценить кинетические характеристики реакций антиоксидантов с различными окислителями, что в свою очередь очень важно при создании новых препаратов с антиоксидантным действием, т.к. при различных патологических состояниях организм нуждается как в «быстрых» антиоксидантах, так и антиоксидантах пролонгированного действия.

Предлагаемые подходы позволяют исследовать широкий круг объектов: индивидуальные АО и их смеси, продукты питания, фармацевтические объекты (БАДы, витамины, экстракты лекарственных трав, препараты плейотропного действия). Проводятся исследования по разработке портативных устройств для определения АОЕ пищевых продуктов и объектов фармации.

Список литературы:

1. *Зенков, Н.К. Окислительный стресс / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика». – 2001. – 343 с.*
2. *Huang, D. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays / D. Huang, B. Ou, R.L. Prior // Journal Agricultural Food Chemistry. – 2005. – V. 53. – P. 1841−1856.*
3. *Perron, N.R. A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding / N.R. Perron, J.L. Brumaghim // Cell Biochemistry and Biophysics. – 2009. – V. 53. – P. 75–100.*

Сессия: 28-У3/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 379 / *Доклад не был представлен* Устный

Неферментные сенсоры с использованием электрокаталитической активности биомиметических порфириновых комплексов Mn

Ермаков С.С., Мурзина Ю.Г., Кудряшов Д.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 199034 Россия, E-mail: s.ermakov@spbu.ru

Биомиметические электрокаталитические системы на основе порфириновых комплексов металлов предлагают универсальную платформу для разработки неферментных безмедиаторных электрохимических сенсоров с высокой чувствительностью, селективностью и надежностью.

В данной работе приведены результаты анализа структурно-функциональных особенностей электрокаталитической активности *мезо*-тетразамещенных комплексов марганец(III)-порфиринов в процессах восстановления пероксида водорода с целью их использования в качестве сенсорных материалов для анализа пероксида водорода и глюкозы. Изучена зависимость сенсорных свойств от условий иммобилизации порфириновых комплексов на стеклоуглероде. На основании проведенных исследований созданы неферментные вольтамперометрические сенсоры для определения пероксида водорода с коэффициентом чувствительности 1,8 А/(М·см^2) в линейном диапазоне концентраций от $6\cdot10^{-7}$ М до $4\cdot10^{-5}$ М в присутствии кислорода. Разработан новый тип биосенсоров на основе совместной иммобилизации глюкозооксидазы и Mn(III) *мезо*-тетра(N-метил-4-пиридил)порфирина (MnTMПП) как электрокаталитического трансдъюсера для определения глюкозы, не требующий дополнительного введения медиатора в анализируемый раствор.

Предложен новый тип миниатюризированной электрохимической сенсорной системы на основе наноструктурированных ультрамикроэлектродов с использованием MnTMПП как сенсорного материала для определения пероксида водорода. Найдено, что электрохимическое восстановление оксида графена на рабочем электроде позволяет получить эффективный сенсорный интерфейс для адсорбции порфиринового комплекса марганца с высокой плотностью имммобилизованного порфирина 10^{-10} моль/см.

Определены аналитические параметры электрохимического определения пероксида водорода и глюкозы в образцах сыворотки крови и образцах растений с примененем разработанных сенсоров на основе электрокаталитической активности MnTMПП. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что сенсорные системы, создаваемые на основе биомиметических сенсорных матриалов являются перспективной альтернативой ферментным сенсорам и сенсорам на основе драгоценных металлов для определния широкого спектра аналитов.

Сессия: 28-У3/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 311 / Устный

Модификация терморасширенного графита и ее влияние на свойства амперометрического биосенсора

Плеханова Ю.В.[1], Тарасов С.Е.[1], Кашин В.В.[2], Колесов В.В.[2], Решетилов А.Н.[1]

[1] Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, ФГБУН ФИЦ ПНЦБИ РАН, Пущино, plekhanova@ibpm.pushchino.ru
[2] ФГБУН «Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН», Москва

Последнее десятилетие характеризуется проведением множества ~~научных~~ исследований в области углеродных наноматериалов, что связано с их уникальными свойствами (электронными, оптическими, механическими, химическими, термическими). Углеродные наноматериалы, как правило, биосовместимы и не содержат смол и других неорганических наполнителей, потенциально опасных для биологических объектов, что открывает широкие перспективы для их применения в биосенсорах. Одной из разновидностей углеродного материала является терморасширенный графит (ТРГ).

Целью данной работы было изучение основных биоэлектрохимических характеристик биосенсоров, модифицированных ТРГ с различной степень окисления.

Для формирования биосенсора применили трехконтактные матричные электроды (КолорЭлектроникс, Москва, Россия). На рабочем графитовом электроде диаметром 3 мм прессованием под действием 150 бар формировали слой терморасширенного графита толщиной 0.1 мм. В качестве биокатализатора использовали мембранные фракции бактерий *Gluconobacter oxydan*s sbsp. *industrius* ВКМ-1280. Биокатализатор иммобилизовали на поверхности рабочего электрода с помощью проводящего геля поли(3,4-этилендиокситиофен) - полистиролсульфоната (ПЭДОТ:ПСС).

Полученные биоэлектроды изучали с помощью методов рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также электрохимическими методами анализа (импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия).

В работе было показано, что в процессе доокисления упорядоченность слоев и сходство материала ТРГ с графеном увеличивается, отношение интенсивностей пиков ID/IG уменьшается на порядок. Также происходит снижение сопротивления переносу заряда электрода на величину порядка ~ 300 % по сравнению с исходным ТРГ. Для полученных биосенсоров были оценены константы гетерогенного переноса заряда в системе «мембранные фракции–медиатор–электрод» при модификации электрода ТРГ. Константа скорости гетерогенного переноса для электрода с доокисленным ТРГ увеличилась на 18 % по сравнению с исходным вариантом, что свидетельствует об ускорении электрохимической реакции. Чувствительность биосенсора к глюкозе увеличивалась в 2 раза. Кроме того, показана возможность создания безмедиаторных биосенсоров третьего поколения на основе доокисленного ТРГ и мембранных фракций бактерий для детекции глюкозы.

Исследование было поддержано грантом РФФИ № 20-57-18012.

Печатные сенсоры на пероксид водорода для глюкозных и лактатных ферментных электродов

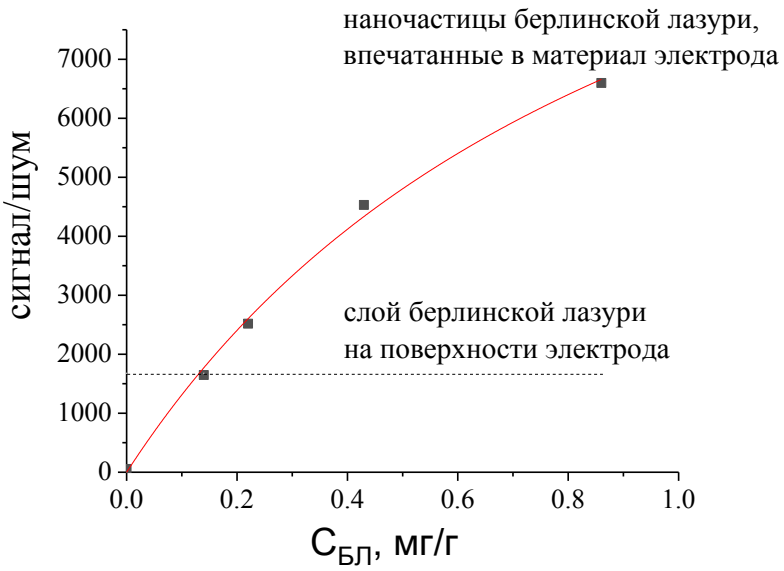
Вохмянина Д.В., Могильникова М.А., Шарапова О.Е., Карякин А.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, vokhmyanina@gmail.com

В последние годы возрос интерес к созданию аналитических систем, способных быстро и селективно определять глюкозу и лактат в биологических жидкостях. Электрохимическое определение с помощью биосенсоров на основе электродов, напечатанных методом трафаретной печати, является хорошо известным простым, селективным, чувствительным, экономичным и удобным методом обнаружения различных аналитов, который также обладает большим потенциалом для миниатюризации, внелабораторного анализа и массового производства.

Одна из главных задач при разработке биосенсоров – выбор трансдьюсера, который быстро и селективно преобразует информацию о концентрации вещества в аналитический сигнал. Известно, что берлинская лазурь – наилучший из известных электрокатализаторов восстановления пероксида водорода [1] – побочного продукта реакций, катализируемых ферментами оксидазами. В настоящее время для модификации поверхности электрода пленками берлинской лазури используется длительная, многостадийная и трудно автоматизируемая процедура. Для повышения воспроизводимости и упрощения создания биосенсоров было предложено проводить модификацию рабочего электрода наночастицами берлинской лазури на стадии печати.

Использование такого подхода позволяет в несколько раз улучшить соотношение сигнал/шум и снизить предел обнаружения как сенсоров на пероксид водорода, так и биосенсоров на их основе. При этом использование электродов, изготовленных методом трафаретной печати, в качестве сенсоров на пероксид водорода, не требует никакой дополнительной их модификации.



Список литературы:

[1] Karyakin A.A., Gitelmacher O. V., Karyakina E.E. A high-sensitive glucose amperometric biosensor based on Prussian blue modified electrodes // Anal. Lett. 1994. Т. 27. № 15. С. 2861–2869.

Электроанализ конденсата выдыхаемого воздуха, получаемого без экстремального охлаждения

Андреев Е.А., Дабосс Е.В., Горбовская А.В., Комкова М.А., Карякин А.А.

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, andreev@analyt.chem.msu.ru

Конденсат выдыхаемого воздуха (КВВ) – это собираемая неинвазивно (т.е. без повреждения слизистых оболочек, кожных покровов, стенок кровеносных сосудов и пр.) жидкость, содержащая в себе множество неорганических соединений (оксиды азота, соли щелочных и щелочноземельных металлов) и иных биомаркеров, как низкомолекулярных (лактат, глюкоза [1]), так и белков. Многокомпонентный состав КВВ обуславливает огромный потенциал с точки зрения медицинской диагностики. Основным ограничением этого потенциала служит метод отбора, включающий в себя охлаждение выдыхаемого воздуха при отрицательных температурах в сертифицированных приборах (ECoScreen, RTube и другие). При экстремальном охлаждении более, чем на 40°C, образец насыщается конденсатом водяных паров (относительная влажность выдоха может достигать 95%). В результате образцы КВВ, получаемые при помощи охлаждения, демонстрируют разбавление на 3 и более порядков величины [2], усложняя анализ образцов.

В настоящей работе был предложен метод сбора конденсата, основанный на конденсации капель аэрозоля при интенсивном столкновении. Такой метод не требует принудительного охлаждения и таким образом позволит уменьшить разбавление парами воды. Для отбора конденсата была спроектирована пластиковая ячейка, которую изготовили методом 3D-печати.

КВВ собирали у здоровых добровольцев в течение 10 минут в процессе прохождения выдоха через спроектированную ячейку. Анализ метаболитов (глюкоза, лактат) проводили при помощи высокоэффективных электрохимических биосенсоров на основе берлинской лазури в режиме генерации мощности [3]. Содержание глюкозы в образцах варьируется в диапазоне от 20 до 150 мкМ, лактата – от 40 до 250 мкМ. Правильность измерений концентрации лактата в биологических образцах была подтверждена методом ионной хроматографии.

В результате сравнения концентраций исследуемых метаболитов в конденсате и в крови образцы, собираемые предложенным методом, демонстрируют разбавление не более, чем на 2 порядка. Таким образом, в отличие от подхода с охлаждением предложенный метод позволяет получить образец КВВ, сконцентрированный не менее, чем в 10 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00131)

Список литературы:

1. *A.A. Karyakin, S.V. Nikulina, D.V. Vokhmyanina, E.E. Karyakina, E.Kh. Anaev, A.G. Chuchalin Non-invasive monitoring of diabetes through analysis of the exhaled breath condensate (aerosol) Electrochemistry Communications 83 (2017) 81-84*
2. *J. Hunt. Exhaled Breath Condensate: An Overview // Immunology and allergy clinics of North America 27 (2007) 587–596*
3. *Komkova M.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. Noiseless Performance of Prussian Blue Based (Bio)sensors through Power Generation // Analytical Chemistry 89 (2017) 6290-6294*

Сессия: 28-У4/1 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 281 / Ключевой секционный

Актуальные вопросы и международные тенденции в обеспечении качества аналитического контроля

Барановская В.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, e-mail: baranovskaya@list.ru

В аналитической химии можно выделить три основных ее сегмента - фундаментальная наука, химический анализ и аналитический контроль. Фундаментальные исследования создают основы и развивают новые методы анализа, исследуют природу аналитических сигналов, принципиальные возможности и ограничения методов, теорию и методологию аналитической химии. Химический анализ направлен на определение состава (элементного, фазового, молекулярного, изотопного и др.) пробы на основании проведенных фундаментальных исследований. Это нестереотипная, творческая процедура, использование результатов фундаментальных исследований для анализа проб веществ и материалов, не имеющих формализованных требований по содержанию искомых компонентов и метрологическим характеристикам анализа. Третий, самый крупный по количеству специалистов и затрачиваемым средствам – это прикладной сегмент аналитической химии, называемый аналитическим контролем. Аналитический контроль – это определение состава веществ и материалов по документированной в установленном порядке процедуре с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям.

Все три направления, так или иначе, связаны с определением химического состава. Неточные или ошибочные результаты химического анализа способны привести к негативным, а порой и трагическим последствиям.

Точность результатов является неотъемлемой частью и следствием целого комплекса мероприятий по обеспечению качества аналитического контроля.

Введение новых понятий в практику химического анализа, появление международных и российских нормативных документов и новых требований, порой привносят сложности в процесс деятельности лабораторий. В рамках доклада рассмотрим основные элементы системы качества аналитического контроля и современные международные тенденции в решении актуальных проблем этой области.

Сессия: 28-У4/2 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 622 / Устный

Деятельность государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов

Собина Е.П., Кремлева О.Н.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.Менделеева», Екатеринбург, Россия, e-mail: uniim@uniim.ru

Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (далее - ГССО), объединяющая деятельность организаций, назначенных от имени соответствующих федеральных органов исполнительной власти, метрологических институтов и производителей СО функционирует в Российской Федерации с 70-х годов 20-го столетия. В современном законодательстве Российской Федерации деятельность ГССО закреплена Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» и подзаконными нормативными правовыми актами. Положение о ГССО утверждено на правительственном уровне и в нем закреплены 5 основных задач ГССО:

1) разработка, испытание и внедрение стандартных образцов, предназначенных для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ и материалов, выраженных в значениях единиц величин, допущенных к применению в Российской Федерации;

2) анализ и прогнозирование потребностей в стандартных образцах, разработка программ создания стандартных образцов;

3) разработка технических и методических документов, устанавливающих применение стандартных образцов в промышленном производстве и научно-технической деятельности;

4) ведение разделов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, содержащих сведения об утвержденных типах стандартных образцов, нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы по вопросам разработки, испытаний и применения стандартных образцов;

5) участие в международном сотрудничестве по вопросам разработки, испытания и внедрения стандартных образцов.

Научное и методическое обеспечение работы ГССО осуществляет Научный методический центр ГССО (далее - НМЦ ГССО), функции которого выполняет ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», а рабочим аппаратом обозначен Уральский НИИ метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева».

В докладе рассмотрены следующие вопросы:

- Создание новых утвержденных типов СО;
- Демонстрация метрологической прослеживаемости аттестованных значений СО;
- Вопросы методического сопровождения деятельности в части СО;
- Пути развития ГССО

Сессия: 28-У4/3 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 44 / Устный

О метрологической прослеживаемости стандартных образцов

Степановских В.В., Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К.

Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, v.stepanovskikh@icrm-ekb.ru

Утверждение о метрологической прослеживаемости аттестованных характеристик сертифицированного стандартного образца (ССО) должно быть приведено в его Паспорте, однако установление и демонстрация прослеживаемости вызывает много вопросов и дискуссий.

Международными стандартами введены следующие понятия, относящиеся к прослеживаемости результатов измерений:

Установление метрологической прослеживаемости;

Демонстрация метрологической прослеживаемости;

Верификация прослеживаемости.

Одним из важнейших принципов, на которых базируется количественный химический анализ, считают обеспечение прослеживаемости *к эталону*, однако следует отметить, что единица физической величины «Моль» международной системы SI не имеет своего эталона. Ввиду сложности и многообразия объектов анализа, задача метрологической прослеживаемости еще далека до своего решения и является весьма актуальной. В первом приближении связь с единицей «Моль» с достаточно высокой точностью может быть обеспечена использованием данных о стандартных атомных весах, представленных на сайте IUPAC.

При проведении количественного химического анализа веществ и материалов содержание определяемого элемента (аналита) выражают в *единицах массовой доли*. Поскольку массовая доля – это отношение массы аналита *m* к массе навески *M*, задача химика-аналитика сводится к измерению, тем или иным методом, *массы аналита* в навеске пробы.

В каждом аналитическом методе в явной или неявной форме устанавливают зависимость измеряемой массы аналита m как функции от аналитического сигнала *I: m=f(I).* Полученный результат прослеживается к единице международной системы единиц SI *Килограмм*.

Установление значений массовой доли элементов в СО матричных материалов проводят как правило методом межлабораторной аттестации с использованием различных методик измерений и/или различных лабораторий. При этом лаборатории используют аналитические методы по своему выбору. Надежность приписанного значения повышается при усреднении результатов, поскольку усреднение по различным источникам смещения приводит к снижению неопределенности.

Предложена следующая формулировка утверждения о метрологической прослеживаемости аттестованных характеристик ССО, производимых ЗАО «ИСО»: Аттестованные значения массовой доли компонентов установлены путем межлабораторной аттестации; результаты измерений массовой доли компонентов получены с применением поверенных (калиброванных) средств измерений, методик измерений, основанных на принципах стехиометрии либо градуировках (калибровках) с применением чистых металлов и/или стехиометрических соединений, и/или сертифицированных стандартных образцов, в том числе стандартных образцов утвержденного типа; аттестованные значения массовой доли компонентов прослеживаются к единице Международной системы единиц (SI) килограмм.

Сессия: 28-У4/5 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 257 / Устный

Геоанализ: аналитические методы, стандартные образцы для градуирования и прослеживаемости результатов

Васильева И.Е., Шабанова Е.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, vasira@igc.irk.ru

Основной задачей геоанализа является разработка высокопроизводительных методов анализа больших партий проб разнообразного состава при обеспечении точности и прослеживаемости результатов, приемлемом соотношении объёма получаемой информации и цены анализа. Современная парадигма геоанализа сформирована Международной ассоциацией геоаналитиков [1] и нацелена на развитие геоинформационно-аналитических технологий, методов отбора и анализа геологических и экологических проб, совершенствование системы оценки качества данных при профессиональном тестировании лабораторий, разработку стандартных образцов геологических материалов. Суть парадигмы сводится к тому, что для полной характеризации геологической пробы достаточно определить макроэлементы методом ренгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС), микроэлементы – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а вещественный состав – сканирующей электронной микроскопией и рентгеновским микроанализом (СЭМ-РСМА).

Ограниченность предлагаемого подхода продемонстрирована при обсуждении аналитических результатов, которые были получены в ходе межлабораторной аттестации вещества стандартных образцов (СО) разноообразного состава и генезиса из коллекции ИГХ СО РАН, а именно: чёрных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог – СЧС-1, СЛг-1, вольфрамитогюбнеритового концентрата – КВГ(Т) и растительного материала хвои сосны сибирской – ХСС-1 [2]. Отсутствие необходимого числа СО, аттестованных на широкий круг элементов и обладающих для этих аналитов метрологической прослеживаемостью, препятствует созданию и сертификации многоэлементных методик для рутинного анализа. В свою очередь, отсутствие последних не позволяет быстро и надёжно разработать СО необходимых матриц и диапазонов содержаний аналитов для градуировки методик, контроля качества и прослеживаемости результатов при использовании многоэлементных аналитических методов (МС-ИСП, АЭС-ИСП, СЭМ-РСМА, РФС и др.). Вызывает сомнение возможность использования в качестве эталонных аналитических методов атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с ИСП, когда отсутствуют универсальные способы переведения твёрдых проб в раствор перед выполнением измерений [3].

Применение рекомендуемых парадигмой аналитических методов не обеспечивает потребности геолого-геохимических работ при поисках месторождений твердых полезных ископаемых, а также экологических исследований по оценке состояния окружающей среды и установлению источников загрязнителей.

Список литературы:

1. *International Association of Geoanalysts [Электронный ресурс: http:// www.geoanalyst.org] (дата обращения 22.04.2022).*
2. *Каталог стандартных образцов природных и техногенных сред, разработанных в ИГХ СО РАН [Электронный ресурс: http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/2015/Catalog.pdf] (дата обращения 22.04.2022).*
3. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 99-118. https://doi.org/10.7868/s0044450217020141*

Сессия: 28-У4/6 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 623 / Устный

Референтные методики измерений как инструмент повышения качества химического анализа

Михеева А.Ю., Будко А.А., Ткаченко И.Ю., Беляков М.В., Смирнов В.В., Крылов А.И.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д.19, E-mail: a.mikheeva@vniim.ru

В 2015 г. Министерством промышленности и торговли РФ был подписан Приказ №4091 от 15.12.2015 г. «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения», который установил отдельные правила проведения работ по аттестации первичных референтных методик измерений (ПРМИ) и референтных методик измерений (РМИ), основные требования к их применению, а также определил место РМИ и ПРМИ в иерархии нормативных документов.

В частности, основное назначением РМИ - контроль правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик (методов) измерений аналогичных величин, выполнение измерений в арбитражных целях, а также установление метрологических характеристик стандартных образцов (СО) состава матриц.

Таким образом, наша страна получила инструмент, позволяющий выполнять измерения с наивысшей в РФ точностью, легитимно разрешать спорные вопросы/ситуации, возникающие между производителями и потребителями продукции, а также устанавливать аттестованные характеристики СО матричного типа, которые необходимы для контроля точности результатов измерений по релевантным рутинным методикам измерений.

В 2019 г. в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были разработаны две РМИ: ««Референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением» РМИ ВНИИМ-243-02-2019 и «Референтная методика измерений массовой доли оловоорганических катионов (монобутилолова, дибутилолова, трибутилолова, трифенилолова, трициклогексилолова, монооктилолова и диоктилдолова) и тетрабутилолова в почвах, грунтах, донных отложениях методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением ВНИИМ-243-02-2019.

Разработанные РМИ сочетают наилучшие аналитические технологии и наивысшую точность измерений. Соответствие РМИ аналогичным методикам (методам) измерений других государств подтверждено результатами международных ключевых сличений CCQM-K133 «Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC)» («Эфиры фталевой кислоты в поливинилхлориде (ПВХ)») и CCQM-K128 ««Measurement of Heavy Metals and Organo-Tin in Leather Powder» (Измерение тяжелых металлов и оловоорганических соединений в порошке кожи).

В рамках разработки РМИ были созданы калибранты - СО состава растворов фталатов и ООС, обеспеченные метрологической прослеживаемостью к Государственному первичному эталону ГЭТ 208 (ГСО 11366-2019 и ГСО 11410-2019/ ГСО 11411-2019).

Разработка на основе РМИ СО состава матричного типа с аттестованным содержанием фталатов и ООС - следующий шаг, завершающий формирование комплексного метрологического сервиса для измерений фталатов и ООС

Тенденции развития аккредитации

Болдырев И.В.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика» (ААЦ «Аналитика»)
г. Москва, boldyrev@aac-analitica.ru

В стандарте ГОСТ ISO/IEC 17000-2022 «Оценка соответствия. Словарь и общие принципы» [1] аккредитация определена как «…подтверждение соответствия третьей стороной, относящееся к органу по оценке соответствия, служащее официальным свидетельством его компетентности для выполнения конкретных задач по оценке соответствия». Документом, который устанавливает требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия, в т.ч. устанавливает требования к компетентности, последовательности действий и беспристрастности органов по аккредитации, проводящих оценку и аккредитацию органов по оценке соответствия является ГОСТ ISO/IEC 17011-2018 [2]. Главная цель, которую преследует аккредитация в любой сфере деятельности - это повышение уровня доверия всех участников рынка: потребителей, производителей, профессиональных сообществ, государственных служб, экспертов и других заинтересованных сторон. Аккредитация в РФ проводится в соответствии с законодательством в области аккредитации, которое включает Федеральный закон «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» от 28.12.2013 № 412-ФЗ [3], а также подзаконные акты [4, 5]. Законодательство устанавливает орган по аккредитации (Росаккредитация), цели аккредитации, её принципы, и порядок аккредитации в национальной системе аккредитации. Также законодательство устанавливает возможность признания результатов аккредитации, проведённой иными органами по аккредитации, подписавшими Договорённость – ILAC о взаимном признании (The ILAC Mutual Recognition Arrangement). Поддержку Договорённости о взаимном признании (ILAC MRA) осуществляет Международная организация по аккредитации лабораторий (International Laboratory Accreditation Cooperation) – ILAC [6]. Международное Соглашение (Договоренность) о взаимном признании— это документ, в рамках которого все органы по аккредитации-подписанты Соглашения на основе взаимного доверия признают результаты работ по аккредитации других подписантов в рамках своей области признания [7,8]. Последние годы показали, что аккредитация, как в мире в целом, так и в России в частности, развивается одновременно по нескольким направлениям. Их рассмотрению и будет посвящен данный доклад.

Список литературы:

1. *ГОСТ ISO/IEC 17000-2012 Оценка соответствия. Словарь и общие принципы*
2. *ГОСТ ISO/IEC 17011-2018 Оценка соответствия. Требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия*
3. *Федеральный закон от 28.12.2013 N 412-ФЗ Об аккредитации в национальной системе аккредитации (с изменениями на 11 июня 2021 года) (редакция, действующая с 1 июля 2021 года)*
4. *Приказ Минэкономразвития России от 26.10.2020 N 707 Об утверждении критериев аккредитации и перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации (с изменениями на 30 декабря 2020 года)*
5. *Постановление Правительства Российской Федерации от 26.11.2021 № 2050*
6. *Электронный ресурс: https://ilac.org/ilac-mra-and-signatories/*
7. *ILAC P5:05/2019 Соглашение о взаимном признании ILAC: Сфера действия и обязательства*
8. *Электронный ресурс: https://ilac.org/signatory-search/*

Сессия: 28-У5/2 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 256 / Устный

Особенности аккредитации лабораторий, выполняющих анализы воды

Карташова А.В.

ЗАО «РОСА», Москва, kartashova@rossalab.ru

Вода – самый распространенный объект аналитического контроля. Тысячи лабораторий регулярно контролируют состав и свойства различных вод (питьевых, природных, сточных и технических).

На сегодняшний день не существует официально признанной классификации вод, которая позволила бы единообразно описывать область лабораторной деятельности. Кроме того, имеются терминологические разночтения в нормативных документах. Согласно ГОСТ Р 59054-2020 «Охрана окружающей среды. Поверхностные и подземные воды. Классификация водных объектов» в зависимости от целей водопользования воды подразделяют на питьевые, минеральные, технические, промышленные, теплоэнергетические. Правильное представление области лабораторной деятельности позволяет эффективно взаимодействовать с заказчиками и выбирать наиболее подходящие для достижения поставленной цели методики.

При применении п. 7.6 ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» необходимо учитывать, что в большинстве случаев методики анализа воды прошли метрологическую аттестацию в соответствии с метрологическим законодательством РФ. Для аттестованных методик рассчитанное значение показателя точности в виде границ погрешности по существу представляет собой эквивалент расширенной неопределенности измерений, поэтому дополнительно определять вклады в неопределенность измерений нет необходимости.

Лаборатории, выполняющие анализы воды, имеют возможность участвовать в межлабораторных сравнительных испытаниях по широкому кругу различных показателей качества, т.к. именно для этого объекта существует больше всего программ проверок квалификации, которые реализуются аккредитованными провайдерами. Мониторинг достоверности результатов измерений путем сравнения с результатами других лабораторий должен планироваться, а полученные данные должны анализироваться. Аккредитованные лаборатории должны принимать участие в программах проверки квалификации не реже 1 раза в год. Очень важно для получения сопоставимых результатов строго следовать процедурам, описанным в методиках, и рекомендациям провайдера.

Лаборатории, осуществляющие отбор проб воды, должны иметь подробные инструкции, составленные с учетом специфики методов, применяемых для анализа, а также особенностей контролируемого объекта.

Сессия: 28-У5/3 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 593 / Устный

Международная инфраструктура аккредитации: от национального органа по аккредитации к региональным и международным кооперациям

Ерошина О.А.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика», г. Москва,
info@aac-analitica.ru

В стандарте ГОСТ ISO/IEC 17011 -2018 аккредитация определена как «…подтверждение соответствия третьей стороной, относящееся к органу по оценке соответствия, служащее официальным свидетельством его компетентности для выполнения конкретных задач по оценке соответствия».

Под «органами по оценке соответствия» подразумевается широкий круг аккредитуемых субъектов. Основными из которых являются испытательные лаборатории, провайдеры проверок квалификации, производители стандартных образцов, органы по сертификации и многие другие. Перечень этот с каждым годом увеличивается в связи с появлением новых нормативных документов по оценке соответствия и услуг по оценке соответствия.

Остановимся на испытательных лабораториях. Каждый производитель, покупатель и продавец знает, как важно получать достоверные результаты испытания продукции или других объектов для подтверждения их качества. А также знает, что качественные испытания недешевы и увеличивают стоимость данной продукции. При пересечении товарами границ при отсутствии доверия к результатам проведенных испытаниях другая сторона проводит собственные испытания и далее, тем самым увеличивая как стоимость, так и время поступления продукции или информации об объекте конечному потребителю.

Еще в середине прошлого века возникла идея сформировать сообщества органов по аккредитации с целью формирования единых критериев и требований к аккредитованным лицам.

Единые требования к аккредитуемым субъектам по всему миру стали основой для взаимного признания результатов испытаний. Девиз крупнейшего международного сотрудничества по аккредитации ИЛАК (ILAC) - «испытано однажды, принято везде».

Мировая инфраструктура аккредитации строится на паритетной оценке органов по аккредитации - участников Соглашений о взаимном признании и единых критериях для оценки органов по оценке соответствия.

Сессия: 28-У5/4 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 627 / Устный

Реализация риск-ориентированного подхода в деятельности аналитической лаборатории

Шевелева В.И.

Ассоциация аналитических центров "Аналитика", г. Москва,
e-mail: pr@aac-analitica.ru

С введением в действие новой версии международного стандарта ISO/IEC 17025:2017 перед аналитическими лабораториями встала проблема внедрения риск-ориентированного подхода в лабораторную деятельность. Проведенный анализ опыта внедрения риск - менеджмента в лабораторную деятельность показал не очень высокую эффективность риск - ориентированного подхода в большинстве лабораторий.

В ходе анализа был выявлен ряд проблем, в частности некорректное применение стандартной методологии риск - менеджмента в деятельность аналитических лабораторий, низкая вовлеченность персонала и трудности с выбором корректного способа работы с риском.

Данный доклад посвящён международным тенденциям в части внедрения риск-ориентированного подхода, способы работы с риском, их достоинства и недостатки и особенности внедрения в деятельность аналитических лабораторий.

В докладе приведены примеры практической реализации риск-ориентированного подхода в деятельность аналитических лабораторий, рассмотрены основные способы работы с риском: устранение причины возникновения риска, снижение вероятности возникновения риска, снижение тяжести последствий, принятие риска с целью реализации возможностей.

В ходе доклада также рассмотрены тонкости применения различных способов работы с рисками, их достоинства и недостатки каждого из методов и практический опыт применения различных методов управления риском в аналитической лаборатории.

Сессия: 28-У5/5 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 163 / Устный

Обеспечение достоверности количественного химического анализа в лаборатории

Пухова О.Е., Васекина Т.Ф.

АО «НПК «Суперметалл» имени Е. И. Рытвина Москва, analys@supermetal.ru

При проведении спектрального количественного химического анализа значимыми параметрами являются используемые средства измерения, стандартные образцы с установленными метрологическими характеристиками, а также методики анализа.

На сегодняшний день не существует стандартизованных методик на весь перечень анализируемых объектов, содержащих драгоценные металлы, в связи с отсутствием стандартных образцов, сложной матрицей и невозможностью предугадать состав исследуемого материала.

Исследование условий проведения анализа каждого объекта – важный этап при разработке методик анализа. От выбора условий проведения анализа и параметров спектрометра, влияющих на процессы, в значительной степени зависят основные метрологические показатели разрабатываемых методик. Аналитический сигнал в виде интенсивности спектральных линий определяемых элементов зависит не только от концентрации элементов в анализируемой пробе, но и от процессов, обуславливающих излучение линий при испарении вещества в источнике возбуждения спектра.

При разработке методик важным фактором является не только выбор стандартных образцов с наилучшими метрологическими характеристиками, но и возможность реализации методики на рабочих образцах.

В испытательной лаборатории разработаны, аттестованы и успешно применяются 12 оригинальных методик.

В процессе разработки методик анализа в испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл» рассчитывались такие показатели как, относительная стандартная неопределенность результатов измерений в условиях повторяемости и относительная стандартная неопределенность результатов измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности по типу А («случайная погрешность»). Тип А объединяет в себе факторы неопределённости случайного характера (изменение внешних условий) и основывается на расчетно-экспериментальных данных. Кроме того, рассчитывалась относительная стандартная неопределенность смещения по типу В («систематическая погрешность»). Тип В объединяет в себе факторы неопределённости заведомо известного характера (постоянные или переменные величины, изменяющиеся по известным законам). Расчеты показателей точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа проводились в соответствии с 5 разделом РМГ 61. При этом учитывалось влияние матрицы, а в отдельных случаях - различие основы градуировочных характеристик и анализируемых объектов.

Валидация методик осуществлялась с использованием рабочих проб. Все разработанные методики испытательной лаборатории прошли аттестацию в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Подтверждением достоверности количественного химического анализа служат плановый внутрилабораторный контроль качества, с использованием шифрованных проб, разных партий стандартных образцов и систематическое прохождение программ проверки квалификации лабораторий.

Все эти факторы подтверждают достоверность количественного химического анализа в испытательной лаборатории в соответствии с требованиями пункта 7.7 ГОСТ ISO/IEC 17025-2017 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

Сессия: 28-У5/6 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 620 / Устный

Планирование измерений и обработка данных при построении градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов

Бурмистрова Н.А., Чуновкина А.Г.

ФГУП "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева", г. Санкт-Петербург, N.A.Burmistrova@vniim.ru

Построение градуировочной характеристики средства измерений часто является этапом методики измерений состава веществ и материалов. Методы построения регрессионных зависимостей проработаны достаточно тщательно и глубоко [1, 2]. И в тоже время на этапе разработки и аттестации (валидации) методики измерений у исследователя возникают вопросы, которые несколько выходят за рамки задачи оценивания коэффициентов градуировочной зависимости заданного вида и относятся, в частности, к :

- планированию измерений, которое включает выбор числа параллельных измерений в градуировочной точке, числа градуировочных точек N, а также установлении требований к точности градуировочных смесей/растворов, исходя из требуемой точности построения градуировочной характеристики.
- выбору вида линейной градуировочной зависимости, в частности обоснованию линейной зависимости, проходящей через начало координат.
- установлению нормативов контроля стабильности градуировочных характеристик.

Перечисленные вопросы рассмотрены в недавно актуализированном документе Р 50.2.028:2022 [3] при использовании классического метода наименьших квадратов для оценивания коэффициентов линейной зависимости. В рекомендации рассматриваются равноточные и неравноточные измерения, а также случай коррелированных погрешностей градуировочных смесей, при выражении точности использованы характеристики случайной и систематической погрешностей, а также стандартная и расширенная неопределенности измерений. Рекомендации могут быть использованы при разработке и аттестации методик измерений состава веществ и материалов.

Список литературы:

[1] МИ 2175—91 Государственная система обеспечения единства измерений. Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения, оценивание погрешностей

[2] ISO/TS 28037:2010 Determination and use of straight-line calibration functions

[3] Р 50.2.028:2022 «Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей)

Четверть века развития жидкостно-жидкостной микроэкстракции: достижения и дальнейшие перспективы

Крылов В. А.

Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород, k658995@mail.ru

Наукометрические исследования показывают, что микроэкстракционное концентрирование является одной из наиболее развиваемых областей аналитической химии. Жидкостно-жидкостное микроэкстракционное концентрирование (ЖЖМЭК) по темпам роста превосходит твердофазное. За десятилетие его доля увеличилась с 18% до 60%. Направлениями развития жидкостно-жидкостного микроэкстракционного концентрирования явились повышение эффективности и экспрессности извлечения аналитов, сокращение временных затрат, уменьшение объемов растворителей и использование нетоксичных экстрагентов в соответствии с концепцией зеленой аналитической химии. В сообщении рассмотрена хронология развития ЖЖМЭК. Проанализированы вопросы терминологии ЖЖМЭК.

Разработаны методы капельной, мембранной, трехфазной и дисперсионной микроэкстракции. Обсуждаются варианты осуществления последней наиболее распространенной разновидности ЖЖМЭК: дисперсионное с участием третьего компонента; с ультразвуковым воздействием; с вихревым и пневматическим диспергированием; с температурным пересыщением. Расширено число применяемых экстрагентов. Кроме традиционных растворителей (предельные и ароматические углеводороды, их галогенпроизводные и др.) перспективно использование бинарных смесей органических и неорганических веществ (низкоплавкие эвтектики, ионные жидкости и другие системы на основе воды). В сообщении рассмотрены вопросы оптимизации объемов экстрактов и их связь с методом анализа.

Предложено множество устройств, позволяющих извлекать легкие и тяжелые по плотности экстракты. Выделение экстрактов, в большинстве случаев, проводят центрифугированием. К сожалению, центрифугирование осложняет автоматизацию ЖЖМЭК. Поэтому по уровню автоматизации ЖЖМЭК пока отстает от твердофазной микроэкстракции. Некоторые успехи в автоматизации достигнуты для капельной и пленочной микроэкстракции, перспективно использование мембранного и флотационного извлечения экстрактов.

Расширился круг объектов, анализируемых с применением микроэкстракции. Кроме воды (59%), это пищевые продукты (21%), биологические жидкости (8%), объекты окружающей среды (4%), высокочистые вещества и технические образцы (4%), фармацевтические препараты (3%). Анализ образцов твердых веществ проводится через их растворение в матрицах на водной основе. Достигнутые пределы обнаружения находятся на уровне 0.0002–0.005 мкг/л.

Сессия: 28-У6/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 334 / Устный

Жидкостная микроэкстракция как метод концентрирования микотоксинов из проб пищевых продуктов

Почивалов А.С., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, E-mail: st014011@student.spbu.ru

Микотоксины представляют собой низкомолекулярные вторичные метаболиты плесневых грибов, обладают высокой токсичностью и опасны для здоровья человека и животных. Плесневые грибы способны поражать целый ряд сельскохозяйственных культур и видов продовольственной продукции как до, так и после уборки урожая, на этапе хранения и/или на готовых продуктах питания при благоприятной температуре и высокой влажности. Известно несколько сотен различных микотоксинов, и для части из них установлены предельно допустимые концентрации в пищевых продуктах для обеспечения безопасности потребителей.

Контроль качества пищевых продуктов требует определения микроконцентраций токсикантов в сложных по составу объектах. В связи с этим помимо современных методов анализа необходимо привлечение эффективных методов разделения и концентрирования. Жидкостная микроэкстракция позволяет сократить объемы используемых экстрагентов, предконцентрировать аналит, а также ускорить процесс установления межфазного равновесия. На настоящий момент активно проводятся исследования по внедрению данного метода, в частности дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, в практику пробоподготовки пищевых продуктов перед определением в них микотоксинов. Кроме того, в последнее время уделяется внимание изучению новых классов экстрагентов, таких как глубокие эвтектические и супрамолекулярные растворители, обладающих высокой экстрагирующей способностью, регулируемыми в широких пределах свойствами и относительной экологической безопасностью. В докладе будут рассмотрены возможности, преимущества и недостатки предложенных методов жидкостной микроэкстракции в области извлечения и концентрирования микотоксинов из пищевых продуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00020, https://rscf.ru/project/21-13-00020/

Сессия: 28-У6/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 399 / Устный

Микроэкстракционное выделение пестицидов из пищевых продуктов растительного происхождения для последующего хроматографического определения

Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия Email: f.krekhova@spbu.ru

В современной аналитической химии особое внимание уделяют разработке новых методов пробоподготовки, обеспечивающих возможность выполнения экспрессного и экологически безопасного химического анализа проб со сложным составом, к числу которых относят пищевые продукты. В этом направлении актуальной задачей является поиск и изучение новых растворителей и экстрагентов для выполнения эффективной пробоподготовки. К экстрагентам последнего поколения относят глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Такие растворители могут быть синтезированы в процессе пробоподготовки непосредственно в пробе из ее матричных компонентов. ГЭР находят широкое применение в качестве безопасных и доступных экстрагентов.

В данной работе предложен способ извлечения и концентрирования хлорорганических и фосфорорганических пестицидов из пищевых продуктов с высоким содержанием жиров в ГЭР, образование которых происходит в процессе пробоподготовки. Прекурсорами ГЭР являются природные терпеноиды и жирные кислоты, образующиеся в результате гидролиза жиров, содержащихся в пробах. Образование ГЭР непосредственно в матрице пробы позволяет увеличить степень извлечения гидрофобных аналитов, обеспечить предконцентрирование и сократить время анализа. Новый способ был реализован при решении задачи определения следовых концентраций хлорорганических и фосфорорганических пестицидов в арахисовой пасте и орехах. Оптимизированы условия микроэкстракционного выделения хлорорганических и фосфорорганических пестицидов для их последующего определения методом газовой хроматографии.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

Сессия: 28-У6/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 405 / Устный

Новый режим градиентного зонного элюирования в проточном фракционирование во вращающейся спиральной колонке для онлайн характеризации нано- и микрочастиц в элюате

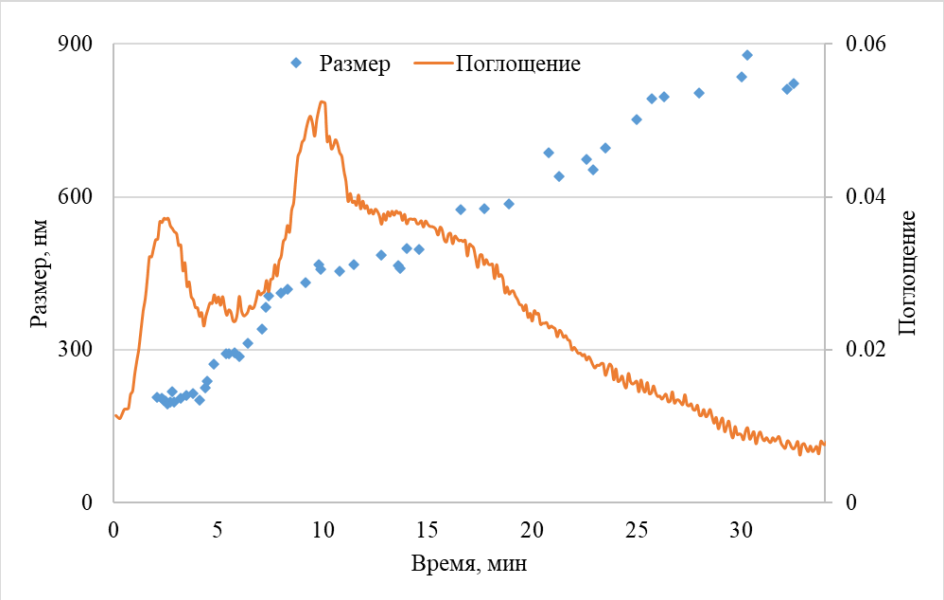
Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
E-mail: aiivaneev@geokhi.ru

Одними из наиболее эффективных инструментов изучения сложных полидисперсных образцов являются гибридные методы анализа нано- и микрочастиц, основанные на сочетание методов их разделения, характеризации и/или анализа в режиме онлайн. Применение гибридных методов анализа обеспечивает получение комплекса данных о нано- и микрочастицах, сокращает время исследования и минимизирует ошибки, которые могут возникнуть при использовании комбинированных методов.

В настоящей работе впервые проведено фракционирование частиц во вращающейся спиральной колонке (ВСК) в сочетании с их онлайн детектированием методом динамического светорассеяния (ДС), что позволило определять размеры элюируемых частиц. Благодаря новому режиму проточного фракционирования частиц в ВСК – режиму градиентного зонного элюирования (ГЗЭ), основанному на разделении частиц внутри колонки при изменении скорости потока жидкости-носителя (воды) и их последующем элюировании при постоянной скорости потока, – стало возможным онлайн соединение ВСК с ДС-детектором. Параметры разделения в режиме ГЗЭ были изучены и оптимизированы на примере фракционирования стандартных образцов частиц SiO_2 размером 150, 390 и 900 нм. Затем режим ГЗЭ успешно использовали для разделения нано- и микрочастиц окружающей среды. На рисунке приведена фрактограмма частиц вулканического пепла, полученная при помощи фотометрического детектора, и их размер, определённый онлайн методом ДС. Таким образом, показано, что проточное фракционирование в ВСК в режиме ГЗЭ может служить основой для создания и развития гибридных методов анализа нано- и микрочастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00274). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.



Фрактограмма частиц вулканического пепла и их размер, определенный онлайн методом динамического светорассеяния

Сессия: 28-У6/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 496 / Устный

Применение новых терпенсодержащих соединений различных классов для селективной экстракции металлов

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

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск, dasha.zubricheva@mail.ru

Вещества, способные к селективному, избирательному комплексообразованию с различными переходными металлами, в том числе лантаноидами, представляют особый интерес в различных областях науки и технологии: в металлургии редких и цветных металлов, при создании сенсоров на высокотоксичные элементы, в атомной промышленности, при очистке воды от элементных примесей. Разработано множество таких органических реагентов [1], однако разнообразные новые требования к их эффективности, селективности и безопасности вызывают необходимость поиска более совершенных экстрагентов.

Синтезированные в НИОХ СО РАН новые полигетероатомные терпенсодержащие лиганды различных классов (бис-альфа-аминооксимы из 3-карена, α-пинена и лимонена, азакраунэфиры из 3-карена и лимонена, D_2-симметричные производные из 3-карена, α-пинена и лимонена ряда 1,12,14,25-тетраокса-2,5,8,11,15,18,21,24-октаазациклогексакоза-2,10,15,23-тетраена, а также диазафлуорены из α-пинена) по своим свойствам и строению вполне вероятно могут быть перспективными и доступными органическими экстрагентами. Данная работа посвящена исследованию их селективности в процессах экстракции 3d-переходных (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn), благородных (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) и щелочных (Li, Na, K) металлов.

Определение содержания металлов в водной фазе до и после экстракции проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (Agilent Technologies 4100). Подобраны условия наиболее эффективной экстракции: время 10 мин, растворитель: хлороформ, скорость перемешивания – 2000 об/мин, соотношение фаз: 0.2, концентрация каждого металла в экстрагируемой смеси – 1 мг/л, концентрация экстрагента – 0.64 мг/мл, кислотность среды (pH) – 1.2.

Обнаружена селективность всех исследуемых терпенсодержащих экстрагентов по отношению к благородным элементам (Au, Pd, Pt, Ru):

бис-альфа-аминооксимы извлекают от 76 до 94% Pd;

азакраунэфиры извлекают от 10 до 87% Pd, от 20 до 90% Au (при этом производное лимонена экстрагирует исключительно Au, на 56%), один из лигандов экстрагирует Pt на 34%;

D_2-симметричные производные из 3-карена, α-пинена и лимонена ряда 1,12,14,25-тетраокса-2,5,8,11,15,18,21,24-октаазациклогексакоза-2,10,15,23-тетраена экстрагируют от 16 до 55% Pd, от 29 до 90% Au (при этом вновь производное лимонена экстрагирует исключительно Au, на 29%);

диазафлуорены извлекают от 92 до 100% Pd, от 53 до 96% Au, от 8 до 19%, Ru, а также от 11 до 20% Fe;

Таким образом, показана исключительная селективность четырех классов новых терпенсодержащих лигандов по отношению к благородным металлам, особенно таким важным как палладий и золото. Причем селелктивность экстракции зависит, в том числе, от строения терпеновой части молекулы-экстрагента.

Список литературы:

[1] Cox M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy. In: Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded. Eds: Rydberg J. Boca Raton, CRC Press, 2004. Pp. 480.

Сессия: 28-У6/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 34 / Устный

Возможности и ограничения применения глубоких эвтектических растворителей в микроэкстракционных методах разделения и концентрирования

Шишов А.Ю., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, andrey.shishov.rus@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой смесь двух или более компонентов, температура плавления которой существенно ниже температур плавления исходных веществ. Экологическая безопасность, простота приготовления в лабораторных условиях и низкая стоимость ГЭР привели к тому, что они в последнее время находят все более широкое применение в аналитической химии. Наибольшее распространение в аналитической химии ГЭР получили в микроэкстракционных методах разделения и концентрирования для выделения аналитов различной природы из разнообразных и комплексных объектов анализа.

В данном докладе будут представлены аналитические возможности и ограничения различных классов глубоких эвтектических растворителей при их использовании в качестве экстрагентов при реализации различных микроэкстракионных подходов, таких как классическая жидкостная микроэкстракция, капельная, дисперсионная, гомогенная, мембранная и прочие виды микроэкстракции. Будут представлены возможности и примеры выделения аналитов из жидких, твердофазных и газообразных проб.

Также будут рассмотрены различные подходы реализации жидкостной микроэкстракции на принципах образования и разрушения эвтектических растворителей и способы их автоматизации на принципах проточных методов. Будет показана возможность одновременного применения эвтектических растворителей и как экстрагентов, и как как реагентов для дериватизации аналитов для перевода их в аналитическую форма непосредственно в процессе экстракции и использования компонентов пробы для in-situ генерации глубоких эвтектических растворителей. В докладе будут затронуты проблемы и ограничения, связанные с применением ГЭР в химическом анализе, а также основные перспективы развития данного направления.

Работа поддержана грантом РНФ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.

Ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители в методах определения благородных металлов

Моходоева О.Б.

ГЕОХИ РАН, г. Москва, olga.mokhodoeva@mail.ru

В аналитической химии платиновых металлов и золота важнейшую роль играют методы их разделения и концентрирования. Большинство платиносодержащих объектов анализа (руды, породы, промышленные и автокатализаторы, радиоэлектронный лом, сточные воды, компоненты окружающей среды и др.) характеризуются ультрамалыми концентрациями целевых металлов, наличием большого количества матричных элементов, высоким солевым фоном. Это обусловливает ограниченные возможности получения достоверных результатов при прямом инструментальном определении благородных металлов.

В докладе представлен обзор литературных данных о применении ионных жидкостей (ИЖ) и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в методах разделения и концентрирования благородных металлов для последующего инструментального определения. Обсуждены современные тенденции разработки экстракционных и сорбционных систем на основе ИЖ и ГЭР, обладающих рядом уникальных свойств, в том числе сродством к ионам благородных металлов и избирательностью извлечения, настраиваемыми варьированием составляющих их компонентов (катионов и анионов для ИЖ, акцепторов и доноров водородных связей для ГЭР). К настоящему времени предложено достаточно большое количество способов жидкостной и твердофазной экстракции платиновых металлов с использованием ИЖ, примеров с ГЭР значительно меньше, лишь в последние 2-3 года появились работы по экстракции Pt(IV), Pd(II) и Au(III).

На примере экстракции группы платиновых металлов и золота исследована возможность их извлечения и отделения от матричных элементов с использованием ГЭР различного состава, в том числе природного происхождения. Приведены экспериментальные данные по экстракции Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) ГЭР на основе солей аммония, триоктилфосфиноксида, карбоновых кислот, спиртов. Обсуждены преимущества использования ГЭР в сравнении с традиционно используемыми экстрагентами в системе с разбавителем. Разработаны способы селективного группового и индивидуального выделения благородных металлов с целью последующего спектрального определения.

Перспективность использования ИЖ продемонстрирована на примере твердофазной экстракции платиновых металлов. Разработаны способы модифицирования твердых носителей (силикагеля, полимерных матриц, магнитных наночастиц) ИЖ фосфониевого, имидазолиевого, пиридиниевого типа и получения на их основе сорбционных материалов. Способ магнитной твердофазной экстракции благородных металлов апробирован при анализе объектов окружающей среды и модельных растворов сложного состава.

Список литературы:

1. *Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhenloda R., Spivakov B. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117049*
2. *Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V. Extraction of platinum group metals and gold from industrial environments into deep eutectic solvents // SSRN, 2022, DOI: 10.2139/ssrn.4051090*

Методы математического моделирования в анализе растворов

Хамизов Р.Х.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва, khamiz@mail.ru

Математическое моделирование уже давно используется в аналитической хроматографии для оптимизации процессов сорбционного разделения компонентов и их точного количественного определения в сложных смесях. В других областях аналитической химии мы также наблюдаем постепенное вовлечение математических средств не только для статистической обработки результатов, но и для повышения эффективности различных методов анализа и расширения их возможностей.

В докладе рассмотрены проблемы математического моделирования в неорганическом анализе растворов за исключением вопросов, связанных с теорией элюативной хроматографии, представляющей собой самостоятельный раздел аналитической химии. Рассмотрены общие подходы к моделированию и на различных примерах показаны новые способы решения ряда типовых химико-аналитических задач [1-3]. С использованием результатов исследований, проведенных в ГЕОХИ РАН, на кафедре аналитической химии МГУ и в ИВП РАН, рассмотрены проблемы выбора рациональных условий сорбционного концентрирования в динамическом режиме в комбинированных схемах анализа [2]. Показаны возможности кинетических моделей сорбции из многокомпонентных растворов, содержащих примеси металлов, с целью их последующего определения инструментальными методами и продемонстрирован подход, не требующий количественного извлечения определяемых компонентов при их сорбционном концентрировании в тонком слое [1]. Показано, что использование современных методов решения обратных задач динамики сорбции позволяет создавать новые способы контроля за сточными водами предприятий и выявлять случаи скрытых залповых сбросов с помощью сорбционных устройств, получивших в ряде научных публикаций название: «экологический сторож» [2]. Предложенный подход расширяет сегодняшние возможности и круг задач, решаемых в экоаналитике. Простые математические модели ионных равновесий в многокомпонентных растворах также остаются актуальными для решения многих химико-аналитических задач. Например, при определении тиоционатов фотометрическим методом в виде комплексов с железом в хлоридсодержащих растворах необходимо учитывать сложную зависимость оптической плотности растворов от их состава в связи с образованием хлоридных комплексов, а также тройных окрашенных комплексов с тиоционатом и хлоридом [3]. Это важно и для технологии, в частности, для процесса очистки тиоционатсодержащих растворов двухтемпературным сорбционным методом, аналитическое обеспечение которого с помощью только известных экспериментальных методик может приводить к ошибочным результатам. На всех этих примерах продемонстрированы возможности использования математического моделирования не только как вспомогательного средства, но и как необходимой стадии аналитических процедур.

Список литературы:

1. *Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Токмачев М.Г., Цизин Г.И., Тихонов Н.А., Кумахов М.А., Ж. аналит. химии, 2009, Т. 64, № 9, С.939-943*
2. *Хамизов Р.Х., Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, Т. 12, №. 1, С.5-22*
3. *Крачак А. Н., Рарова И. Г., Хамизов Р. Х., Ж. аналит. химии, 2020, Т. 75, № 12, С. 1097–1107*

Сессия: 28-У7/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 653 / Устный

Хромато-масс-спектрометрическая идентификации изомеров с помощью нейронных сетей

Буряк А.К.

ИФХЭ РАН, г. Москва E-mail: dir@phyche.ru

Построение структуры (идентификация) изомерных молекул наиболее сложная задача аналитической химии. Причина - огромное количество изомеров и близость их основных свойств изомеров. Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) традиционно используется для решения задач, в которых сочетается разделение и идентификация компонентов. Идентификации изомеров ХМС методом основывается на комплексном использовании данных масс-спектрометрии и хроматографии. Идентификация по масс-спектрам основывается на библиотеках масс-спектров, закономерностях фрагментации известных классов органических соединений и, в некоторых случаях на предсказании спектров. Нейронные сети могут быть использованы для оптимизации идентификации для всех этих направлений [1-3]. Хроматографическая идентификации основывается на индексах удерживания, которые могут быть как экспериментальными, так и предсказанными различными методами. Известны библиотеки, которые позволяют пользоваться экспериментальными индексами удерживания, однако, справочная информация об индексах удерживания доступна для ограниченного числа соединений и нескольких неподвижных фаз. Традиционно индексы удерживания рассчитывались с помощью инкрементов фрагментов молекул, которые определялись из экспериментальных наборов данных с низкой точностью: значение медианной абсолютной ошибки не менее 45 единиц индекса.

Методы искусственного интеллекта, использующие нейронные сети, успешно применяется для прогнозирования многих физико-химических параметров молекул, в частности, индексов удерживания. Модели машинного обучения для прогнозирования индексов удерживания строятся на основе экспериментальных данных. За этим следует проверка точности расчётов на основе контрольной выборки. Построенная таким способом сеть успешно предсказывает величины удерживания достигая сопоставимой с экспериментом точности: медианная абсолютная ошибка не более 30 единиц. Преимущества очевидны: возможность практически мгновенно получить значение индекса удерживания молекулы не используя хроматограф поражает.

Однако, есть ряд нерешенных фундаментальных проблем. Для обучения необходим обширный массив экспериментальных данных, большинство методов машинного обучения работают «как чёрный ящик», а подобранные параметры не имеют понятного физического смысла. В связи с этим представляет интерес использование методов вычислительной химии для расчетов термодинамических характеристик адсорбции и предсказания индексов удерживания. Расчёты могут быть выполнены полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом (МСМ) для адсорбции на поверхности графитированной термической сажи и на основе методов молекулярной динамики для растворения в неподвижных жидких фазах. Точность прогнозирования индексов удерживания с помощью МСМ близка к точности свёрточной нейронной сети [1], однако молекулярно-статистический метод лучше подходит для предсказания порядка элюирования изомеров.

Список литературы:

[1] Matyushin D. D., Karnaeva A. E., Buryak A. K. Molecular Statistical Modeling for the Identification of Unknown Compounds //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Т. 94. – №. 3. – С. 453-458.

Определение пестицидов в подморе пчёл

Кожушкевич А.И., Козеичева Е.С., Лебедев А.М., Турбабина К.А.

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, kozhushkevich@vgnki.ru

К пестицидам относится широкий ряд химических средств защиты растений, включающий инсектициды, фунгициды, гербициды, регуляторы роста, акарициды и т. д. Их использование востребовано в сельскохозяйственном производстве. В России разрешено к применению более 350 инсектицидов и акарицидов [1], которые являются наиболее опасными для пчел [2]. В последние годы здоровье медоносных пчел вызывает озабоченность у специалистов в связи с глобальным сокращением популяции. Отечественные пчеловоды сообщают о большей потере пчелиных семей в весенне-летний период при массовых обработках сельскохозяйственных посевов и садов пестицидами. В 2019 году более чем в 20 субъектах Российской Федерации была зарегистрирована гибель медоносных пчел в летний период, что, вероятно, обусловлено отравлением пестицидами.

Целью нашей работы было проанализировать подмор медоносных пчел, которые предположительно погибли от отравления пестицидами, с использованием метода QuEChERS для обработки образцов и тандемной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС) [3].

Для экстракции использовали набор, содержащий 6 г сульфата магния и 1.5 г ацетата натрия, а для очистки – набор, содержащий 50 мг С-18, 50 мг PSA и 150 мг сульфат магния (Supel QuE acetate tube и Supel QuE PSA/C18 Tube, Sigma-Aldrich, США). Все образцы, использованные для анализа, были отобраны на частных пасеках.

Подготовку проб проводили следующим образом: 1 г высушенных и гомогенизированных медоносных пчел взвесили в центрифужной пробирке объемом 50 мл, добавили 10 мл ацетонитрила, встряхивали в течение 15 мин на вортексе Multi Reax (Heidolph, Германия). Затем к полученному образцу добавили смесь из 6 г сульфата магния и 1,5 г ацетата натрия (Supel QuE), снова встряхивали в течение 15 мин и центрифугировали при 4000 об/мин в течение 10 мин. Далее 1 мл надосадочной жидкости перенесли в пробирку Supel QuE PSA/C18, встряхивали на вортексе в течение 15 мин и снова центрифугировали. Полученную надосадочную жидкость перенесли в виалу для хроматографа с коническим дном объемом 1,2 мл. Экстракт упарили досуха и повторно растворили в 0,1 мл ацетонитрила. Подготовленный образец использовали для ГХ-МС/МС анализа (Thermo Fisher Scientific, США).

Были проанализированы четыре образца подмора пчел из Свердловской области, один образец из Орловской области и один образец из Омской области. Фипронил обнаружен во всех образцах в концентрациях 11,0 – 111,8 нг/г. Также в трех образцах из Свердловской области дополнительно был обнаружен т-флувалинат в концентрациях 8,0 – 48,7 нг/г.

Выявленные высокие концентрации фипронила в подморе медоносных пчёл подтверждают опасность его применения в непосредственной близости от пасек.

Список литературы:

1. *Министерство сельского хозяйства Российской Федерации. «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, допущенных к применению на территории Российской Федерации», Москва, 2018 г.*
2. *Н. Назарова. «О влиянии ядохимикатов на жизнь медоносных пчел». Эволюция образования России, № 4, стр. 134-137, 2009г*
3. *Katherine K. Stenerson, «Extraction and Analysis of Neonicotinoid Pesticides from Flower Blossoms Using Supel™ QuE and Ascentis® Express», Reporter US, Volume 32.1.*

Сессия: 28-У7/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 361 / Устный

Липидный слой кожи - биологическая жидкость перспективная для неинвазивного контроля воздействия экзогенных веществ. Экспрессный ГХ/МС метод для ее анализа.

Макась А.Л., Трошков М.Л., Кудрявцев А.С.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, ipgg@ipgg.sbras.ru

Липидный поверхностный слой кожи (skin surface lipids, SSL) является биологической жидкостью доступной для неинвазивного отбора, что делает ее привлекательной для разработки этически приемлемых и экономически эффективных методов терапевтического лекарственного мониторинга, фармакокинетических и токсикокинетических исследований, допинг контроля и мониторинга неблагоприятного химического воздействия.

Состав основных компонентов SSL является маловариабельным для людей и представляет собой комбинацию жирных кислот, сквалена, холестерина и более сложных липидов: триглицеридов и пр. Наиболее информативными с точки зрения биохимического мониторинга являются микропримеси, аккумулированные в этой биологической матрице либо в результате экскреции, либо попадающие на кожу вследствие воздействия окружающей среды. SSL, как биологическая жидкость альтернативная традиционным - крови и моче, остается пока малоизученным объектом и не представлена на сегодняшний день так широко в исследованиях, как, например, выдыхаемый воздух или слюна. Поэтому актуальными являются исследования ее диагностической и токсикологической значимости.

В докладе представлен новый способ экспрессного ГХ/МС анализа микропримесей в SSL без пробоподготовки с использованием технологии прямой флэш термодесорбции и результаты его апробации на добровольцах. В частности, в пробах SSL идентифицированы ряд экзогенных веществ, имеющих различное происхождение. Наиболее представлены среди них вещества, используемые в качестве технологических добавок в составе распространенных в быту материалов – продукции химической промышленности: пластификаторы, антиоксиданты, антипирены и пр. Некоторые из этих веществ обладают доказанной эндокринной активностью и другими вредными факторами воздействия на организм. Так же наблюдаются следы медицинских препаратов; этиловые эфиры жирных кислот, как маркеры употребления этанола; у наркозависимых – следы наркотических веществ и их метаболиты. В качестве примера токсикокинетических исследований приведены результаты мониторинга концентрации кофеина на поверхности кожи пальцев рук. Экспериментально наблюдается ее рост, начина с 5-ой минуты после употребления кофе.

Дальнейшие работы в данном направлении предполагают, как изучение фундаментальных аспектов механизмов процессов биотрансформациии и переноса целевых веществ, их количественных и временных характеристик, так и исследования, непосредственно ориентированные на практическое применение, а именно на разработку, апробацию и внедрение новых экспрессных методов скрининга, мониторинга и контроля химических маркеров в биологических средах на базе малогабаритной масс- и хромато-масс-спектрометрической аппаратуры.

Исследование формирования состава биологически активных соединений в арктических бурых водорослях средствами химического анализа

Паршина А.Э., Боголицын К.Г., Поломарчук Д.А.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, k.bogolitsin@narfu.ru

Морские водоросли – ценный источник широкого спектра природных биологически активных веществ (БАВ). Важность их исследования и переработки обусловлена возрастающим спросом на новые растительные источники химических соединений, в том числе фармсубстанций [1,2]. Состав морских макрофитов представлен веществами разнообразной химической природы, обладающих специфическими особенностями биосинтеза. Необходимо отметить, что накопление всех элементов будет неравномерным и зависеть от множества факторов: температура воды, соленость, доступность солнечной радиации, насыщенность среды питательными элементами, приливная активность, скорость морских вод.

Целью данного исследования является оценка сезонной динамики компонентного состава комплекса БАВ в биомассе арктических бурых водорослей. Объекты исследования – четыре промысловых вида бурых макрофитов *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima*, которые были отобраны в акватории Ребалды (о. Большой Соловецкий) в Белом море в период с июня по сентябрь 2021 года. Анализ содержания компонентов биомассы проводили согласно стандартным методам: минеральные вещества – рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, аминокислотный анализ – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), жирные кислоты – газовая хроматография метиловых эфиров (ГХ), целлюлоза – гравиметрический анализ, пигменты, полифенолы, альгинаты, легкогидролизуемые полисахариды, маннит – спектрофотометрический анализ.

Установлены тенденции накопления основных фракций БАВ в арктических бурых водорослях Белого моря в течение летне-осеннего сезона. Выявлен высокий уровень содержания пигментов (хлорофилл а (до 0,134 %масс), каротиноиды (до 0,036 %масс)), насыщенных жирных кислот (до 3,206 %масс (90 %отн)), что, вероятно, связано с солнечной активностью, интенсивностью процессов фотосинтеза, а также повышенной температурой окружающей среды. Незаменимые аминокислоты составляют подавляющую часть белковой фракции: 52-62 %отн. К началу осеннего сезона наблюдается рост содержания полифенолов (с 5,35-6,02 %масс до 14,66-16,80 %масс) для водорослей видов *A. nodosum*, *F. vesiculosus*. Содержание углеводной фракции в исследуемый период находится на относительно постоянном уровне. Высокое содержание целлюлозы в сравнении с другими видами бурых водорослей обнаружены для макрофитов *L. digitata*, *S. latissima* – до 19 %масс.

Проведя сравнительный анализ содержания основных групп компонентов биомассы Арктических бурых водорослей с макрофитами Европы, Дальнего Востока и Юго-Восточной Азии, установлено, что беломорские виды обладают высоким потенциалом как новый перспективный источник липофильных веществ (полифенолы, пигменты, жирные кислоты), а также целлюлозы.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ при поддержке Министерства науки и высшего образования (№ 0793-2020-0005).

Список литературы:

1. *Bogolitsyn K. et al., Journal of Applied Phycology, 2021. doi 10.1007/s10811-021-02450-y*

Приоритетные направления развития методов анализа нефти и нефтепродуктов

Марютина Т.А., Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ул, Косыгина, д.19, t_maryutina@mail.ru

Нефть является одним из наиболее сложных объектов исследований. Информация о составе и свойствах нефти необходима для решения задач нефтехимии, геохимии, нефтепереработки. Развитие современного приборостроения и методологии анализа дает возможность более детально и глубоко изучать элементный и углеводородный состав, физико-химические свойства нефти, а также исследовать структуру соединений, входящих в ее состав.

В докладе отражены некоторые новаторские и/или активно развивающиеся подходы к анализу нефтяного сырья. Прорыв в разработке масс-анализаторов высокого и сверхвысокого разрешения значительно расширили возможности масс-спектрометрии в области комплексных исследований нефти, положив начало петролеомики. На данный момент петролеомика находится в начале своего развития, всего 1% из 100 000 компонентов может быть идентифицирован и сбор данных продолжается. Следующим шагом в этой области будет разработка моделей (инструментов прогнозирования) для большого объема имеющейся в настоящее время и собранной в будущем информации

Наиболее активно в направлении исследований состава нефти и нефтепродуктов развиваются хроматографические, спектральные и гибридные методы анализа.

Применение низкочастотного ЯМР (Low-field NMR) со слабым магнитным полем позволяет проводить быстрый (2 мин.) анализ дистиллятов нефти без использования растворителей, разрушения образца и его подготовки.

Электрохимические сенсоры применяются для обнаружения следовых количеств полифенолов, ароматических углеводородов, паров ртути, сероводорода, металлов в нефти и нефтепродуктах. Разработка новых сенсоров на основе наночастиц и нанокристаллов, представляющих интерес для нефтяной промышленности и научных исследований, является одной из ключевых областей нанотехнологий и науки о наноматериалах.

Важной частью любого анализа является стадия пробоподготовки. Экстракция (в т.ч. микроэкстракция, и сверхкритическая флюидная экстракция) – распространенный и активно развивающийся способ пробоподготовки нефтяного сырья при определении органических и неорганических компонентов. Отдельное внимание уделено волновым способам пробоподготовки нефтяного сырья.

Работа выполнена в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН

Сессия: 28-У8/2 Конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа»
Рег. № 437 / Устный

Подходы к определению компонентного состава отложений, образующихся в процессе эксплуатации технологического оборудования на нефтеперерабатывающих предприятиях

Жмаева Е.В., Павлычева М.Н., Шнейдер Б.В.

Общество с ограниченной ответственностью «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва, ZhmaevaEV@rdc.rosneft.ru

Технологическое оборудование нефтеперерабатывающих предприятий эксплуатируется в условиях воздействия перерабатываемых углеводородных продуктов и агрессивных коррозионных сред (сероводород, свободная сера, меркаптаны, хлористый водород, влага и др.). Превалирующая часть отложений, выявляемая в период ревизии при ремонтных работах, является продуктам общей коррозии металла. Однако вклад в образование отложений могут вносить и продукты взаимодействия реагентов, вводимых в нефть при добыче и/или транспортировке, а также нарушения в технологической схеме. Образование отложений создает реальную угрозу внеплановых остановов технологического оборудования и требует принятия превентивных мер. Для разработки эффективных мероприятий, направленных на выявление источников образования отложений, необходимо владеть информацией о компонентном составе отложений.

В настоящий момент не существует единого подхода к определению компонентного состава отложений, образующихся в процессе эксплуатации технологического оборудования на нефтеперерабатывающих предприятиях. В данной работе сформулированы подходы, включающие сочетание различных инструментальных методов и позволяющие проводить комплексное исследование состава как органической, так и неорганической составляющей отложений.

Авторами исследованы варианты экстракции органической составляющей с применением различных растворителей и последующим определением компонентного состава полученных экстрактов методами газовой хроматографии, газовой хромато масс-спектрометрии, адсорбционной пиролитической хроматографии, тонкослойной хроматографии на хромродиевых стержнях, гель-проникающей хроматографии. Особое внимание уделено идентификации асфальтенов, смол, парафинов, карбенов, карбоидов. Для анализа неорганической составляющей применялись методы спектроскопии – ААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП, ионная хроматография. Для изучения фазового состава отложений использовали метод порошковой дифракции, подобраны оптимальные условия, позволяющие определять как основные, так и минорные фазы.

Предложенные походы апробированы и отработаны на образцах отложений, отобранных с различных узлов и агрегатов технологического оборудования нефтеперерабатывающих предприятий: теплообменники, холодильники, насосы, фильтры и пр.

Результаты настоящей работы могут быть положены в основу универсального подхода к комплексному анализу отложений.

Хроматографическое определение высокомолекулярных нафтеновых кислот в отложениях из оборудования подготовки товарной нефти

Суховерхов С.В., Задорожный П.А., Полякова Н.В., Патрушев М.Г.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, E-mail: polyakova@ich.dvo.ru

Высокомолекулярные нафтеновые кислоты (ВНК) – класс четырехосновных органических кислот углеродный скелет из изопреноидных фрагментов с различным количеством циклопентановых колец имеющие молекулярную массу 1200-1400 а.е.м. Считается, что их источником в нефти являются обнаруживаемые в нефтеносных пластах микроорганизмы домена *Archaea.* При взаимодействии с катионами металлов II-группы, присутствующих в попутно добываемой воде, они образуют нерастворимые нафтенаты, составляющие значительную долю отложений в нефтепромысловом оборудовании, особенно на заключительном этапе подготовки товарной нефти. Характерной особенность данных отложений является способность к декарбоксилированию при повышенных температурах сопровождающаяся значительным увеличением объема осадка, что приводит к выходу из строя оборудования. Целью данной работы являлась идентификация и количественное определение ВНК в отложениях методом ВЭЖХ-МС.

Соли ВНК присутствуют в огранической части отложений, нерастворимых в горячем толуоле, для их извлечения эту фракцию обрабатывают 10%-ной соляной кислотой и экстрагируют эфирно-толуольной смесью. Растворитель упаривают в вакууме при температуре не выше 60°С. В ИК спектрах выделенных соединений наблюдаются полосы валентных колебаний CH_3- и CH_2- групп при 2955 и 2930 $см^{-1}$, интенсивная полоса 1690 $см^{-1}$ которая исчезает при переводе кислот в Na-соль с появлением полосы 1543 $см^{-1}$, соответствующей колебанию связи -CO в солях карбоновых кислот. На пирограммах ВНК преобладают сигналы разветвленных алифатических и алициклических углеводородов. ESI-масс-спектрометрия в режиме детектирования отрицательных ионов показывает присутствие одно- и двухзарядных ионов с m/z 1230, 615, соответственно, что соответствует кислоте с эмпирической формулой $C_{80}H_{142}O_8$. Также, в некоторых образцах отмечены сигналы ВНК в области 1257-1265 и 1285-1293 и соответствующие им двухзарядные ионы (m/z 631 и 645). Они соответствуют C_{82} и C_{84} кислотам. Свободные ВНК обладают высокой реакционной способностью и термической нестабильностью. Перевод этих соединений в метиловые эфиры устраняет эти факторы. Метиловые эфиры ВНК дают масс-спектрометрический сигнал в режиме регистрации положительных ионов (область m/z 1306-1314). Для их разделения методом ВЭЖХ-МС использовали привитую тетраметилсилильную фазу, в качестве элюента применяли смесь метанола и изопропанола.

Содержание ВНК в сырой нефти относительно невелико и обычно не превышает несколько десятков ppm, однако, доля высокомолекулярных нафтенатов в отложениях составила от 1,6 до 21 % в зависимости от узла отбора образца, поскольку происходит выпадение солей ВНК и накопление их в процессе подготовки товарной нефти. Полученная нами информация о концентрации нафтенатов легла в основу для проведения комплекса мер, препятствующих отложению солей ВНК в нефтепромысловом оборудовании.

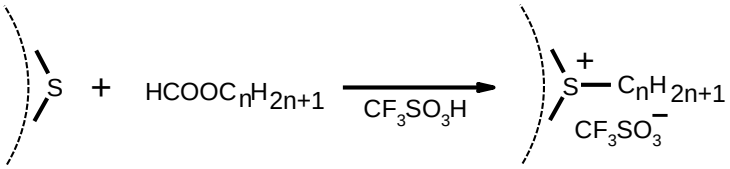
Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021-2023 годы № FWFN (0205)-2022-0002.

Новый метод дериватизации сернистых соединений для их детектирования в нефтях

Половков Н.Ю., Старкова Ж.Е., Борисов Р.С., Заикин В.Г.

ИНХС РАН, г.Москва, borisov@ips.ac.ru

Наиболее распространенным комплементарным способом дериватизации, используемым в масс-спектрометрии с «мягкими» методами ионизации (МАЛДИ, ИЭР) при анализе малополярных соединений, является введение остатка с ковалентно-связанным фиксированным зарядом. Разновидностью такой модификации является метод, названный нами «дериватизацией с генерацией заряда», который включает взаимодействие нейтральных молекул аналита и реагента с образованием соответствующих «ониевых» солей, катионы которых десорбируются даже в отсутствии матрицы. Ранее для исследования сульфидов и меркаптанов методом масс-спектрометрии МАЛДИ и ИЭР нами предложено их алкилирование алкилгалогенидами с образованием сульфониевых солей [1]. В настоящей же работе для этой цели мы адаптировали электрофильную реакцию с алкилформиатами в присутствии трифторметансульфокислоты, описанную в работе [2]:



Достоинство этой реакции состоит в том, что она позволяет сильно расширить ассортимент заместителей, которые могут быть введены в молекулы аналитов в процессе S-алкилирования сульфидов. Это важно в случаях, где возникает необходимость в выборе тяжелых реагентов для получения продуктов, детектируемых в свободной от матричных шумов области спектров. Для проведения реакции нами была получена серия формиатов с длинной алкильных цепей алифатических остататков от n-C_6 до n-C_{20}. В качестве объектов взяты изомерные алкилтиабицикланы (2- и 3-тиабицикло[4.4.0]деканы, 7- и 8-тиабицикло[4.3.0]нонаны), дибензотиофен и его аналоги, а также нефть Ромашкинского месторождения.

Анализ полученных результатов показал, что используемая реакция обеспечивает количественное S-алкилирование. В масс-спектрах МАЛДИ и ИЭР регистрируются только пики соответствующих сульфониевых катионов. Применение предложенного подхода для дериватизации сернистых соединений нефти позволило получить масс-спектры, содержащие интенсивные пики соответствующих производных.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-73-20032)

Список литературы:

[1] Zaikin V.G., Kozlov A.V., Borisov R.S., et al. // Eur. J. Mass Spectrom. 2018. Vol. 24, N 1. P. 108-115.
[2] Miyatake K., Yamomomto K., Endo K., et al. s // J. Org. Chem. 1998. Vol. 63, N 21. P. 7522-7524.

Особенности изучения выветривания нефти при ее разливе в морской акватории

Осипов К.[1], Мокочунина Т.В.[1], Панюкова Д.И.[1,2],
Трухина М.В.[1], Марютина Т.А.[1,2]

[1] ООО «Страта Солюшенс», Долгопрудный, osipov.kb@stratasolutions.ru
[2] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Временной интервал от момента разлива нефти в морской акватории до начала реагирования на него может составлять от нескольких часов до нескольких суток. В течение данного срока физико-химические свойства сырой нефти, находящейся на поверхности воды, претерпевают существенные изменения в результате протекания выветривания. К основным процессам выветривания можно отнести растекание нефтяного пятна, испарение легколетучих фракций, естественное диспергирование и эмульгирование нефти (образование прямых и обратных эмульсий), а также растворение в водной фазе. На поздних стадиях разлива (в случае отсутствия какого-либо реагирования или неудачного его осуществления) происходят также фотоокисление углеводородов под действием ультрафиолета, осаждение части нефти на дно и биоразложение в результате действия некоторых штаммов микроорганизмов. Выбор методов локализации и ликвидации разлива необходимо производить с учетом происходящей со временем трансформации разлитой нефти.

В настоящем докладе описаны основные процессы выветривания нефти, отражено влияние характеристик нефти и морской воды на их протекание.

Отдельное внимание уделено обсуждению наиболее распространенных способов приготовления имитатов выветренных образцов нефти, с особым акцентом на те из них, которые реализуемы в лабораторных условиях. Отражены их достоинства и недостатки.

Приведена оценка так называемых «окон возможности» использования методов локализации и ликвидации разливов нефти, которая осуществляется с применением имитатов выветренных образцов нефти.

Представлены результаты лабораторных исследований трансформации сырой нефти в ходе ее выветривания, а также представлены используемые в работе способы приготовления имитатов выветренных образцов нефти: разработанная в норвежском институте IKU Процедура поэтапного лабораторного выветривания (англ. Step-Wise-Laboratory Weathering Method/Process) и оригинальный подход по выветриванию на специально созданном испытательном стенде с имитацией реальных погодных условий.

Методология исследования нефти и возникающие сложности

Занозина И.И.[1,2], Занозин И.Ю.[1], Бабинцева М.В.[1], Спиридонова И.В.[1], Карпухин А.К.[1,2]

[1]АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, zanozinaii@sni.rosneft.ru
[2]Самарский государственный технический университет, г. Самара

Не секрет, что нефть является интересным объектом исследований ввиду уникальности в зависимости от места и глубины залегания, отличий качества и свойств добываемой нефти даже с одного месторождения, но разных скважин. Главный вопрос для исследователя: Для каких целей необходима информация о нефти?

На основании многолетнего опыта изучения нефти различных регионов планеты в СвНИИНП сложилась определенная методология по организации комплексных физико-химических исследований природного объекта в соответствии с *целью,* поставленной перед исследователями. Например, необходимо следующее: база данных с конкретными показателями качества для составления справочника (Нефти СССР, Справочник в 4-х томах, Т-2, М.: «Химия», - 1972 г, - 391 с.); исходные данные для технико-экономического обоснования и проектирования технологического комплекса; при паспортизации месторождения и классификации исходной нефти (легкая, традиционная, битуминозная); для оценки совместимости нескольких потоков нефти для эффективной последующей переработки. Кроме того, при разработке программы исследования нефти учитывается количество предоставляемого образца (от нескольких грамм до сотен килограмм и т.д.).

В докладе приведены результаты комплексных исследований нефтей Поволжья, Западной и Восточной Сибири, Сахалина, Ингушетии, Чечни, Венесуэлы с применением классических химических и физических методов, стандартизованных методик измерений (МИ) различных систем тестирования качества нефти и нефтепродуктов, методических вариантов оценки состава и свойств нефти и дистиллятов, разработанных специалистами СвНИИНП и других научно-исследовательских и испытательных центров и лабораторий. Определенные сложности возникают при экспериментальной работе со скважинными образцами высоковязкой (ВВН) и сверхвязкой (СВН) нефти, для чего были разработаны приёмы подготовки проб с целью дальнейшего детального изучения состава и свойств перспективного нефтяного сырья.

Показана оптимальная матрица физико-химических характеристик нефти и узких фракций, полученных в лабораторных условиях. Традиционно «матричные» данные применяются службами моделирования нефтеперерабатывающих заводов в целях оптимизированного планирования производства. На примере одного из предприятий отрасли показана тенденция ухудшения качества сырья по основным показателям (плотность, массовая доля общей серы, выход светлых) за последние десятилетие.

Рассмотрены вопросы приборного и методического обеспечения лабораторий нефтедобычи и нефтепереработки. В настоящее время, когда большинство нормативной документации на методики измерения физико-химических показателей и эксплуатационных характеристик объектов нефтепереработки и нефтехимии в форме ГОСТ и ГОСР Р являются аутентичными переводами прописей американской или европейской систем тестирования (ASTM D, EN, IP, DIN и т.д.), очевидно, что и оборудование в лабораториях/центрах зарубежного производства - это и является одной из проблем настоящего времени. Однако, обозначены успехи отечественных приборостроителей по ряду направлений аналитического контроля качества нефтяного сырья от скважины до «пистолета» автозаправочной станции и покупателя.

Метрологическая прослеживаемость результатов измерений при определении свойств нефтепродуктов

Новиков Е.А.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, novikov.ea@gubkin.ru

На примере показателей качества нефтепродуктов обсуждается вопрос метрологической прослеживаемости результатов измерений к эталонам физических величин. Обсуждаются показатели, получаемые прямыми измерениями, и методозависимые показатели. Обсуждается термин «метрологическая прослеживаемость» и «основа для сравнения» в толковании международных стандартов. Приводятся примеры количественных показателей качества нефтепродуктов, обладающих прослеживаемостью к эталонам физических величин и показателей, прослеживаемых к другим основам для сравнения, в частности к принятым значениям величин.

При обеспечении метрологической прослеживаемости результатов измерений наряду эталонами и стандартными образцами *основами для сравнения* могут служить также *методики* (*процедуры*) измерений. Для методозависимых показателей прослеживаемость возможна только к результатам, полученным *по референтным методикам* измерений, либо стандартным образцам, *принятым по соглашению* на основе таких методик.

Даже в случае, если измерительный прибор выдает результат измерения в узаконенных единицах СИ, прослеживаемость к эталонам СИ не всегда возможна. В случае методозависимых показателей даже такие истинно физические величины, как давление или температура, могут прослеживаться лишь к принятым значениям, полученных по референтным методикам измерений.

Список литературы:

1. *Новиков Е.А. Метрологическая прослеживаемость результатов измерений при определении свойств нефтепродуктов. Мир нефтепродуктов, 2021, № 4, с.9-14.*

Сессия: 28-У9/2 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 656 / Устный

Применение рентгеновских методов при исследовании крупных партий неизвестных веществ

Д.К. Гольдвирт *, Н.Г. Миловзоров**

**) ПАО «ГМК «Норильский никель», **) ООО «ТЕСКАН»*

Исследование крупных объемов неизвестного вещества – известная проблема при проведении криминалистических экспертиз продуктов и полупродуктов металлургического производства, содержащих драгоценные металлы. Сложный химический состав этих объектов исследования не прощает ошибок при выборе методики пробоподготовки и анализа элементного состава. Дополнительной сложностью криминалистического исследования являются:

необходимость идентификации вещества, что подразумевает количественное определение не только драгоценных металлов, но и других элементов;

сжатые сроки выполнения работ.

Для обеспечения достоверности результатов и снижения трудозатрат предложена следующая схема исследования.

Первичная сортировка образцов на группы осуществляется по результатам безэталонного рентгенофлуоресцентного анализа методом главных компонентов. Для каждой группы выбирается наиболее типичный образец (далее – опорный образец) и несколько образцов, находящихся на границах облака рассеяния составов (далее – граничные оборазцы).

По результатам элементного анализа каждого выделенного кластера образцов и результатам рентгеноструктурного анализа наиболее типичного образца проводится идентификация вещества и выбирается методика исследования методом ОЭС-ИСП.

Проводится количественный анализ опорного и граничных образцов.

Опорный и граничные образцы используются в качестве стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа.

Данный подход был применен при проведении криминалистических исследований похищенных продуктов ПАО «ГМК «Норильский никель».

Аналитический контроль состава нефтяного сырья и исследование свойств нефтяной системы

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю.

Сургутский государственный университет, Сургут, yuri_tom@rambler.ru

Понятие контроля материального состава смесевых образцов, в том числе нефтяного происхождения, предусматривает наличие перечня определенных количественных характеристик состава и критериев качества, определяющих допустимые его отклонения от регламентированных значений. Методики контроля состава предусматривают метрологические оценки результатов с использованием стандартных образцов и принципов аддитивности при проведении калибровок. Такие методики широко используют в технологическом контроле качества и состава сырья, промежуточных и целевых продуктов в процессах нефтепереработки.

В литературе последнего времени, посвященной исследованию свойств и поведения различных образцов нефти и отдельных ее фракций набирает популярность использование понятий «нефтяная система», «дисперсная нефтяная система» и т.п. В системном анализе одним из определяющих свойств понятия «система» (которое в переводе с древнегреческого значит «составленное из частей целое») является *эмерджентность* – несводимость свойств системы к свойствам элементов, из которых она состоит; это принцип, противоположен *редукционизму*, который утверждает, что целое можно изучать, расчленив его на части и затем, определяя их свойства, определить свойства целого [1].

И, таким образом, по определению к исследованию нефтяной системы неприменимы традиционные принципы аналитической химии смесевых образцов, в основу которых положен принцип аддитивности. Тем не менее, для получения фактографического материала при исследовании свойств и поведения нефтяной системы нет иного пути, как использование всего имеющегося инструментария аналитической химии. Основной проблемой при этом является выбор и поиск нетрадиционных для аналитической химии алгоритмов обработки полученных экспериментальных данных и их интерпретация. В этом направлении оказываются полезными подходы «data mining», в том числе принципы «unsupervised machine learning» (машинного обучения без учителя), позволяющие решать многие задачи исследования свойств и поведения нефтяной системы без использования стандартных образцов и без знания уровней погрешности в наборах данных.

В докладе на многочисленных примерах исследования состава нефтяных образцов и свойств нефтяной системы показана эффективность применения алгоритмов многомерной статистики (кластерного и факторного анализа) и подходов «data mining» для классификации и идентификации образцов при решении как технологических задач контроля состава, так и задач органической геохимии при научно-методическом сопровождении процессов поиска и эксплуатации нефтегазовых месторождений.

Список литературы:

1. Волкова В.Н. Теория систем и системный анализ. Учебник для вузов. - М., ЮРАЙТ, 2010. 679 с.

Современные экстракционные системы для выделения соединений серы из нефтяного сырья

Катасонова О.Н., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, katasonova_ol@mail.ru

Одной из актуальных задач современной нефтяной отрасли является разработка новых технологий обессеривания нефти и нефтепродуктов. Экстракционный метод извлечения соединений серы представляет собой достаточно привлекательную и дешевую технологию благодаря мягким условиям проведения процесса (в отсутствие высоких значений температуры и давления), исходное сырье не подвергается химическому воздействию.

Стоит отметить, что за последние 10 лет возросло количество исследовательских работ, посвященных экстракции соединений серы с использованием новых экстракционных систем на основе ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, которые в настоящее время рассматриваются в качестве альтернативы органическим растворителям для обессеривания нефтяного сырья. Современные классы экстрагентов называют “дизайнерскими” поскольку огромное разнообразие их составляющих позволяет синтезировать соединения с необходимыми физико-химическими свойствами и селективностью относительно разных форм нахождения серы в нефтяном сырье. Идеальные ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители характеризуются высокой емкостью и селективностью, низкими величинами перекрестной растворимости, вязкости, давления пара, хорошей термостабильностью, электропроводностью, высокой скоростью разделения фаз после смешивания. Недостатками, связанными с ионными жидкостями, являются противоречивые данные по их экологической безопасности, сложность синтеза и высокая себестоимость. В последнее время особое внимание уделяют протонным и металлосодержащим ионным жидкостям, отличающимся большей эффективностью, приемлемой стоимостью и простотой синтеза относительно других представителей данного класса экстрагентов. Последние могут также выполнять функцию катализатора в процессах окислительного обессеривания нефти и ее фракций. Десульфурация с использованием иммобилизованных ионных жидкостей (нанесенных в виде тонких пленок на твердый носитель или инкапсулированных в углеродные субмикрокапсулы или мезофористый диоксид кремния) оптимизирует объем требуемых дорогостоящих экстрагентов [1]. Глубокие эвтектические растворители относительно ионных жидкостей имеют очевидные преимущества, такие как простота синтеза, низкая токсичность и стоимость и соответствуют большинству требований концепции “зеленой химии” [2].

В докладе будут представлены основные направления развития современных классов экстрагентов – ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, их достоинства и недостатки, а также параметры, влияющие на экстракцию соединений серы из нефтяного сырья.

Список литературы:

[1] R. Abro and all Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents – A comprehensive review // Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 107369

[2] H. B. Salah, P. Nancarrow, A. Al-Othman Ionic liquid-assisted refinery processes – A review and industrial perspective // Fuel 302 (2021) 121195

Сессия: 28-У9/4 Конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа»
Рег. № 309 / Устный

Оценка возможности использования метода ASTM-D7061 для исследования агрегативной устойчивости нефтей

Косач А.В., Мишин В.Д., Новиков Е.А., Сафиева Р.З.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия, anna.kosach57@mail.ru

Асфальтены – высокомолекулярные компоненты нефтяных дисперсных систем (НДС), существующие в виде дисперсных частиц - способны к агрегации и осаждению при изменении состава дисперсионной среды и внешних условий. Выпадение асфальтенов в порах пласта, на внутренней поверхности оборудования при хранении и смешении нефтей осложняет технологические процессы. Поэтому оценка устойчивости НДС является важной задачей.

Для этой цели рекомендуется применять метод, основанный на измерении спектрального состава света, рассеиваемого изучаемой жидкостью. В данной работе использовался прибор MultiScan MS20, оборудованный оптическим датчиком в БИК-области, который сканирует профиль осаждения дисперсных частиц [1]. Согласно методике ASTM-D7061 приготовлены растворы 4-х образцов нефтей, три из которых можно отнести к малоконцентрированным НДС по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (содержание асфальтенов от 1,8 до 2,9 и смол от 13,0 до 13,6, масс. %), а один – к высококонцентрированным НДС - соответственно с содержанием асфальтенов 3,7 и смол 28,9, масс.%). Расторы приготовлены в толуоле (соотношение нефть:толуол 1:3 и 1:10 масс.), добавлен требуемый избыток н-гептана и произведены оптические измерения через каждую минуту в течение временных интервалов (45 и 300 минут) для разведений 1:3 и 1:10 соответственно по высоте пробирки с образцом.

Коэффициенты стабильности, рассчитанные по методике ASTM-D7061, существенно отличаются для каждой пары исследуемых соотношений нефть:толуол у всех образцов, однако чётких рекомендаций по определению необходимого для оценки устойчивости нефти разбавления толуолом в методике ASTM-D7061 нет. При анализе кривых пропускания света было выделено три области по интенсивности протекания процесса осаждения асфальтенов во времени (рис.1). Показано, что для всех образцов существует индукционный период, в процессе которого коэффициент пропускания света уменьшается. Данные особенности кинетики процесса осаждения асфальтенов показывают, что использование методики ASTM-D7061 для оценки агрегативной устойчивости НДС требует дальнейшего уточнения.

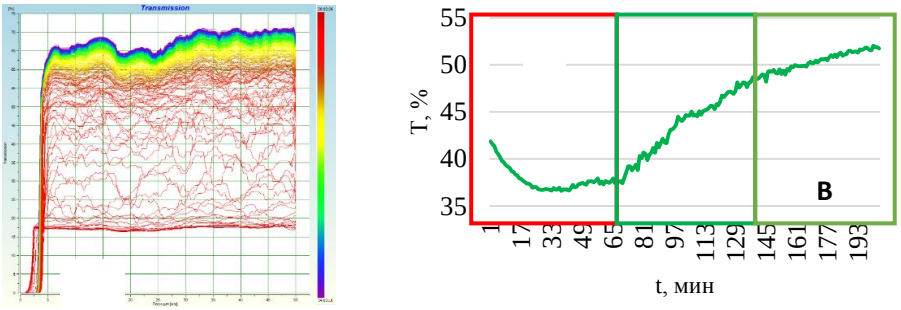


Рис. 1. Исследование образца нефти 1 при соотношении нефть:толуол 1:10 ***A*** *– Изменение коэффициента пропускания света по высоте пробирки во времени;* ***B*** *– График изменения коэффициента пропускания света на середине высоты пробирки с выделенными областями по интенсивности протекания процесса осаждения.*

Список литературы:

1. *https://www.dataphysics-instruments.com/products/ms/*

Сессия: 28-У9/5 Конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа»
Рег. № 376 / *Доклад не был представлен* Устный

Изменение состава углеводородной фракции насыщенных и ароматических соединений при хранении в лабораторных условиях

Гузняева М.Ю., Лазарев Д.А., Туров Ю.П.

Сургутский государственный университет, Сургут, marina_tom@rambler.ru

Изменение потребительских свойств и качества нефтепродуктов и сырой нефти как сырья для нефтеперерабатывающей промышленности при их хранении давно известны и представляют серьезную проблему для нефтяников. При этом характер регистрируемых изменений и их скорость в большинстве случаев являются трудно прогнозируемыми – при близости исходного состава образцов и условий хранения превращение их в некондиционные материалы может происходить в разные интервалы времени. Формально причину такого поведения образцов нефтяного происхождения можно «объяснить» тем, что нефтяная система является термодинамически неравновесной, для которой при известных начальных условиях и характеристиках внешних факторов прогнозировать однозначно конечное состояние невозможно в соответствии с законами неравновесной термодинамики.

При исследовании состава большого количества образцов однородных фракций самых различных классов веществ (ароматических углеводородов, сернистых соединений, азотистых оснований), были обнаружены неожиданные трудно объяснимые изменения в их составе при хранении. Это проявлялось в появлении с течением времени в изначально однородных образцах ранее отсутствующих классов соединений. Наиболее легко идентифицируемыми среди них являлись *н*-парафины, которые отсутствовали ранее в исходных образцах гетероатомных соединений. Вначале мы относились к этому как к лабораторным артефактам, но повторяемость этих явлений способствовала проведению специальных исследований.

В докладе приведены результаты анализа состава углеводородных фракций насыщенных и ароматических соединений, полученных при выполнении SARA-анализов образцов нефти месторождений на территории ХМАО-Югры. Состав фракций насыщенных и ароматических соединений, полученных в процессе SARA-анализов образцов был исследован как непосредственно после выделения, так и после нескольких лет их хранения при комнатной температуре в лабораторных условиях. Эти фракции хранились в виде разбавленных гексановых растворов в герметизированных стеклянных емкостях из темного стекла. Сопоставление состава фракций непосредственно после их выделения и после их хранения показало существенные изменения относительных содержаний, молекулярно-массовых распределений, гомологического и изомерного состава парафинов, ароматических соединений и гопанов. При сопоставлении рассчитанных по составу значений геохимических индексов изменения некоторых из них приводили к необходимости формально констатировать разницу как в оценках природы исходного органического вещества, из которого образовалась нефть, так и в характеристиках фациально-генетической обстановки геохимических процессов формирования нефтяных месторождений.

Следует отметить, что в седиментационно-миграционной гипотезе образования нефти нет четких границ, позволяющих связывать значения геохимических индексов состава с различиями в природе исходного органического вещества и в условиях формирования нефти. Но обнаруженная способность нефтяной системы самопроизвольно изменяться без жесткого внешнего воздействия в течение геологически пренебрежимого периода времени в такой степени, что изменяются значения рассчитанных геохимических индексов ее состава, заслуживают более критического отношения к их интерпретации.

Изучение состава термолизного масла

Крестьянинова В.С., Сайко А.В., Надеина К.А., Климов О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», 630090, Россия, г. Новосибирск, Пр. Академика Лаврентьева 5, Факс: +7 (383) 330-80-56; e-mail: kvs@catalysis.ru

Переработка пластиковых отходов является одной из глобальных проблем современности. Основной проблемой утилизации пластиковых отходов является их неоднородный химический состав, поэтому при их переработке преимущество имеют технологии, позволяющие получать из смеси разных пластмасс один целевой продукт. К таким технологиям относится термолиз. Основным продуктом термолиза пластиков является термолизное масло (ТМ), представляющее собой смесь углеводородов с различными температурами кипения, загрязнённую токсичными соединениями галогенов, серы, азота и кислорода.

Целью данной работы было изучение состава термолизного масла различными физико-химическими методами для оценки возможности использования его в качестве сырья для процессов нефтепереработки. В рамках работы термолизное масло рассматривали как альтернативу такому нефтепродукту, как вакуумный газойль (ВГО). Этим обусловлен выбор методов анализа, характеризующих основные физико-химические свойства. Результаты анализов, в сравнении с типичным образцом ВГО представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа ТМ и ВГО

Параметр	Методика анализа	ВГО	ТМ
Интервал кипения, ^{0}C	ASTM D7213	350-550	200-630
Плотность, г/мл (T=100^{0}C)	ASTM D7042	0,8945	0,7948
Кинематическая вязкость, мм^2/с (T=100^{0}C)	ASTM D7042	7,40	2,03
Содержание общего N, ppm	ASTM D5762-08	1081±30	2093±30
Содержание основного N, ppm	UOP 269-140	336±12	462±13
Содержание S, ppm	ASTM D5443	8486±70	1494±30
Содержание ароматических соединений, % масс	ASTM D7419	49,2±0,6	56,4±0,6

Для более детального изучения группового состава ТМ был проведен анализ методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Основными группами, представленными в ТМ, являются олефины и парафины, что закономерно при проведении термолиза типичных пластиков, таких как полиэтилен и полипропилен.

Термолизное масло и ВГО подвергли гидроочистке в условиях, используемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) для подготовки сырья каталитического крекинга. Продукты были охарактеризованы на ряд требований к сырью каталитического крекинга. Из полученных данных следует, что в качестве сырья каталитического крекинга ТМ является возможной альтернативой ВГО. Это открывает возможность для переработки пластиковых отходов в процессах, используемых на действующих НПЗ совместно с традиционным нефтяным сырьём.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022).

Сессия: 29-Пл/1 Пленарные доклады
Рег. № 568 / Пленарный

Математическое моделирование аналитической хроматографии: задачи и решения

Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Зайцева Е.А., Колотилина Н.К., Долгоносов А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, E-mail: amdolgo@mail.ru

На основе анализа результатов оригинальных исследований, проведенных в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН в рамках проекта “Математический хроматограф”, рассматриваются цель и стратегия имитационного моделирования высокоэффективной хроматографии; сопутствующие им задачи теории межмолекулярных взаимодействий; классификации полярных неподвижных фаз по селективности; описания кинетики и динамики сорбционных процессов, выбора состава многокомпонентных подвижных фаз в ВЭЖХ и в ионной хроматографии с использованием метода динамической карты хроматографической системы; разработки знакопеременных градиентных режимов с применением математического эксперимента.

Показано [1], что исходные данные для моделирования хроматографии могут быть сведены к заданию паспортных характеристик хроматографической системы, параметров структуры аналитов и фаз, температурного и концентрационного режима элюирования.

Список литературы:

1. А.М. Долгоносов, А.Г. Прудковский, Е.А. Зайцева, Н.К. Колотилина, А.А. Долгоносов. Математическое моделирование аналитической хроматографии: задачи и решения // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 963-976. DOI: 10.31857/S0044450221110049

Сессия: 29-Пл/2 Пленарные доклады
Рег. № 705 / Пленарный

Тенденции развития аналитической химии и родственных наук: наукометрические оценки

Мильман Б.Л.

ФГБУ Научно-клинический центр токсикологии им. акад. С.Н. Голикова ФМБА России, Санкт-Петербург, bormilman@yandex.ru

Рассмотрены тенденции развития аналитики последнего десятилетия. Данные получены при изучении цитирования и совместного цитирования (социтирования) научных публикаций. В основе каждого такого исследования, которое проводилось пять раз с интервалом в два года - 100 наиболее цитируемых работ предыдущих лет из ведущих журналов по аналитической химии и множество публикаций, содержащих ссылки на указанные статьи. Статистическая обработка этих данных приводила к кластерам часто цитируемых и часто социтируемых публикаций, называемых «передовыми исследованиями» или «фронтами исследований».

Такие фронты указывают на устойчивую тенденцию биологизации, медикализации и миниатюризации химического анализа. В каждом из пяти наших исследований присутствовали фронты, связанные с микрофлюидикой и сенсорами; эти работы направлены прежде всего на создание миниатюрных устройств для медицинской диагностики. Часто встречались фронты, относящиеся к протеомике и метаболомике (четыре и три раза соответственно). Постоянно обнаруживались

самостоятельные области исследования процессов экстракции и сорбции с их различным применением. Менее часто отдельные фронты были связаны с популярными методами анализа – масс-спектрометрией и жидкостной хроматографией; эти методы присутствуют неявно в других областях исследований.

Указаны также некоторые тренды развития химии в целом, установленные по результатам анализа цитирования и социтирования, который проведен институтами Академии наук Китая в сотрудничестве с американской компанией Clarivate Analytics. Передовые исследования 2018 и 2020 гг. относятся к новым материалам, энергетике и органическому синтезу.

Кроме того, в докладе обсуждаются результаты использования нами других наукометрических индикаторов, отличных от показателей цитирования. Так, слежение за ростом массы молекул, измеряемой масс-спектрометрией, и точности измерения молекулярной массы хорошо отражает появление новых вариантов этого метода анализа.

Фундаментальные и прикладные аспекты наноаналитики

Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, E-mail: shtykovsn@mail.ru

Если рассматривать наноаналитику как раздел аналитической химии, то нужно сформулировать и фундаментальные основы, которые лежат в основе использования новых эффектов, их отличие от известных, и как понимание управляющих факторов будет способствовать успехам в становлении этого направления. Эти вопросы охватывают все три области наноаналитики, т.е. относятся к используемым нанотехнологиям, нанообъектам, как инструментам разделения, концентрирования и определения, к анализу самих наноматериалов и их определению в сложных объектах анализа [1]. Так как используемые нанотехнологии должны поставлять наночастицы нужных размеров, формы, структуры, пористости, композиционного состава и с нужным модифицирующим покрытием, то необходимо разработать принципы, позволяющие надежно получать необходимые «инженерные» наноматериалы (ИНМ), владеть способами их очистки и методами характеризации. Это относится и к жидким организованным супрамолекулярным системам. Другая часть нанотехнологий связана с принципами выбора адекватных методов измерения, которые должны позволять получать надежную информацию о нанообъектах. Часто это требует использования междисциплинарных подходов и методов мультимодального анализа. Отдельную область в этом случае составляет метрология наноматериалов, создание валидированных стандартизированных методов измерений, стандартных образцов, доступных для решения задач определения характеристик ИНМ.

Вторая важная область наноаналитики включает понимание природы используемых квантовых эффектов и эффектов локального управления средой в микроокружении реагента и аналита. Необходимо не только понимать природу этих явлений, но и владеть способами управления ими, необходимыми для достижения оптимального аналитического сигнала и способами достижения селективности определений. Проблема состоит в том, что положение аналитического сигнала зависит от многих факторов, например, максимум полосы плазмонного резонанса самих наночастиц серебра может изменяться в диапазоне от 400 до 800 нм.

Третья отдельная область касается также прикладных проблем, связанных с химическим анализом самих ИНМ, оценкой их качества. Все ИНМ в принципе, в отличие от обычных, требуют характеристики не только химического состава, но и физических параметров. В то же время анализ самих ИНМ выглядит сравнительно простым по сравнению с их определением в сложных бытовых, пищевых, медицинских, биологических и природных объектах. В первом случае физические параметры часто хорошо определены и неизменны, но при контакте с матрицами природных, пищевых, биологических объектов все свойства могут существенно измениться, что затруднит их обнаружение, характеристику и определение. В этом случае большое значение приобретает стадии пробоподготовки и концентрирования.

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

Список литературы:

1. *Shtykov S.N. Nanoanalytics: definitions, classification, history and primary advances. In: Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry. Pt. I: Chapter 1. P. 3–52 / Ed. by Sergei Shtykov – De Gruyter. Berlin, Germany, 2018.*

Сессия: 29-У1/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 31 / Устный

Модифицированные углеродные наноматериалы и нанокомпозиты: возможности аналитического применения

Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Хлуднева А.О., Казин В.И., Тюрин Д.А., Громяк И.Н., Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, г. Москва, e-zakharchenko@yandex.ru

Сорбционное концентрирование – один из важных этапов процедуры анализа объектов, характеризующихся сложным макросоставом и низким содержанием определяемых элементов. *Несмотря на высокую чувствительность современных инструментальных методов, таких как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, во многих случаях требуется дополнительная стадия концентрирования.* Сорбционное концентрирование отличается эффективностью, удобством процедуры, а также хорошо сочетается с последующим инструментальным определением.

Углеродные наноструктурные материалы (УНМ) являются одними из наиболее перспективных сорбентов для концентрирования микроколичеств редкоземельных элементов (РЗЭ), благородных металлов. Развитая поверхность, наноструктура, химическая устойчивость, возможность введения различных функциональных групп обеспечивают селективность и полноту выделения элементов. Широкий ассортимент синтезируемых в настоящее время УНМ, разнообразие выпускаемых форм (порошки, суспензии, гели, волокна), возможность обеспечения высокой степени чистоты позволяют рассматривать УНМ в качестве сорбентов при решении различных задач аналитической химии.

Для повышения эффективности УНМ используют различные подходы. Модификация УНМ путем окисления позволяет повысить сорбционную активность за счет увеличения количества функциональных групп. Получение композитов на основе УНМ, в том числе с магнитными наночастицами, обеспечивает улучшенные эксплуатационные свойства сорбентов, способствует более эффективному разделению твердой и жидкой фаз при сорбции. Существенно повысить селективность извлечения позволяет использование твердофазных экстрагентов, в которых УНМ играют роль носителя, на который путем нековалентного закрепления наносят различные комплексообразующие реагенты.

В сообщении будут представлены результаты исследования сорбционных свойств УНМ разных типов: нанотрубок, окисленных графенов, восстановленного оксида графена, мезопористого углерода, а также композитов на их основе (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), модифицированных форм и твердофазных экстрагентов, синтезированных непосредственно в ГЕОХИ РАН. Рассмотрены особенности использования разных типов УНМ при проведении концентрирования, извлечение широкого спектра элементов, включая РЗЭ, трансурановые элементы, благородные металлы при различных условиях, влияние микро- и макрокомпонентов, особенности отделения УНМ от раствора и другие аспекты. Приведены примеры использования УНМ для концентрирования РЗЭ и благородных металлов из растворов разного состава.

Сессия: 29-У1/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 649 / *Доклад не был представлен* Устный

Структурная и функциональная селективности аллотропных форм углерода: достижения и перспективы

Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет, Самара, snyashkin@mail.ru

В работе систематизированы и проанализированы многочисленные экспериментальные данные по хроматографическому удерживанию большой группы органических соединений линейного, разветвлённого, плоского и объёмного строения, на колонках с графитоподобными адсорбентами (графитированная сажа и её аналоги), фуллеренсодержащими фазами, углеродными нанотрубками, активными сажами, углеродными молекулярными ситами, наноалмазами, активными углями и др. Выполнен детальный анализ понятия селективность адсорбентов, которая определяется их чувствительностью к особенностям молекулярного строения сорбатов и их функциональной принадлежности. Показано, что интервал селективности углеродных адсорбентов определяется совокупностью различных факторов – спектром проявляемых межмолекулярных взаимодействий, геометрическим строением, фрактальностью, а также рядом физико-химических параметров. Анализ большого массива сорбционных данных на различных сорбентах позволяет говорить о *структурной*, *функциональной*, *размерной* и др. видах селективности.

Дано дальнейшее развитие ранее предложенного нами классификационного подхода, основанного на понятии о nD-размерной структурной селективности сорбентов. Наряду с представлениями о соответственно двумерном (2D) и трехмерном (3D) характере адсорбционных и абсорбционных явлений, в случае углеродных нанотрубок малого диаметра целесообразно говорить об их 1D-адсорбционной селективности. Очевидно, что, как и в случае классификации по типу реализуемых межмолекулярных взаимодействий (в частности, по А.В. Киселеву), селективность сорбента должна оцениваться по конкретным тест-соединениям. Одним из критериев выбора таких молекул-селекторов может быть принцип структурного подобия в пространственном строении сорбата и поля сил сорбента. Так, в случае твердофазной сорбции оказывается справедливым правило - *геометрически подобное хорошо адсорбируется на геометрически подобном*, которое хорошо согласуется с известными экспериментальными фактами: наибольшее сродство к поверхности плоского адсорбента (2D-селективность) будут иметь плоские или линейные молекулы, в случае же шероховатых или объёмных сорбентов (пористые тела, макроциклические комплексообразователи и др.), напротив, большим сродством к поверхности будут характеризоваться объёмные молекулы, геометрические размеры которых близки к размеру полости или поверхностного фрактала в сорбенте.

Подробно рассмотрены многочисленные примеры проявления специфических межмолекулярных взаимодействий с углеродными адсорбентами. Наряду с *эффектом полярного удерживания на графите*, наблюдаемом при адсорбции сильнополярных адсорбатов как из газовой, так и из жидкой фазы, обсуждается электронодефицитный характер поверхности молекулярных кристаллов C_{60}, обуславливающий их функциональную селективность к адсорбатам *нуклеофильной природы и анионам*. Напротив, внутренняя поверхность углеродных нанотрубок оказывается чувствительной к *электрофильным адсорбатам* и *катионам*, что может быть использовано для их селективного разделения и концентрирования. Рассмотрены пути направленного увеличения селективности сорбентов путем создания смешанных сорбентов с разным типом селективности.

Сессия: 29-У1/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 69 / Устный

Применение магнитных углеродных нанокомпозитов при формировании распознающего слоя пьезоэлектрического аффинного сенсора для определения антибиотиков

Бизина Е.В., Ефросинина А.В., Ролдугина А.С., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.
Липецкий государственный технический университет, Липецк,
katarina.bizina1821@mail.ru

Важнейшей задачей при разработке пьезоэлектрических гравиметрических сенсоров является формирование устойчивого распознающего слоя с высокой концентрацией доступных «сайтов» распознавания.

Разработаны пьезоэлектрические аффинные сенсоры для определения антибиотиков на основе магнитных углеродных нанокомпозитов (МУНК), включающих магнитные наночастицы Fe_3O_4 (МНЧ) и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), присутствие которых в составе МУНК способствует не только увеличению активной поверхности электрода сенсора и повышению чувствительности определения антибиотиков, но и упрощает процедуру получения рецепторного слоя под действием внешних магнитных сил. В качестве сенсоров применяли пьезокварцевые резонаторы АТ-среза с собственной частотой колебаний 10 МГц (ЭТНА, Россия).

Методом сканирующей электронной микроскопии (TESCAN VEGA3 SBH, Tescan, Чехия) установлены размеры магнитных наночастиц, синтезированных различными способами, в том числе с оболочкой из диоксида кремния. Показано влияние размера и концентрации магнитных частиц на поверхности углеродных нанотрубок на аналитические характеристики сенсора для определения ципрофлоксацина и пенициллина G. Выявлено, что уменьшение диаметра магнитных наночастиц приводит к увеличению монодисперсности фракции (Ø = 22 ± 2 нм) и формированию более однородного поверхностного слоя, расширению линейного диапазона определяемых содержаний компонентов. В тоже время, соотношение УНТ: МНЧ в композите, равное 3:1, обеспечивает получение устойчивого слоя, сохраняющего постоянную массу при многократном использовании. Разработан способ перевода МУНК в коллоидную систему с помощью водного раствора Triton X-100 и ультразвуковой обработки.

Для определения ципрофлоксацина и пенициллина G в конкурентном формате иммуноанализа на поверхности магнитных углеродных нанотрубок после предварительной активации карбоксильных групп раствором EDAC и NHS проводили иммобилизацию белковых конъюгатов аналитов или для определения макролидов - микрочастиц полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). Исследованы условия синтеза методом «ядро-оболочка» ПМО азитромицина и эритромицина (SiO_2@ПМО) на основе легких сферических ядер SiO_2 и тонкого полимерного слоя с высокой концентрацией доступных молекулярных отпечатков, что ускоряет повторное связывание шаблона с ПМО.

С помощью коэффициента перекрестного реагирования оценена селективность определения антибиотиков. Показано, что определению аналитов могут мешать соединения родственного строения в избытке присутствующие в пробе. Установлены диапазоны определяемых содержаний и предел обнаружения антибиотиков. Для ципрофлоксацина и пенициллина G диапазоны определяемых содержаний и пределы обнаружения равны 6 – 400 и 3 нг/мл; 3 – 400 и 1 нг/мл соответственно. Сенсоры апробированы для определения антибиотиков в молоке и мясе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Липецкой области в рамках научного проекта № 20-43-480001.

Сессия: 29-У1/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 318 / Устный

Сбор, обработка и визуализация аналитических сигналов, генерируемых наночастицами, методом магнитно-секторной масс-спектрометрии с ИСП

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

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия E-mail: grebneva@geokhi.ru

Расширение областей использования наноматериалов является толчком к появлению инновационных аналитических подходов, необходимых для мониторинга наночастиц (НЧ) и включающих получение информации о составе, размере, распределении по размеру и концентрации количества НЧ.

В НЧ количество элемента находится на ультраследовом уровне (ниже 10^{-12} г). Из современных спектральных методов анализа такой низкий уровень определяемых содержаний может обеспечить только масс-спектрометрия. Для определения и описания наночастиц используется МС-ИСП в режиме "единичная частица" = "single particale" (ЕЧ-МС-ИСП). Режим ЕЧ-МС-ИСП широко апробирован на квадрупольных масс-спектрометрах и адаптирован к этому виду анализа. Однако высокая чувствительность и селективность магнитно-секторной МС-ИСП открывает для ЕЧ-МС-ИСП дополнительные перспективы.

НЧ золота и магнетита, синтезированные в условиях микроволнового нагрева и охарактеризованные СФМ, ДРС и СЭМ методами, анализировали на спектрометре ELEMENT XR (Finnigan MAT., Германия).

Поскольку аналитические сигналы (события), генерируемые НЧ, имеют чрезвычайно короткую продолжительность (примерно 0.5 мсек), важно выделить и обработать полученные сигналы, учитывая специфику анализатора, технические и программные возможности масс-спектрометра. Путем варьирования ряда параметров, связанных с системой подачи пробы, временем накопления сигнала, количеством измерений, нами выбраны оптимальные условия сбора информации. Обработка аналитической информации (более 5000 событий) и визуализация событий, связанных с распределением ионной формы аналита и его НЧ, выполнена на базе Excel.

На основании экспериментальных данных рассчитано среднее значение предела определения размера НЧ золота в выбранных условиях, которое составило 3 нм, что почти на порядок ниже предела определения методом ЕЧ-МС-ИСП с квадруполем. Измерения НЧ магнетита проводили на изотопе ^{56}Fe в режиме среднего разрешения (определение железа на этой массе принципиально невозможно на квадрупольном МС-ИСП из-за прямого наложения оксида аргона).

Для синтезированных НЧ золота и магнетита рассчитаны пределы определения размера НЧ, средняя масса элемента в НЧ, концентрации количества НЧ в мл коллоидного раствора.

Предложенная платформа, включающая сбор, обработку и визуализацию результатов определения НЧ, будет использована для изучения поведения НЧ в углеродсодержащих средах, моделирующих состав биологических объектов.

Получение и применение в иммуноанализе люминесцентных полупроводниковых квантовых точек

Горячева И.Ю., Кокорина А.А., Мордовина Е.А., Цюпка Д.В., Дрозд Д.Д., Пономарева Т.С., Горячева О.А.

Саратовский государственный университет, Саратов, goryachevaiy@mail.ru

Люминесцентные метки в последние два десятилетия вызывают повышенный интерес из-за широких возможностей повышения чувствительности анализа по сравнению с цветными метками. Репортерные системы с люминесцентным детектированием в настоящее время широко используются в исследованиях и клинической диагностике, поскольку обеспечивают высокую чувствительность и возможность одновременного использования нескольких меток с разными спектральными характеристиками (мультиплексирование). В ряде случаев чувствительность люминесцентных меток сравнима с чувствительностью ферментных меток, но методика анализа намного проще.

Люминесцентные полупроводниковые квантовые точки (КТ) это достаточно новый тип люминесцентных меток, используемых для визуального и инструментального определения различных аналитов с помощью разнообразных вариантов анализа. Высокий квантовый выход, фотостабильность, узкие спектры испускания, широкий спектр возбуждения данных частиц, делают их идеальными метками для анализа, позволяя разрабатывать методики одновременного определения нескольких веществ и добиваться низкого предела обнаружения. Широкое внедрение КТ в аналитическую практику ограничено многостадийностью и трудоемкость некоторых подходов к получению КТ и реагентов на их основе, склонностью к неспецифическим взаимодействиям, вероятностью перепоглощения света при неправильном подборе концентрации КТ. В докладе рассмотрены основные подходы к получению, модификации и использованию люминесцентных КТ в анализе. Рассматриваются как подходы к повышению чувствительности и мультиплексности анализа, так и инструменты регулирования селективности – не основе как свойств самих КТ, так и дополнительно используемых рецепторов.

Рассмотрены различные подходы к использованию сигнала люминесценции – по интенсивности сигнала и по его снижению (тушению) в результате переноса энергии. Применение данных подходов продемонстрировано в гомогенных и гетерогенных форматах иммуноанализа.

Формат планшета для микротитрования идеально подходит для рутинного лабораторного анализа нескольких образцов. Этот формат обеспечивает высокую вариабельность иммунореагентов и условий оптимизации, а также меток и ридеров. Альтернативные форматы обычно уступают в возможности одновременного анализа нескольких образцов, но выигрывают в скорости и минимизации ручных шагов. Резонансный перенос энергии Фёрстера (FRET) — очень перспективный аналитический подход, основанный на безызлучательной передаче энергии от донора в возбужденном состоянии к невозбужденному акцептору.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00195).

Сессия: 29-У2/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 87 / Устный

Особенности применения наночастиц серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии

Апяри В.В.[1], Фурлетов А.А.[1], Горбунова М.В.[1], Дмитриенко С.Г.[1], Золотов Ю.А.[1,2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: apyari@mail.ru

Наночастицы серебра (НЧ) привлекают внимание исследователей своими уникальными свойствами и относительной простотой получения, благодаря чему эти нанообъекты находят широкое применение в различных областях химии. Оптические свойства НЧ обусловлены локализованным поверхностным плазмонным резонансом, на чем основано их применение в спектрофотометрии и других методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Высокая чувствительность методов, основанных на применении НЧ, достигаемая, в частности, за счет нетривиальных способов генерации аналитического сигнала, делают НЧ перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам.

В докладе обобщены результаты цикла исследований, посвященных применению НЧ в спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения и цветометрии.

Рассмотрены основные процессы с участием НЧ, приводящие к спектральным изменениям: формирование НЧ и их поверхностного слоя, изменение морфологии, агрегация, окисление. Предложены вероятные механизмы взаимодействия с веществами различных классов. Приведены примеры использования НЧ в качестве аналитического реагента или аналитической формы при определении органических веществ (тиосоединений, катехоламинов, флавоноидов, пероксидов), а также некоторых неорганических соединений. Выявлено влияние структурных особенностей аналитов на их взаимодействие с НЧ и аналитические характеристики определения методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Помимо использования коллоидных растворов НЧ, описаны особенности применения нанокомпозитов НЧ с пенополиуретаном в качестве твердофазных аналитических реагентов для спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Обсуждены возможности НЧ, иммобилизованных на поверхности бумаги, при определении веществ в варианте бумажных микрофлюидных аналитических систем. Проведено сопоставление достоинств и недостатков указанных вариантов.

Охарактеризованы пути повышения чувствительности и управления селективностью анализа с применением НЧ и их нанокомпозитов. Представлены особенности выбора аналитического сигнала при определении веществ с помощью НЧ. Показаны возможности мини-спектрофотометра – калибратора мониторов в качестве недорогой и портативной альтернативы спектрометру диффузного отражения для измерения спектральных характеристик композитов НЧ в видимой области. Даны примеры способов химического анализа, пригодных как для количественного, так и для полуколичественного определения веществ в различных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10001). Отдельные исследования выполнены в рамках Программы развития Московского государственного университета. Авторы выражают благодарность к.х.н. Гаршеву А.В. и Волкову П.А. за выполнение электронно-микроскопических исследований.

Сессия: 29-У2/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 208 / Устный

Применение углеродных квантовых точек для определения аминогликозидных антибиотиков методом ПФИА

Фарафонова О.В., Ларина М.Ю., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, ov.farafonova@yandex.ru

В иммунохимических методах анализа для контроля за протеканием реакций применяют различные флуоресцентные метки. Невысокая стабильность применяемых флуоресцентных органических красителей в качестве меток снижает воспроизводимость результатов анализа, поэтому всё большее внимание исследователей направлено на поиск новых меток, лишенных таких недостатков, в том числе на основе наночастиц. Наиболее активно в этом направлении исследуются наночастицы с размерами до 10 нм, так называемые квантовые точки, на основе халькогенидов металлов. Углеродные квантовые точки (УКТ) обладают не только уникальными оптическими свойствами, но и высокой гидрофильностью, низкой токсичностью, а также могут быть получены простыми способами. К настоящему времени УКТ уже положительно зарекомендовали себя как эффективные флуоресцентные метки в иммунохроматографии, микрофлюидном и твердофазном флуоресцентном иммуноанализах, однако в поляризационном флуоресцентном иммуноанализе (ПФИА) они ранее не применялись.

Изучены условия получения углеродных квантовых точек с зеленой флуоресценцией путем ультразвуковой обработки многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в смеси HNO_3 и H_2SO_4 (УКТ-1) и микроволнового разложения 9,10-динитроантрацена в этаноле (УКТ-2).

Методом атомно-силовой микроскопии оценены размеры УКТ (УКТ-1 2.7 ± 0.2 нм; УКТ-2 4.1 ± 0.5 нм), а методами спектрофотометрии и флуоресценции их оптические свойства. Установлено, что синтезированные УКТ флуоресцируют в области λ_{em} – 525–550 нм, что позволяет использовать их для проведения анализа на анализаторе-TDx («Abbott Diagnostics»). Методом ИК спектроскопии установлены активные функциональные группы на поверхности УКТ, которые могут участвовать в синтезе трейсеров. Показано, что на поверхности УКТ-1 присутствуют карбоксильные группы, а в спектре УКТ-2 обнаружены валентные колебания связей O-H/N-H и карбоксильных групп, а также линии поглощения связей C=N и C-N/C-O, подтверждающие присутствие атомов азота в структуре УКТ-2. Трейсеры с меткой на основе УКТ-1 были синтезированы карбодиимидным методом, путём сопряжения аминогруппы аминогликозидного антибиотика с карбоксильной группой УКТ, а синтез трейсеров с меткой на основе УКТ-2 происходил за счет образовании амидной связи -CONH- с молекулой аминогликозида, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Разработаны методики определения гентамицина, стрептомицина и амикацина методом ПФИА на TDx-анализаторе («Abbott Diagnostics», США), приведены метрологические характеристики определения аминогликозидных антибиотиков. Предел обнаружения составляет (нг/мл) 20; 10 и 3; а диапазон определяемых содержаний (мкг/мл) 0.05–3.00; 0.02–6.00 и 0.01–3.00 для гентамицина, стрептомицина и амикацина соответственно. Методики апробированы для определения гентамицина, стрептомицина и амикацина в молочных продуктах. Правильность, разработанных методик ПФИА для определения гентамицина, стрептомицина и амикацина в образцах молочной продукции оценена методом «введено-найдено»

Иммунохроматографическая диагностика различных заболеваний с использованием халькогенидных квантовых точек в качестве меток

Новикова С.А., Волобуева М.Ю., Грибова Е.Д., Сидоров Е.А., Гладышев П.П.

Государственный университет «Дубна», Дубна, sagila@uni-dubna.ru

Диагностика является важным процессом раннего выявления и идентификации специфических патогенов заболеваний и других этиологий с целью быстрого внедрения целенаправленного метода лечения, что значительно снижает вероятность дальнейшего развития заболеваний. Для многих передовых диагностических технологий (метод полимерной цепной реакции (ПЦР) или иммуноферментный анализ (ИФА)) часто требуются дорогостоящие инструменты, многоэтапная и длительная обработка результатов анализа, а также хорошо обученный персонал. Поэтому для реализации плана немедленного лечения важна быстрая и эффективная диагностика, которая обеспечивается иммунохроматографическим методом анализа (ИХА). ИХА тест система хорошо зарекомендовала себя как инструмент для диагностики, скрининга и мониторинга заболеваний в медицине и здравоохранении, в частности, вне централизованных лабораториях у постели больного (point-of-care, POC).

Принцип иммунохроматографического анализа основан на высокоспецифичном взаимодействии антитело-антиген [1]. Изначально проводят маркировку антитела, т.е. конъюгируют антитело с определенной меткой. Затем конъюгаты антител с метками наносят на мембрану для конъюгата. При нанесении аналитической пробы на мембрану для образца за счет капиллярных сил начинается движение жидкости. На мембране для конъюгатов аналит связывается с меченым антителом и далее движется к впитывающей мембране через аналитическую зону, на которой заранее в тестовой и контрольной зонах иммобилизованы биореагенты. Сигнал с тестовой линии сообщает о результате анализа, а сигнал с контрольной линии – о работоспособности тест-системы.

В работе в качестве меток использовались халькогенидные квантовые точки (КТ), которые конъюгировали с антителами в мягких условиях карбодиимидным методом с образованием ковалентной связи. Были установлены параметры процесса конъюгации, при которых достигается наиболее оптимальная ориентация антител на поверхности КТ. На основании теоретического и экспериментального анализа предложены полимеры для модификации поверхности КТ и оптимизированы условия процесса конъюгации. С помощью спектральных методов анализа были исследованы оптические свойства КТ и полученных конъюгатов КТ с белками. Показано, что ковалентная иммобилизация антител на КТ приводит к уменьшению интенсивности спектра поглощения и флуоресценции. Построена зависимость ξ-потенциала от pH для КТ и их конъюгатов. В случае конъюгатов КТ наблюдалось смещение изоэлектрической точки, что свидетельствовало об образовании конъюгатов КТ с антителами.

Список литературы:

1. *1. Sohrabi H., Majidi M.R., Fakhraei M., Jahanban-Esfahlan A., Hejazi M., Oroojalian F., Baradaran B., Tohidast M., Guardia M. de la, Mokhtarzadeh A. Lateral flow assays (LFA) for detection of pathogenic bacteria: A small point-of-care platform for diagnosis of human infectious diseases//Talanta, 2022, Vol. 243, P. 123330.*

Сессия: 29-У2/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 580 / Устный

Катодные нанофосфоры

Ягов В.В.

ГЕОХИ РАН, Москва, vladvy65@yandex.ru

Электрохимическое возбуждение собственной люминесценции тяжелых металлов на алюминиевом катоде возникает вследствие туннелирования электронов через поверхностный оксид на хемосорбированные ионы. Аквакомплексы и гидроксокомплексы неорганических катионов обычно не люминесцируют; для возбуждения свечения необходимо удалить воду и гидроксил из координационной сферы металла. Этого можно добиться включением иона тяжелого металла в солевую пленку, образующуюся при катодном подщелачивании смеси соли многовалентного металла и слабой кислоты. Например, под действием катодного импульса с плотностью тока 1 А/см^2 в растворе, содержащем доли мМ Mn^{2+} в 0.2 М $Ca(NO_3)_2$ + 0.2 М H_3PO_4, на поверхности алюминия за время порядка 0.1 с формируется нанослой фосфора $Ca_3(PO_4)_2$*Mn, сходного с люминофором в лампах дневного света. Катионными компонентами катодных нанофосфоров (КНФ) могу быть нитраты Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y и La, анионными компонентами - H_3BO_3, HF, H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$. Список активаторов включает ионы Pb^{2+}, Cu^+, Ag^+, ZrO_2^{2+}, Tl^+, Ce^{3+} и Tb^{3+}, люминесцирующие в присутствии H_2O_2, и ионы Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ga^+, In^+, Ge^{2+} и Sn^{2+}, способные к люминесценции в отсутствие пероксида. Эффект КНФ обнаружен более чем в 120 системах активатор - катионный компонент – анионный компонент. Основным признаком КНФ являются многократное повышение интенсивности свечения при одновременном присутствии катионного и анионного компонентов основы. Отметим, что для галлия, германия, циркония и кадмия КНФ является единственным способом электрохимического возбуждения сколько-нибудь интенсивной люминесценции. Активаторы избирательны по отношению к компонентам основы, причем не только к аниону, формирующему ближайшее окружение, но и к катиону. Например, кальцийборатные КНФ индия и кадмия отличаются ярким свечением, тогда как остальные 11 активаторов в этой основе не люминесцируют вовсе. В пирофосфатах Sr, Al, Y и La ион Sn^{2+} излучает в оранжево-красном диапазоне, а в пирофосфате магния наблюдается интенсивное синее свечение олова.

Отметим, что образование пленки малорастворимой редокс-инертной соли не является достаточным условием для возбуждения свечения. Туннельно-прозрачный оксид остается критически важным для катодного возбуждения люминесценции на алюминии; солевые пленки его не заменяют, а дополняют. Сильный ток позволяет преобразовывать химический состав приповерхностного слоя, кардинально изменяя окружение активатора в течение одиночного катодного импульса. Этот процесс отражается на осциллограммах интенсивности света: для КНФ характерно замедленное разгорание люминесценции. Типичная задержка составляет десятки мс – сначала строится «домик» для активатора, потом «включается свет». Удивительной особенностью КНФ оказалась возможность обратимо реализовывать эффект в проточной системе, полностью удаляя вещество пленки потоком носителя (обычно это 80 мМ HNO_3). Несколько утрируя, можно сказать, что в КНФ в объединены такие, казалось бы, несовместимые методы как люминесценция кристаллофосфоров и проточно-инжекционный анализ. Приведенные в докладе 90 фотографий КНФ различного состава посвящены славному юбилею академика Ю.А.Золотова.

Сессия: 29-У3/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 531 / Устный

Применение высокомолекулярных соединений как распознающих реагентов в поляризационно флуоресцентном анализе для определения белков, ферментов и антител

Мухаметова Л.И.[1], Еремин С.А.[1], Тиллиб С.В.[2], Иванова Т.И. [2], Горяйнова О.С. [2], Кост О.А.[1], Крюкова О.В.[1]

[1]*Химический факультет, Московский государственный университет, liliya106@mail.ru*
[2]*Институт биологии гена РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 34/5.*

Поляризация флуоресценции (FP) является привлекательным методом исследования белок/белковых взаимодействий, вычисление кинетических параметров их связывания, определения белков и активности ферментов. FP анализ не требует сложных операций: разделение связанных и свободных форм белков, длительной пробоподготовки образцов и трудоемкого анализа. Кроме того, FP успешно используется в иммунодиагностике. Применение в качестве распознающих реагентов флуоресцентно меченных высокомолекулярных соединений вызывает ряд трудностей, например, изменение сигнала FP может быть небольшим, поскольку разница в гидродинамическом радиусе между свободной и связанной формами может быть невелика.

Применение в качестве распознающих реагентов флуоресцентно меченых однодоменных антител верблюда («нанотел») позволяет определять большие молекулы, в частности лактоферрин человека (hLF, 80 кДа) FP методом. В данной работе использованы нанотела anti-hLf5 и anti-hLf16 (Mr 20 кДа) на разные эпитопы hLF и охарактеризованы их конъюгаты с флуоресцеин изотиоцианнатом (FITC). Изучено связывание FITC-anti-hLf5 и FITC-anti-hLf16 с hLF и показано, что изменение сигнала FP было небольшим, однако стабильным и воспроизводимым. Изучена аффинность антител к hLF методом FP и определены константы диссоциации. Получена зависимость поляризации флуоресценции от концентрации hLF для неконкурентного FP анализа с антителами FITC-anti-hLf5 и определены аналитические характеристики метода: предел обнаружения 2.1±0.2 мкг/мл и линейный диапазон для определения концентраций 3-10 мкг/мл. Разработан протокол FP анализа hLF в молоке. Изучение возможности взаимодействий белок/белок методом FP показано на примере комплексообразования FITC-меченного лизоцима (14 кДа) с ангиотензин-превращающим ферментом (ACE, 180 кДа), и впервые продемонстрирована возможность образования комплекса ACE с лизоцимом прямым методом и определены кинетические параметры их связывания. Использование в качестве распознающего реагента липополисахарида (LPS, Mr 22 кДа) меченного FITC позволяет успешно выявлять специфические антитела методом FP к бруцеллам, которые вызывают бруцеллез опасное для животных и человека заболевание. FITC-LPS при взаимодействии со специфическими антителами образует иммунные комплексы, молекулярная масса которых значительно выше самого LPS, что обеспечивает возможность регистрировать наличие антител в исследуемом образце сыворотки или цельной крови по FP.

Таким образом, показано, что изменение сигнала FP при связывании FITC-меченных высокомолекулярных соединений с Mr ~ 14-22 кДа с белками и ферментами не большое, однако данное изменение стабильно и воспроизводимо. FITC-меченные высокомолекулярные соединения могут быть использованы в FP анализе для количественного обнаружения ферментов и белков, изучения активности ферментов и проведение быстрого скрининга их ингибиторов, а также для изучения и характеристики белок/белковых взаимодействий и в диагностике различных заболеваний.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-14-00305).

Сессия: 29-У3/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 58 / Устный

Оптическая сенсорная платформа на основе карбоцианиновых красителей для дискриминации объектов близкого состава

Скоробогатов Е.В., Шик А.В., Степанова И.А., Байтлер М.О., Близнюк У.А.,[#] Дорошенко И.А., Подругина Т.А., Беклемишев М.К.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, [#]физический факультет, Москва, Россия,
E-mail: beklem@inbox.ru

Методы «отпечатков пальцев» применимы для решения ряда задач: выявления фальсификата, установления источника продукта, определения производителя и других, требующих сравнивать объекты сходного матричного состава. Благодаря своей простоте и доступности наибольшую популярность получили методы спектрофотометрии и флуориметрии. Оптические методы «отпечатков пальцев» традиционно опираются на спектры поглощения или собственной флуоресценции объекта. Расширить возможности флуориметрического метода позволяет добавка флуорофоров к объекту, однако и в этом случае лишь немногие компоненты объекта способны давать сигнал. Актуально дальнейшее расширение круга веществ, прежде всего органических соединений, способных давать отклик системы.

Для решения этой задачи мы предложили использовать способность многих соединений влиять на скорость окислительно-восстановительных реакций. В качестве индикаторной редокс-реакции предложено использовать окисление карбоцианиновых красителей пероксидом водорода, катализируемое ионами Cu(2+) и Pd(2+). При окислении снижается интенсивность как поглощения, так и БИК-флуоресценции. Если аналит связывается с катализитором, изменяя его каталитическую активность, или непосредственно влияет на скорость редокс-реакции, то светопоглощение и/или флуоресценция красителя изменяются. Второй принцип, заложенный в основу сенсорной платформы, – агрегативный: краситель встраивается в гидрофобные домены агрегата аналита с противоположно заряженным ПАВ, и его квантовый выход возрастает.

Описанные принципы реализованы на примере дискриминации индивидуальных соединений – 8 сульфаниламидов, а также 9 соединений – цефалоспоринов (цефтриаксон, цефазолин, цефтазидим, цефотаксим), пенициллинов (бензилпенициллин, ампициллин) и фенотиазинов (прометазин, промазин, хлорпромазин). Взаимодействие объекта с компонентами индикаторной реакции проводят в 96-луночном планшете, а оптический сигнал регистрируют фотографическим методом.

Разработана также методика определения дозы облучения, полученной клубнями картофеля при их радиационной обработке электронами или рентгеновскими лучами. Регистрация оптического сигнала во времени в видимом и БИК-диапазоне с последующей обработкой результатов методом дискриминантного анализа позволяет отличить необлученные клубни от клубней, облученных дозой 10 или 100 Грей, а также оценить дозу с точностью до порядка (10, 100, 1000, 10000 Грей).

Таким образом, использование каталитических индикаторных реакций окисления карбоцианиновых красителей и реакций агрегации на их основе расширяет возможности оптических методов «отпечатков пальцев», позволяя различать индивидуальные соединения близкой природы и решать сложные задачи дискриминации объектов. Индикаторные реакции могут быть легко модифицированы путем замены красителя, окислителя или катализатора, что создает предпосылки для дальнейшего расширения круга аналитов и разработки эффективных методик.

Сессия: 29-У3/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 633 / Устный

Влияние различных типов анестетиков на эффективность работы митохондриального комплекса

Федоров Антон Сергеевич[1,2]

[1]*Университет Гёте, Франкфурт на Майне, Германия*
[2]*Российский Университет Дружбы Народов (РУДН), Москва, ant.fed.w@yandex.ru*

Анестезирующие средства широко используются в современном мире. Однако общая анестезия остается сложной процедурой, которая по-прежнему является важной темой для исследований. Механизм действия различных соединений, используемых для анестезии, в основном неспецифичен. Исследования показывают, что анестетики обладают сложным механизмом действия. Существует множество публикаций, описывающих как нейротоксические, так и нейропротекторные свойства анестетиков[1,2]. Представленная работа является частью более объёмного исследования влияния анестетиков на энергетический метаболизм в клетках головного мозга.

В рамках проведённой работы исследовалось влияние анестетиков на работу митохондрий в концентрациях, близких к средней эффективной концентрации (EC_{50}) для общей анестезии человека. В качестве летучих анестетиков были применены изофлуран, галотан и севофлуран. В группу нелетучих анестетиков вошли пентобарбитал, пропофол и кетамин. В качестве *ex vivo in vitro* модели использовали суспензию митохондрий, выделенных из полушарий головного мозга не модифицированной лабораторной мыши *CD-1*.

Одним из этапов исследования было изучение влияния анестетиков на способность митохондрий синтезировать АТФ. Исследование проводилось методом люминесцентного анализа с применением набора реагентов для ферментативного определения количества АТФ. Было проведено сравнение двух разных люминометров и валидация методики. Уточнены линейный диапазон и время инкубирования. Диапазон линейности составил 10-10000 нМ, предел определения 10 нМ, относительное среднеквадратичное отклонение (*Sr*) 4.23 %.

Так же в рамках работы были решены многие вопросы, связанные с инкубированием митохондрий в присутствии высоколетучих анестетиков, обладающих низкой смешиваемостью с водой, и другие методологические проблемы.

Большинство рассмотренных анестетиков значимо ингибировали образование АТФ в суспензии митохондрий. Добавление кетамина не показало значимого снижения аналитического сигнала, что означало бы снижение скорости синтеза АТФ. Однако другие методы, применённые для анализа активности отдельных белков респираторной цепи митохондрий выявили ингибирующее действие кетамина. В работе показана важность всесторонней проработки методики, на примере потенциального влияния анестетиков на ферментативную люминесцентную реакцию определения АТФ. Данный аспект был учтён при интерпретации результатов.

Список литературы:

1. *Walters, Jennifer L.; Paule, Merle G. (2017): Review of preclinical studies on pediatric general anesthesia-induced developmental neurotoxicity. In Neurotoxicology and teratology 60, pp. 2–23. DOI: 10.1016/j.ntt.2016.11.005.*
2. *Suzuki, Mototaka; Larkum, Matthew E. (2020): General Anesthesia Decouples Cortical Pyramidal Neurons. In Cell 180 (4), 666-676.e13. DOI: 10.1016/j.cell.2020.01.024*

Сессия: 29-У3/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 306 / Устный

Возможности калибратора мониторов i1Pro2 для определения люминесцирующих соединений

Горбунова М.В.[1], Сафронова А.С.[1], Васильева А.А.[1], Терентьев Т.А.[1], Апяри В.В.[1], Дмитриенко С.Г.[1], Золотов Ю.А.[1,2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: masha13_1992@mail.ru

Среди задач современной аналитической химии можно выделить миниатюризацию аналитических систем и снижение себестоимости анализа. В ряде случаев решение этих задач возможно при использовании бытовых цветорегистрирующих устройств (фотоаппаратов, сканеров, калибраторов мониторов). Калибраторы мониторов уже хорошо зарекомендовали себя как своеобразные спектрометры диффузного отражения. Отдельный интерес представляет изучение возможности их использования для люминесцентных измерений, т.е. в качестве дешевой и портативной альтернативы спектрофлуориметрам. Такая возможность существует, поскольку спектр испускания источников излучения, которыми оснащены многие калибраторы мониторов, часто захватывает ближнюю УФ область (< 400 нм), что достаточно для возбуждения люминесценции некоторых веществ.

Цель данной работы – изучение возможности использования калибратора мониторов i1Pro2 для люминесцентного анализа.

На примере родамина 3В, флуоресцеина и хинина показано, что нормированные спектры люминесценции, зарегистрированные с помощью спектрофлуориметра и калибратора, совпадают по форме. Проведён выбор кюветы для измерений – хорошие аналитические характеристики достигаются при использовании чёрных микропробирок типа “Eppendorf” и тигля для микроанализа, покрытого изнутри чёрной матовой краской. В случае определения родамина 3В и флуоресцеина с помощью калибратора мониторов и флуориметра в режиме без усиления сигнала достигаются сопоставимые пределы обнаружения (0.04 мкМ для родамина 3В при использовании калибратора и 0.06 мкМ при использовании флуориметра). Предложен способ люминесцентного и экстракционно-люминесцентного определения сульфаниламидных препаратов (сульфаниламид, сульфаметазин) после получения их люминесцирующего производного с флуорескамином. Экстракция ионных ассоциатов продукта этой реакции с додецилсульфатом натрия в амилацетат позволяет повысить чувствительность определения: предел обнаружения снижается с 0.9 до 0.5 мкМ в случае сульфаниламида и с 0.8 до 0.3 мкМ в случае сульфаметазина. Если органический растворитель имеет меньшую плотность, чем вода, то возможно определение сульфаниламидов в экстракте без предварительного разделения фаз, что недостижимо в случае традиционного флуориметра: взаимодействие и экстракцию проводят в чёрной узкой пробирке, перед измерением в пробирку помещают чёрный пластиковый диск, который самопроизвольно располагается на границе раздела фаз, уменьшая отражение первичного излучения от границы раздела. Это существенно упрощает анализ и повышает его экспрессность.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту Президента РФ МД-1448.2021.1.3.

Сессия: 29-У3/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 139 / Устный

Новые подходы к повышению чувствительности методов анализа микроРНК, основанных на реакции каталитической сборки шпилек

Бодулев О. Л., Чжао Ш., Сахаров И.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия mail: bodulevoleg@mail.ru

Разработка методов определения нуклеиновых кислот является важной задачей современных биологии и медицины. Для повышения чувствительности методов определения нуклеиновых кислот применяются методы амплификации. Среди амплификационных методов реакция каталитической сборки шпилек (КСШ) все больше привлекает исследователей высокой эффективностью без применения каких-либо ферментов [1]. В методе КСШ применяются две комплементарные друг другу шпильки, взаимодействие между которыми кинетически затруднено. Аналит является катализатором взаимодействия данных шпилек, и присутствие одной молекулы аналита инициирует образование множества дуплексов шпилек. Согласно теории КСШ шпильки не должны взаимодействовать в отсутствие аналита, однако на практике все же наблюдается данное взаимодействие, повышающее фоновое значение и понижающее чувствительность методов определения с применением КСШ [2]. В данной работе предложен оригинальный неструктурный подход к понижению фонового взаимодействия шпилек, приводящий к повышению чувствительности определения.

С использованием разрабатываемого планшетного хемилюминесцентного метода определения онкомаркёра микроРНК-141, основанного на методе КСШ, проведено исследование влияния солевого состава (NaCl и $MgCl_2$) и концентрации шпилек на стадии их формирования на фоновое значение и чувствительность анализа. Показано, что при переходе к условиям формирования шпилек, обеспечивающим наименьшее фоновое значение, наблюдается повышение чувствительности определения микроРНК.

Работа выполнена в рамках российско-китайского проекта, финансируемого РФФИ/Государственным фондом естественных наук Китая (21-54-53007/2201101378).

Список литературы:

1. Liu, J., Zhang, Y., Xie, H., Zhao, L., Zheng, L., & Ye, H.. Applications of catalytic hairpin assembly reaction in biosensing //Small. 2019, 15, № 42, p. 1902989.

2. Li B., Ellington A. D., Chen X. Rational, modular adaptation of enzyme-free DNA circuits to multiple detection methods //Nucleic acids research. 2011, 39, № 16, p. e110

Сессия: 29-У3/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 155 / Устный

Хемилюминесцентный метод количественного определения микроРНК-141 в клетках человека с применением гетерогенного и гомогенного изотермического амплификационного метода с полимеризацией и замещением (АМПЗ)

Соловьев А.М., Галкин И.И., Плетюшкина О.Ю., *Чжао Ш.*, Сахаров И.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия E-mail: asol0850@gmail.com

Разработаны гетерогенный и гомогенно-гетерогенный методы количественного определения hsa-miR-141-3p (миРНК-141). Оба планшетных метода были основаны на применении изотермического амплификационного метода с полимеризацией и замещением (АМПЗ), при этом амплификация проводилась как в гетерогенном, так и в гомогенном форматах. Для увеличения чувствительности анализа применены конъюгат стрептавидина и полипероксидазы хрена и реакция усиленной хемилюминесценции. Сравнение разработанных методов определения миРНК-141 показало, что чувствительность анализа, проводимого в гетерогенных условиях выше, чем в гомогенно-гетерогенных условиях. Значения пределов обнаружения для гетерогенного и гомогенно-гетерогенного методов были 51 фМ и 10 пМ, соответственно. Индекс амплификации при определении миРНК-141 с применением гетерогенного АМПЗ был равен 100. Разработанный метод показал высокую специфичность определения миРНК-141 относительно микроРНК семейства микроРНК-200. Гетерогенный метод определения миРНК-141 был применен для количественной оценки содержания миРНК-141 в культивируемых клетках четырех раковых линиях, таких как CaCo-2, HepG2, MCF-7 и HeLa. Внутриклеточное содержание миРНК-141 в данных клеточных линиях составило 3400, 1400, 1300 и 470 копий на клетку, соответственно.

Работа выполнена в рамках российско-китайского проекта, финансируемого РФФИ/Государственным фондом естественных наук Китая (21-54-53007/2201101378).

Сессия: 29-У3/7 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 570 / Устный

Оцифровка визуальной методики люминесцентно-битуминологического анализа

Бачурин И.И., Лосев А.П.

ООО НИИЦ «Недра-тест», Москва, info@nedratest.ru
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, bachurin@nedratest.ru

Оптические методы анализа приобретают все большее значение при геохимических исследованиях нефтей и органического вещества пород. Быстрота выполнения этих методов и возможность выявления структурных особенностей компонентов нефтей и битумоидов позволяют широко использовать их на всех этапах геохимических исследований.

Битумоиды содержат значительное количество периконденсированных ароматических колец, которые обуславливают отличительную люминесценцию. Именно такая характеристическая люминесценция и лежит в основе традиционного люминесцентно-битуминологического анализа (ЛБА) и ряда современных методов исследования пластов и контроля разработки (скважинные оптические пробоотборники, технология контроля потоков «fingerprint», анализ потоков с маркерами и др.).

В стандартной визуальной методике ЛБА выделяют пять условных групп битумоидов (по групповому составу), которым соответствуют определенные цвета и их оттенки. С учетом развития цифровых технологий, миниатюризации электронных компонентов, массовый визуальный метод анализа выглядит устаревшим. Поэтому авторами была предпринята попытка «оцифровать» стандартный ЛБА.

В ходе работы были проведены опыты по определению битумоидов в нефтяных вытяжках методом люминесцентной спектроскопии на спектрофлюориметрах Varian Caru Eclipse и Avantes. Приготовлена коллекция из нефти Доруд-3, изучены спектры люминесценции в диапазоне концентраций 0,04-0,64 мл на 1 мл хлороформа (7-11 эталоны). Показано, что количественный анализ по интенсивности люминесценции возможен до концентрации асфальтенов 10 эталона включительно (оптическая плотность растворов менее 0,5), дальнейший анализ не возможен из-за высокой оптической плотности растворов. Получено значимое степенное уравнение регрессии «интенсивность – концентрация нефти». Расчетами показано, что количественный люминесцентный анализ практически для любых типов битумоидов (от конденсатов до природного асфальта) осуществим в пределах 7 эталона стандартной коллекции ЛБА.

Качественный ЛБА – оценка цвета люминесценции – хотя и связан с особенностями физиологического восприятия цвета оператором, все же может быть оцифрован путем перевода спектральных интенсивностей в координаты цветности (например, в системе МКО XYZ). В работе проведены соответствующие расчеты, дающие полное совпадение стандартной визуальной оценки цифровым эквивалентам. Инструментальная оценка цвета люминесценции дает возможность произвести определение типа битумоида и выбрать градуировочный график (уравнение) для количественного анализа.

Таким образом, доказана возможность оцифровки визуальной методики с использованием современного портативного спектрального оборудования (диодных карманных и оптоволоконных спектрометров).

Сессия: 29-У3/8 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 577 / Устный

Биоаналитическое применение биолюминесцентной системы светляков *L.mingrelica*

Г.Ю. Ломакина[1,2], Н.Н. Угарова[1]

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
[2]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана;
e-mail: lomakinagalina@yahoo.com

Биолюминесценция или свечение светляков обусловлена каталитическим окислением D-люциферина кислородом воздуха в присутствии АТФ, ионов магния и фермента люциферазы светляков. Достоинства биолюминесцентных методов - отсутствие фонового сигнала и простота детекции - они не требуют источника возбуждающего излучения. Уникальные аналитические характеристики реакции - высокие квантовый выход и стабильность биолюминесцентного сигнала, селективность реакции по отношению к АТФ, а также быстрота проведения анализа делают люциферин-люциферазную реакцию незаменимой для определения ультрамалых концентраций АТФ и люциферазы.

Метод позволяет проводить количественное определение живых клеток (10-1000 клеток в клеточной суспензии в зависимости от их вида), что успешно применяется в микробиологии, биотехнологии, пищевой промышленности, санитарии, медицинской практике и пр. Метод незаменим для выявления и контроля жизнеспособности живых некультивируемых или медленнорастущих микроорганизмов. Разработан и апробирован метод быстрого определения численности живых микобактерий в жидкой и лиофилизованной BCG-вакцине по содержанию внутриклеточного АТФ, что позволило сократить время анализа по сравнению со стандартным методом посевов (28 суток) до 1 ч.

На любые стрессовые воздействия живая клетка отвечает изменением содержания АТФ. Тест-системы позволяют в динамике изучать влияние любых стрессовых факторов физической или химической природы на функционирование клетки (жизнеспособность, метаболическую активность, выживаемость, адаптацию, и пр.) и протекание процессов, связанных с синтезом/гидролизом АТФ. Системы эффективны для скрининга и изучения механизма действия лекарственных средств, в частности, антибиотиков, изучения механизмов формирования антибиотикорезистентности.

Высокочувствительные **биолюминесцентные методы детекции могут использоваться в режиме реального времени без разрушения клеток.** Приведены примеры использования тест-систем на основе прокариотических и эукариотических клеток, продуцирующих термостабильную люциферазу светляков с регистрацией АТФ и люциферазы как внутри, так и вне клеток. Использование этих индикаторов позволяет существенно расширить возможности метода и использовать его для изучения проницаемости клеточной мембраны и степени ее повреждения в присутствии мембрано-активных соединений. Так, клетки линии HEK293, продуцирующие люциферазу, были использованы для изучения кинетики взаимодействия мембраны клеток с дигитонином и его аналогов по высвобождению внутриклеточных компонентов - АТФ и люциферазы, в реакционную среду в режиме реального времени. Кроме того, разработанная тест-система была с успехом использована для изучения механизма действия и выявления необратимых изменений проницаемости клеточных мембран *E.coli* в присутствии катионных полипептидов полимиксинового ряда. Изучение кинетики внутри- и внеклеточной концентрации АТФ в присутствии колистина показало, что скорость снижения внутриклеточной концентрации АТФ значительно превышала скорость накопления внеклеточного АТФ. Потеря значительной части внутриклеточного АТФ, вероятно, обусловлена снижением активности ферментов дыхательной цепи и АТФ-синтазы, локализованные в цитоплазматической клеточной мембране.

Работа выполнена в рамках госрегистрационной темы МГУ им. М.В. Ломоносова АААА-А21-121011290089-4.

Сессия: 29-У4/1 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 604 / Ключевой секционный

Современные направления в разработке неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии

Чернобровкина А.В.

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

Определение полярных веществ в различных объектах анализа в настоящее время всё чаще осуществляется с привлечением метода гидрофильной хроматографии, учитывая его обширные возможности в регулировании селективности разделения при имеющемся разнообразии подвижных и неподвижных фаз.

Создание базы хроматографических колонок для гидрофильного режима среди фирм-производителей активно развивалось в течение последнего десятилетия. Расширение круга решаемых задач, сложность множества объектов анализа, перспективность замещения прежних методик определения полярных и слабополярных веществ обращенно-фазовой ВЭЖХ на новые, использующие гидрофильную хроматографию, продолжают мотивировать научное сообщество на разработку новых гидрофильных сорбентов с улучшенной селективностью и эффективностью.

В работе представлены современные направления и подходы к разработке неподвижных фаз для разделения и определения полярных веществ. Составлен обзор, обобщающий актуальные данные литературы по способам получения и функционализации сорбентов для гидрофильной хроматографии. Также систематизированы и подробно описаны исследования и достижения отечественной науки в данной области, включающие характеризацию и разделяющие способности различных типов неподвижных фаз, синтезированных в лаборатории хроматографии: цвиттер-ионных, амидных, диольных и аминофаз.

Для изучения и сравнения свойств разработанных гидрофильных сорбентов установлены характерные для них типы селективности посредством теста Танака и разделения модельных смесей веществ различных классов, использованы приёмы хемометрики. Изучение механизмов удерживания модельных веществ позволило определить возможности метода гидрофильной хроматографии и влияние условий анализа на регулирование конкретного типа взаимодействий для определенного сорбата и сорбента.

В работе проведена систематизация данных по влиянию различных способов и этапов конструирования архитектуры сорбентов на свойства полученных неподвижных фаз. Для материалов на основе силикагеля изучено влияние структуры и способа закрепления разнообразных функциональных групп, гидрофилизующих агентов, типа и толщины привитых полимерных слоев на хроматографические характеристики фаз. Предложены новые способы формирования гидрофильных функциональных слоев с использованием макромолекул и методов комбинаторной химии. Выбор наиболее эффективных способов экранирования матрицы позволил пополнить арсенал сорбентов многофункциональными сепарационными материалами с уникальной селективностью благодаря применению гидролитически стабильных матриц на основе диоксида титана и сополимеров стирола и дивинилбензола. Полученные на их основе новые сорбенты позволили расширить комплекс реализующихся механизмов удерживания и круг определяемых веществ. Продемонстрированы области практического применения новых неподвижных фаз и приведено их сравнение с колонками известных фирм-производителей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Сессия: 29-У4/2 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 503 / Устный

Новые многофункциональные неподвижные фазы на основе полистирол-дивинилбензола с полимерными функциональными слоями

Горбовская А.В., Попкова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, E-mail: gorbovskaya_av@mail.ru

Широкую популярность в области ВЭЖХ приобретают многофункциональные сорбенты. Зачастую такие фазы подходят для работы в режимах гидрофильной хроматографии (ГИХ) и обращённо-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), а также для ионной хроматографии (ИХ) без подавления фоновой электропроводности. Многофункциональные фазы за счет обеспечения удерживания аналитов сразу по нескольким механизмам позволяют решать задачи, с которыми не справляются сорбенты, разработанные для одного типа хроматографии. Чаще всего такие материалы получают на основе силикагеля, что ограничивает их рабочий диапазон pH от 3 до 8 и не позволяет применять их в более чувствительном режиме ИХ с подавлением и кондуктометрическим детектированием. Замена силикагеля на матрицы, устойчивые во всем диапазоне pH, например, на полистирол-дивинилбензол (ПС-ДВБ) с высокой степенью сшивки, может существенно расширить возможности многофункциональных фаз, в том числе обеспечить их применение в варианте ИХ с подавлением. Однако в этом режиме для ковалентных фаз на основе ПС-ДВБ необходимо экранировать поверхность матрицы высокогидрофильными слоями для снижения адсорбционных взаимодействий сильнополяризуемых анионов с ней и повышения их эффективности.

В данной работе предложено создание ковалентных фаз на основе аминированного ПС-ДВБ. Создание ионообменного слоя проводили тремя способами: за счет закрепления полиэлектролитных цепей, формируемых in situ из вторичного амина и диэпоксида, за счет прививки полиэтиленимина (ПЭИ) с его последующей кватернизацией глицидолом, а также за счет совмещения этих подходов — прививки ПЭИ и полиэлектролитных цепей. Исследовали влияние на степень гидрофилизации, емкость и селективность таких сорбентов условий синтеза, структуры аминогрупп и дополнительной стадии модифицирования глицидолом с возможностью его полимеризации в функциональном слое в щелочной среде.

Полученные фазы изучали в режиме ИХ с подавлением для разделения широкого круга неорганических анионов, в том числе сильнополяризуемых, а также органических анионов. Впервые показали возможность разделения анионов алкилфосфоновых и галогенуксусных кислот совместно со стандартными анионами и оксогалогенидами на ковалентно привитых анионообменниках на основе ПС-ДВБ. Сорбенты с разными типами функциональных слоев также исследовали в режиме ГИХ для разделения полярных соединений. По результатам теста Танака наибольшей гидрофильностью обладал анионообменник, с привитым ПЭИ, на аминогруппы которого закрепили полиэлектролитные цепи, и обеспечивал разделение 6 сахаров менее чем за 9 мин, 6 витаминов за 19 мин, 9 азотистых оснований и нуклеозидов за 17 мин, а также 7 аминокислот за 14 мин. Кроме того, за счет гидрофобной матрицы полученные фазы также возможно применять в режиме ОФ ВЭЖХ. Например, разделение 7 алкилбензолов на сорбенте с гидрофильными полиэлектролитами достигнуто за 6 мин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 20-03-00909.

Сессия: 29-У4/3 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 502 / Устный

Новые подходы к формированию функционального слоя сорбентов для определения полярных веществ

Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О., Беляева А.А., Чернобровкина А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, chikurova.nu@yandex.ru

Поиск новых способов создания разнообразных гидрофильных функциональных слоев для решения абсолютно разных задач остается первостепенной задачей для развития гидрофильной хроматографии (ГИХ). С целью значительно изменить свойства существующих матриц необходимо искать подходы, обеспечивающие их экранирование. Четырехкомпонентная клик-реакция Уги с использованием матрицы аминопропилсиликагеля в качестве одного из реагентов представляет перспективный подход к созданию новых функциональных слоев. Преимуществами данной реакции является простота исполнения, разнообразие в изменении структуры функционального слоя путем варьирования различных исходных веществ: изоцианидов, карбонильных соединений и карбоновых кислот. В реакции Уги также могут принимать участие и полимеры, что может привести к более эффективному экранированию матрицы. Так, благодаря варьированию реагентов, в том числе полимерных, реакция Уги может стать универсальным инструментом для создания значительно различающихся по свойствам функциональных слоев. Другим перспективным подходом к экранированию матриц является применение объемных молекул, например, гликопептидных антибиотиков, содержащих большое количество полярных групп.

Использование эремомицина при ковалентном модифицировании различных типов матриц: силикагеля, аминопропилсиликагеля и полистирол-дивинилбензола, — позволило увеличить гидрофильность получаемых слоев и экранировать заряд разных матриц согласно тесту Танака, а также изменить селективность и обеспечить разделение различных классов полярных веществ на сорбентах с гидрофобной матрицей на основе полистирол-дивинилбензола.

При создании функциональных слоев по реакции Уги варьировали исходные реагенты и условия синтеза. Установлены способы управления гидрофильностью и селективностью разделения полярных веществ. Продемонстрировали увеличение эффективности по полярным аналитам на 15-50% для сорбентов по сравнению с матрицей, что подтвердило перспективность формирования функционального слоя по реакции Уги. Наиболее существенного изменения свойств достигли при использовании 2-морфолиноэтилизоцианида и 2-ацетилпиррола, соответственно. Полученный сорбент обеспечил разделение 9 углеводов с эффективностью до 25000 тт/м, 11 азотистых оснований и нуклеозидов, или 7 витаминов, или 7 аминокислот, или 10 органических кислот с эффективностью до 60000 тт/м. Более того, создание полимерного функционального слоя по реакции Уги позволило существенно экранировать матрицу, что было показано с помощью разделения смеси углеводов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Сессия: 29-У4/4 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 262 / Устный

Разработка высокоэффективных поверхностно-слойных сорбентов и новых схем экспрессного сорбционного концентрирования летучих органических соединений при анализе газовых сред

Родинков О.В., Постнов В.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург. E-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Рациональным решением проблемы повышения эффективности сорбционного концентрирования из газовой фазы является разработка и применение поверхностно-слойных сорбентов (ПСС). В отличие от более известных поверхностно-пористых сорбентов с непроницаемым ядром в ПСС на пористых носителях содержание сорбционно-активных материалов (САМ) может достигать до 40 % от массы носителя, а высокие коэффициенты диффузии в газовой фазе обеспечивают высокую эффективность массообмена. Несмотря на меньшее содержание САМ, при высоких скоростях газовой фазы ПСС обеспечивают извлечение аналитов из существенного большего объема пробы, что позволяет значительно повысить эффективность концентрирования по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами.

В работе исследованы сорбционные свойства и аналитические возможности применительно к сорбционному концентрированию фенолов, спиртов и других летучих органических соединений из потока воздуха трех типов ПСС:

- на основе активных углей и микропористых углеродных САМ и пористого политетрафторэтилена в качестве носителя;
- на основе мезо- и макропористых углеродных САМ (термически графитированная сажа, нанотрубки, квантовые точки, пироуглерод) и кремнеземных носителей;
- на основе солей переходных металлов и диатомитовых носителей.

Независимо от используемых сорбентов актуальной проблемой сорбционного концентрирования является несоответствие оптимальных конфигураций сорбционного слоя (отношение его высоты к диаметру) на стадиях сорбции и десорбции. При сорбции для получения высоких коэффициентов концентрирования аналитов за короткое время, необходимо пропускать анализируемый газ через сорбент с большой объемной скоростью потока, что практически невозможно, если отношение высоты сорбционного слоя к его диаметру относительно велико. При десорбции аналитов скорость десорбирующей фазы в сотни раз меньше, и более рациональной является вытянутая по длине конфигурация сорбционного слоя, обеспечивающая минимальное размывание зон десорбируемых компонентов. Указанное противоречие можно преодолеть за счет изменения конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции [1]. Это изменение проще всего осуществить, пересыпав сорбент из широкой короткой колонки в более узкую колонку большой длины под действием собственной силы тяжести.

В работе на экспериментальном и теоретическом уровне в рамках тарелочной теории хроматографии показаны преимущества предложенной схемы сорбционного концентрирования по сравнению с традиционной.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 20-03-00285а) и ресурсный центр научного парка СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов".

Список литературы:

1. 1 Родинков О.В., Бугайченко А.С., Спиваковский В.А., Постнов В.Н. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 522 – 529.

Сессия: 29-У4/5 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 441 / Устный

Хроматографический метод исследования структурных особенностей полимерных неподвижных фаз близкой природы

Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Королев А.А.

ИНХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru

Полимеры - производные трициклононена аддитивного и метатезисного типа – перспективные материалы для использования в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии. Основа метатезисного полимера включает многочисленные двойные связи и является достаточно жесткой структурой, в то время как насыщенная цепь аддитивного полимера имеет более высокую подвижность (Рис. 1). Однако при исследовании разделительной способности полимеров в ГХ разница в структуре основной цепи полимера оказалась очень мало влияющей на параметры НФ, и для обеих структур могут быть получены весьма близкие хроматограммы (Рис. 2). В работе проведено исследование свойств аддитивного и метатезисного полимеров на примере поли(3-триоксидецилсилил)трициклонена-7 методом ОГХ и выбраны параметры, позволяющие различать НФ с различным строением основной цепи полимера. Для сравнения двух НФ была проведена оценка термодинамических параметров сорбции углеводородов, в том числе рассчитан вклад метиленового звена и определены параметры энтальпийно-энтропийной компенсации, а также оценена удельная поверхностная энергия. Только в последнем случае были обнаружены значимые различия величин для аддитивного и метатезисного полимеров, что позволяет использовать этот метод для исследования структуры неподвижной фазы в ГХ в тех случаях, когда традиционных параметров ОГХ оказывается недостаточно.

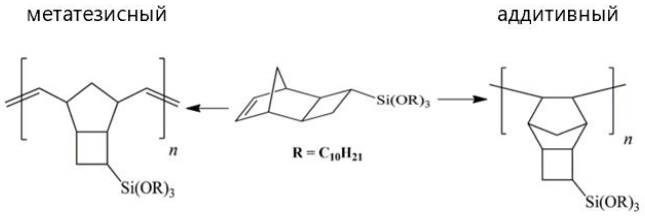


Рис. 1. Различия в структуре основной цепи метатезисного и аддитивного полимера

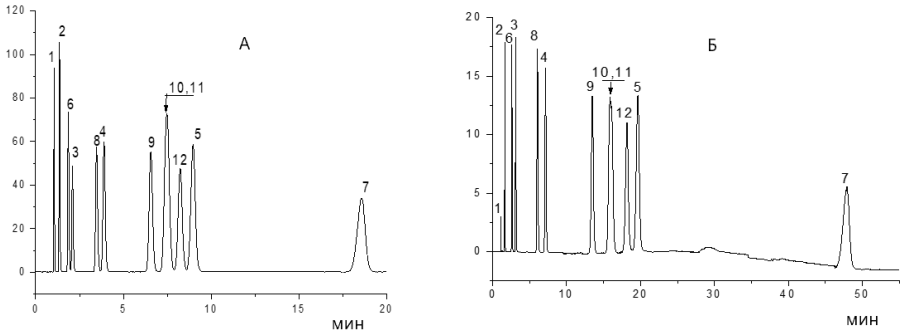


Рис. 2. Разделение тестовой смеси сорбатов на НФ на основе аддитивного (А) и метатезисного (Б) полимеров: 1 – н-пентан, 2 – н-гексан, 3 – н – гептан, 4 – н-октан, 5 – н-нонан, 6 – бензол, 7 – н-декан, 8 – толуол, 9 – этилбензол, 10 – п-ксилол, 11 – м-ксилол, 12 – о-ксилол; 40°С, г/н Не, 70 кПа

Сессия: 29-У5/1 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 129 / Ключевой секционный

Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии в групповом анализе

Ставрианиди А.Н.

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1/3, ГСП-1, 119991 Москва, Россия

В практике применения современных высокоинформативных аналитических методов, таких как ВЭЖХ-МС и ГХ-МС, господствуют две парадигмы – целевого и нецелевого (ненаправленного) анализа. Целевой анализ предполагает заранее заданный набор соединений и набор методик пробоподготовки и их определения. В идеальном случае, такие методики должны быть полностью валидированы и предполагают использование дорогостоящих индивидуальных стандартных образцов и изотопно-меченных внутренних стандартов для достижения максимальной правильности при определении концентраций целевых аналитов. Полученные таким способом данные о химическом составе исследованных образцов могут быть далее использованы независимо и сопоставлены с аналогичными значениями показателей, полученных в других работах и другими аналитическими методами. Ненаправленный анализ предполагает выбор параметров разделения и детектирования таким образом, чтобы в скрининговом режиме зарегистрировать множество сигналов от разных компонентов исследуемой смеси. Кроме того, нередко проводят анализ в двух ортогональных системах, например, ОФ ВЭЖХ и гидрофильной хроматографии, или анализируют отдельно полярные компоненты и неполярные компоненты, применив две разных схемы пробоподготовки. Полученные данные от исследованных образцов объединяют в единый датасет, чтобы, проанализировав его, выявить те сигналы, которые отличаются и, следовательно, предполагают наибольший интерес для последующего исследования. Нередко ненаправленный анализ используют на первом этапе, чтобы затем, выявив и идентифицировав, соединения, маркирующие отличия между образцами, применять целевой подход для их определения. Для реализации двух вышеописанных аналитических стратегий часто необходимо использовать разные приборы, а также разное программное обеспечение, создаваемое производителями оборудования специально для соответствующих целей. Отличаются и режимы сбора данных. Так, например, для целевого анализа можно использовать мониторинг заданных реакций (МЗР), в то время как для ненаправленного анализа используют обычное сканирование и другие усложненные режимы, в т.ч. информационно-зависимый и информационно-независимый сбор данных.

Конечно, обе вышеописанные стратегии имеют свои ограничения. Так в биомедицинских исследованиях, затраты на разработку и адаптацию методик для целевого анализа приводят к сужению числа определяемых соединений до мизерной доли от общего числа известных метаболитов. Ненаправленный анализ зачастую приводит к ложной идентификации и, как следствие, к некорректным результатам всего исследования. Не гарантированы удовлетворительная воспроизводимость и степень извлечения. Кроме того, ряд специфических задач, а именно: поиск новых кандидатов для лекарственных средств среди соединений из разных фитохимических групп, содержащихся в растительных экстрактах, выявление синтетических (дизайнерских) наркотиков и новых представителей разных классов боевых отравляющих веществ, предполагает применение принципиально иной стратегии – группового анализа. В настоящей работе рассмотрены основы и некоторые отдельные аспекты группового анализа на примере исследования экстрактов из растительного сырья методом ВЭЖХ-МС.

Сессия: 29-У5/2 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 65 / Устный

Хромато-масс-спектрометрическая оценка индекса метилирования в крови: снижение матричных эффектов

Дикунец М.А.[1], Дудко Г.А.[1], Вирюс Э.Д.[2], Иванов А.В.[2], Кубатиев А.А.[2]

[1]ФГБУ ФНЦ ВНИИФК, г. Москва
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии», г. Москва
E-mail: edwardvirus@yandex.ru

В конце прошлого века было установлено, что донорами метильных групп в организме человека являются аденозин трифосфат и S-аденозилметионин. Однако сегодня интерес исследователей обращен главным образом к S-аденозилметионину, что можно объяснить, прежде всего, его универсальностью. В настоящее время известно, что S-аденозилметионин осуществляет метилирование ДНК, белков, сахаров, жиров и катехоламинов. В ходе вышеупомянутых реакций с участием различных метилтрансфераз происходит превращение S-аденозилметионина (SAM) в S-аденозилгомоцистеин (SAH). Сегодня биохимики все чаще используют отношение концентраций SAM к SAH в различных биологических объектах для оценки индекса метилирования. Более того растет число работ, где индекс метилирования рассматривают в качестве биоиндикатора метаболических нарушений, ассоциированных с сосудистыми повреждениями. Учитывая, что длительное перенапряжение сердца на фоне эндотелиальной дисфункции является фактором риска гипертрофической кардиомиопатии, особого внимания заслуживает оценка индекса метилирования у спортсменов. До последнего времени для оценки индекса метилирования использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза с предварительной дериватизацией определяемых соединений. В то же время масштабные клинические исследования с участием данного биоиндикатора предъявляют особые требования к применяемым методам анализа с точки зрения их экспрессности. Поэтому последние годы интерес исследователей направлен на поиск новых способов анализа на основе сочетания высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией, позволяющей за счет высокой селективности определения исключить длительную стадию дериватизации. Вместе с тем, принимая в расчет масштабность проводимых исследований использование дорогостоящих изотопно-меченых образцов при оценке индекса метилирования вышеупомянутым методом является его существенным ограничением. Поэтому целью настоящей работы стало преодоление данного ограничения за счет снижения матричных эффектов.

В ходе работы была оценена эфффективность снижения матричных эффектов при оптимизации условий хроматографического разделения в сочетании с осаждением белков различными органическими растворителями (ацентонитрилом, метанолом, смесью метанол/ацетонитрил (1:1, об/об), трихлоруксусная кислота). Наиболее эффективным подходом оказался способ с использованием смеси метанол/ацетонитрил (1:1, об/об) для осаждения белков и колонки Zorbax Eclipse XDB-C18 150 × 4.6 мм, 5 мкм (Agilent Technologies, США).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ ФНЦ ВНИИФК № 777-00026-22-00 (тема № 001-22/3).

Сессия: 29-У5/3 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 184 / Устный

Газовая хроматография/масс-спектрометрия для анализа спинномозговой жидкости: существующие решения и перспективные подходы

Паутова-1 А.К., Бурнакова-2 Н.А., Ревельский-2 А.И.

[1] *Федеральный научно-клинический центр реаниматологии и реабилитологии, Москва, apautova@fnkcrr.ru*

[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, sorbent@yandex.ru*

Спинномозговая жидкость (СМЖ) является наиболее перспективной биологической жидкостью для поиска новых биомаркеров заболеваний мозговых оболочек и центральной нервной системы. Газовая хроматография в сочетании с масс-селективными детекторами (ГХ-МС) используется для исследования состава СМЖ как на этапах метаболического профилирования, так и при разработке селективных методик количественного определения отдельных метаболитов или группы метаболитов. Для анализа большинства низкомолекулярных соединений СМЖ: нейроактивные стероиды, метаболиты аминокислот, арахидоновой кислоты, глюкозы, амино- и полиненасыщенные жирные и другие органические кислоты, применяют различные условия подготовки образцов, включая жидкость-жидкостную (ЖЖЭ) или твердофазную экстракцию и дериватизацию, в том числе двухступенчатую дериватизацию, включающую на первом этапе оксимирование, а на втором – силилирование. Анализ литературных данных выявил практически полное отсутствие методик анализа СМЖ, валидированных согласно требованиям американских (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и лекарственных средств) или европейских (Европейское агентство лекарственных средств) агентств. Миниатюризация традиционных методов ЖЖЭ и ТФЭ, а именно микросорбционное концентрирование в шприце, заполненное сорбентом (MEPS), дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, микроэкстракция QuEChERS, в сочетании с различными вариантами дериватизации полярных аналитов и анализа с помощью ГХ-МС открывает новые возможности в метаболическом анализе СМЖ в условиях ее ограниченного доступного объема.

Использование микросорбционного концентрирования в шприце MEPS позволяет проводить одновременное определение метаболитов триптофана (индол-содержащие кислоты), фенилаланина и тирозина (фенил-содержащие кислоты); применение жидкость-жидкостной экстракции с упариванием органического экстрагента досуха позволяет определять метаболиты фенилаланина и тирозина (фенил-содержащие кислоты) и некоторые дикарбоновые кислоты из цикла Кребса (янтарная и фумаровая кислоты); применение жидкость-жидкостной экстракции с дериватизацией непосредственно в объеме органического экстрагента позволяет проводить одновременное определение аналитов разной летучести, а частности летучие жирные кислоты, метаболиты фенилаланина и тирозина (фенил-содержащие кислоты) и некоторые дикарбоновые кислоты из цикла Кребса (янтарная и фумаровая кислоты). Использование указанных способов пробоподготовки для анализа образцов СМЖ от пациентов нейрохирургического профиля ($n=82$) позволило получить новые данные о метаболическом профиле данной группы пациентов. В частности, концентрация одного из метаболитов триптофана (4-гидроксифенилмолочная кислота) в СМЖ может быть использована для оценки риска развития вторичного бактериального менингита у пост-нейрохирургических пациентов.

Сессия: 29-У5/4 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 233 / Устный

Применение адсорбентов с супрамолекулярной хиральностью в аналитической химии

Гуськов В.Ю., Шарафутдинова Ю.Ф.

Башкирский государственный университет, Уфа, guscov@mail.ru

Задача разделения энантиомеров в условиях хроматографии остаётся актуальной по причине недостаточной энантиоселективности хиральных неподвижных фаз, особенно при высоких концентрациях разделяемых веществ. При этом потенциал роста применимости классических хиральных селекторов к распознаванию энантиомеров в хроматографии практически исчерпан. Поэтому актуален поиск новых энантиоселективных адсорбентов, основанных на иных принципах хирального распознавания. В качестве таковых представляют интерес энантиоморфные кристаллы. Такие надмолекулярные структуры могут не обладать асимметрическим атомом углерода, но проявлять супрамолекулярную хиральность. Однако распознавание и разделение энантиомеров на таких поверхностях практически не изучено.

На основании существенной экспериментальной базы хроматограмм энантиомеров на адсорбентах на основе энантиоморфных кристаллов, а также MD-моделирования установлено, что распознавание оптических изомеров происходит только при сравнительно больших концентрациях аналита. Установлено, что для проявления энантиоселективности адсорбированные молекулы должны терять 3 поступательные степени свободы, то есть, адсорбция должна быть локализованной. Также, концентрация молекул адсорбата на поверхности кристаллов должна быть достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат и формирования упорядоченного слоя молекул энантиомера. При формировании второго слоя адсорбата энантиоселективность исчезает, так как второй и последующие слои взаимодействуют уже не с поверхностью энантиоморфного кристалла, а со слоем адсорбата. В случае начала формирования второго слоя до завершения формирования первого (изотермы III типа по БЭТ) наблюдается меньшая энантиоселективность, вплоть до полного её исчезновения. Для стабильности слоя на поверхности адсорбента изостерическая теплота адсорбции в области Генри должна быть выше 1/3 от теплоты конденсации.

Хиральное распознавание супрамолекулярной поверхностью в процессах разделения происходит не к отдельной молекуле адсорбата, а к объекту схожего размера – слою локализовано адсорбированных молекул. По этой причине разделение энантиомеров на таких адсорбентах возможно только при высокой степени заполнения поверхности. Нижняя граница способности к хиральному распознаванию находится в точке начала отклонения изотермы адсорбции от линейной; верхняя граница лежит при $\theta \approx 2$. Нижняя граница может лежать выше при наличии конкурентной адсорбции.

Разработанные адсорбенты были применены для разделения оптических изомеров в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии. Показано, что в жидкостной хроматографии разделения сопровождаются меньшим размыванием и большей энантиоселективностью по причине большей стабильности адсорбционного слоя. В условиях нф-ВЭЖХ успешно проведён анализ энантиомерного состава ряда продуктов тонкого органического синтеза, таких как смесь 4 оптических изомеров карвеола, ибупрофен, цитронеллол, рицинолевая кислота и т.д. Также проведены полупрепаративные выделения оптически чистых веществ с последующим их анализом методами поляриметрии и ВЭЖХ-МС.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079

Сессия: 29-У5/5 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

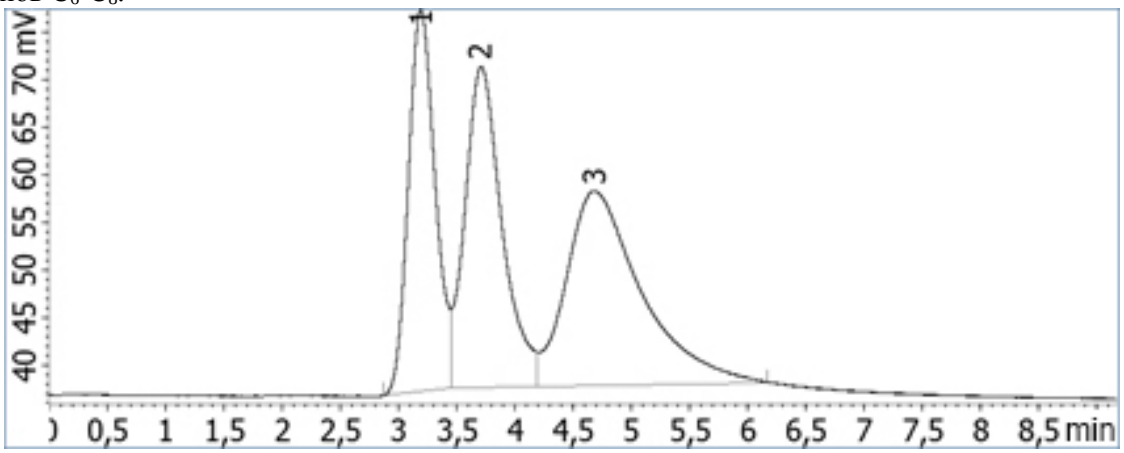
Рег. № 637 / *Доклад не был представлен* Устный

Применение в газовой хроматографии поверхностно-слойного сорбента на основе металл-органического каркасного соединения MIL-101(Cr)

Копытин К.А., Парийчук М.Ю., Мартина Ю.В., Онучак Л.А.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, г. Самара, E-mail: kirko87@inbox.ru

Металл-органические каркасные соединения (MOFs) представляют собой новый класс микро- и мезопористых материалов, построенных из ионов или кластеров металлов и органических лигандов. MOFs являются перспективными материалами для технологии хранения газов, катализа, адсорбционного концентрирования и хроматографического разделения. В первых работах по применению MOFs в газовой хроматографии наполненные колонки заполняли непосредственно синтезированными кристаллами. Однако использование индивидуальных кристаллов MOFs в качестве сорбентов для хроматографии сопряжено с такими трудностями, как небольшая механическая прочность, неоднородность размеров частиц и затруднение массообмена, приводящими к низкой эффективности колонок и ухудшении их свойств при эксплуатации. В рамках современных тенденций по применению иммобилизованных и привитых MOFs на различных подложках в качестве сорбентов для хроматографических технологий изучены адсорбционные и разделительные свойства в газовой хроматографии адгезионно закреплённого слоя микрочастиц мезопористого MOF MIL-101(Cr) на поверхности кремнеземного широкопористого носителя Хромосорба W. Наличие микрочастиц на поверхности пор носителя доказано методами низкотемпературной адсорбции азота, рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Выявлены условия проведения газохроматографического эксперимента на наполненной колонке (1м × 3мм) с поверхностно-слойным сорбентом SiO_2@MIL-101(Cr), обеспечивающие получение равновесных характеристик адсорбции органических соединений разных классов и минимальное размывание зон. Анализ термодинамических функций адсорбции показал, что MIL-101(Cr) относится к специфическим адсорбентам, способным осуществлять π-π-стекинг, диполь-дипольные и специфические взаимодействия с молекулами адсорбатов. Показаны хорошие разделительные свойства наполненной колонки с сорбентом SiO_2@MIL-101(Cr) для быстрого газо-хроматографического разделения хлорпроизводных метана, изомеров октана и смеси аренов C_6-C_8.



Хроматограмма изомеров октана при 180 ℃: 1 - 2,2,4-триметилпентан, 2 - 2,3-диметилгексан, 3 - 2,3,4-триметилпентан.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Сессия: 29-У6/1 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 654 / Ключевой секционный

Применение методов хроматомасс-спектрометрии в целях неинвазивной клинической и токсикологической диагностики

Гашимова Э.М.[1], Темердашев А.З.[1], Дмитриева Е.В.[1], Порханов В.А.[2], Поляков И.С.[2], Перунов Д.В.[2]

[1]ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
[2]Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С. В. Очаповского, г. Краснодар, e-mail: TemerdashevAZ@gmail.com

Интенсивное развитие современных методов хроматомасс-спектрометрии (ХМС) способствовало значительному росту селективности и чувствительности проводимых исследований. Качественным скачком в аналитических возможностях методом ХМС стало появление и распространение тандемной масс-спектрометрии, а в последствии – тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения

Классическими примерами применения методов хроматомасс-спектрометрии в целях неинвазивной клинической диагностики является определение стероидных гормонов в моче и слюне. Экспрессность, высокая чувствительность, селективность и производительность метода позволила внедрить этот подход в практику лабораторий допинг-контроля, сделав мониторинг «стероидного профиля» неотъемлемой частью так называемого «биологического паспорта» спортсмена. И именно на этом этапе стала очевидна острая необходимость применения статистических методов анализа для исключения ложных результатов.

Другим немаловажным приложением методов ХМС является диагностика болезни Альцгеймера с использованием методологии оценки содержания катехоламинов. Учитывая их высокие концентрации в биожидкостях, основная сложность заключается в корректной пробоподготовке, где все большую роль играют различные варианты, базирующиеся на методологии твердофазного концентрирования.

Однако наибольшее внимание исследователей в последние годы приковано к разработке методов ранней диагностики онкологических заболеваний.

Рак легких - наиболее агрессивный вид онкологии с рекордным количеством летальных исходов. Диагностика на ранних стадиях весьма затруднительна, поэтому, разработка неинвазивных методов анализа, позволяющих выявить рак легких на ранних стадиях, является актуальной задачей. Среди объектов исследования особенно интересным представляется выдыхаемый воздух, так как является наиболее простым и непосредственно связанным с работой легких.

Исследования на предмет наличия биомаркеров в выдыхаемом воздухе активно проводятся в последние годы с применением различных аналитических методов. В большинстве случаев суть исследования заключается в идентификации компонентов, статистически значимо отличающихся группах пациентов с раком легких и здоровых людей, а конечным результатом подобных исследований зачастую является классификационная модель, позволяющая с высокой точностью диагностировать заболевание. Несмотря на то, что многим исследователям успешно удается выявлять заболевание на основе результатов анализа выдыхаемого воздуха, апробацию методики в реальных клинических условиях зачастую не проводят.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018.

Сессия: 29-У6/2 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 549 / Устный

Теоретический подход к разделению трансфермиевых элементов катионообменной хроматографией и его практическое применение

Бодров А.Ю.,[а,б] Божиков Г.А.,[а] , Астахов А.А.,[а] Аксенов Н.В.[а]

[а]Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флёрова, ОИЯИ 141980, Московская область, г.Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, e-mail: aybodrov@jinr.rumailto:
[б]МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3, ГСП-1

Единственным способом получения элементов тяжелее Fm для изучения их химических свойств и спектроскопии являются ускорительные методы, в частности ядерные реакции многонуклонных передач [1]. Изотопы этих труднодоступных элементов синтезируются одновременно в смеси продуктов ядерных реакций в индикаторных количествах (6-10 мкмоль/л), при этом предполагаемые периоды полураспада новых радиоизотопов актинидов, находящихся за Es, довольно малы (от 1 мин до 1 сут) и их ядерно-физические параметры достаточно различны, что накладывает серьезные ограничения на выбор методов выделения и поэлементного разделения. Методом, удовлетворяющим всем необходимым критериям разделения, является зарекомендовавшая себя катионообменная хроматография в α-гидроксиизобутирате аммония (α-ОИБ). Применение эмпирических зависимостей для определения положения элемента в данной системе не позволяет точно собрать необходимый объем элюента и предсказывать момент выхода элемента на хроматограмме. Аналитические решения уравнений массопереноса громоздки и имеют достаточно огромное количество параметров, что усложняет процесс расчета. В настоящее время широко применяются методы машинного обучения для выявления различных параметров и артефактов хроматографического разделения [2]. В нашей работе предложен подход с использованием элементов машинного обучения на примере обработки экспериментальных хроматограмм Am, Cm, Cf, полученных для диапазона концентраций α-ОИБ 0.15 моль/л – 0.5 моль/л, pH=4.62±0.02 и длины колонки (L =10 см). Использовалась катионообменная смола Aminex A5 с диаметром зерен d =13±2 μм. Разрабатываемый нами подход основан на решении системы одномерных дифференциальных уравнений массопереноса с учетом продольной диффузии и без ее влияния в предположении стационарности хроматографического процесса и последующим применением метода наибольшей схожести для уточнения параметров катионообменного хроматографического процесса. Свободный объем колонки определяли методом Монте-Карло. В результате моделирования экспериментальных хроматограмм получали значения ВЭТТ, коэффициентов диффузии и коэффициентов распределения для концентраций α-ОИБ 0.15-0.5 моль/л, pH=4.62±0.02 для Am, Cm, Cf. Нами получены математические зависимости коэффициента распределения элемента от равновесной концентрации α-ОИБ. Коэффициенты распределения америция, кюрия и калифорния, полученные при масштабировании колонки (L =5 см), использовали для уточнения модели. Погрешность разработанной модели составила менее 5%.

Список литературы:

*1. X.J. Bao, S.Q.Guo, P.H. Chen. Phys.Rev C 2022, **105**, 024610.*

2. M. Enmark, J. Haggstrom, J. Samuelsson, T. Fornstedt. Journal of Chromatography A, 2022, 1671, 462999

Сессия: 29-У6/3 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 59 / Устный

Определение бензойной и сорбиновой кислот в безалкогольных напитках методом ВЭЖХ-УФ

Кочеткова М.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург,
E-mail: maria.kochetkova7@yandex.by

В настоящее время актуальной является задача контроля качества пищевых продуктов, особенно если речь идет о детском питании. Многие производители используют консерванты, добавление которых в продукты питания позволяет сохранить привлекательный внешний вид товара на длительный срок. Для этих целей широкое применение нашли бензойная (Е 210) и сорбиновая (Е 200) кислоты. Данные соединения естественным образом присутствуют в некоторых фруктах и ягодах. Несмотря на это, употребление продуктов с высоким содержанием этих веществ может привести к аллергическим реакциям, метаболическому ацидозу, нарушению когнитивных функций, судорогам и гиперпноэ.

В работе предложен способ определения бензойной и сорбиновой кислот в жидких пробах путем выделения данных веществ в расплав природного экстрагента с помощью дисперсионной жидкостной микроэкстракции с последующим анализом экстракта методом ВЭЖХ-УФ. При выполнении анализа жидкую пробу добавляют к смеси летучего органического растворителя (дихлорметана) и природного терпеноида (ментола) и нагревают. Инициированное испарение дихлорметана приводит к эффективному перемешиванию микрокапель экстрагента с последующей экстракцией в него аналитов и выделению органической фазы на поверхности пробы. Полученный экстракт анализируют методом ВЭЖХ-УФ (рис.1). Разработанный способ является простым, экспрессным и обеспечивает низкие пределы обнаружения. Возможности предложенного подхода продемонстрированы на примере определения бензойной и сорбиновой кислот в безалкогольных напитках.

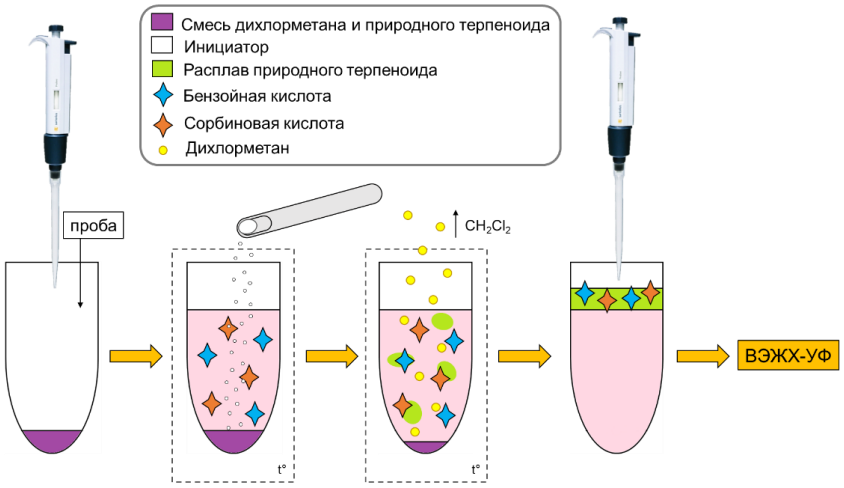


Рисунок 1. Схема определения бензойной и сорбиновой кислот в жидких пробах.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, https://rscf.ru/project/21-13-00020/).

Сессия: 29-У6/4 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 126 / Устный

Управление селективностью разделения хлорогеновых кислот в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ

Олейниц Е.Ю., Дейнека В.И.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, oleinits_e@bsuedu.ru

К настоящему времени обращенно-фазовая ВЭЖХ является наиболее часто используемым вариантом хроматографии. В методе основная проблема - различие хроматографических свойств стационарных фаз (СФ) различных марок. Нами предложен вариант совместного использования двух известных типов карт разделения: первая карта разделения строится в координатах lgk(i) *vs* φ (объемная доля органического модификатора) по квадратичному равнению:

$$\lg k(i) = a_0 - a_1 \cdot \varphi(OM) + a_2 \cdot \varphi^2(OM)$$

Основное достоинство карт первого типа – возможность определения lgk(i) – в подвижных фазах с нулевым содержанием органического модификатора, которое может быть использовано для сравнения энергии взаимодействия разделяемых аналитов с различными СФ. Карты разделения второго типа строятся по методу анализа относительного удерживания:

$$\lg k(i) = a_0 + a_1 \cdot \lg k(rep)$$

где, a_1 при использовании вытеснительной модели Мураками соответствует соотношению числа моль органического модификатора, высвобождаемого при сорбции вещества на СФ относительно такой же величины для вещества сравнения, что позволяет оценивать особенности сольватации аналитов молекулами органического модификатора подвижной фазы.

Экспериментально нами впервые показана согласованность двух типов карт разделения. Использование данного подхода позволило решить ряд проблем, связанных с селективностью разделения изомеров монокофеоилхинных кислот. Так, при этом была показана важная роль активности остаточных силанольных групп стационарной фазы. Кроме того, найдены наиболее эффективные варианты разделения кофеина и монокофеоилхинных кислот при их совместном присутствии за счет смены органического модификатора подвижной фазы. Аналогичный прием был использован для улучшения разделения селективности дикофеоилхинных кислот, позволившие определить наиболее эффективный органический компонент подвижной фазы.

Исследована зависимость селективности разделения моно- и дикофеоилхинных кислот при изменении pH подвижной фазы, показано, что закономерности, полученные для монокофеоилхинных кислот, могут быть перенесены на дикофеоилхинные кислоты для дифференциации изомеров без использования стандартных образцов. Аналогично были показаны возможности изменения селективности разделения хлорогеновых кислот при добавлении в подвижную фазу β-циклодекстрина за счет различных констант комплексообразования между моно- и дикофеоилхинными кислотами и β-циклодекстрином. Показана также возможность переноса закономерностей, найденных для монокофеоилхинных кислот, на удерживание дикофеоилхинных кислот, среди которых особо выделяется 1,3-дикофеиохинная кислота вследствие внутримолекулярной ассоциации (стекинга).

Сессия: 29-У6/5 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 287 / Устный

Новый метод описания селективности неподвижных фаз для газовой хроматографии на основе ионных жидкостей

Зайцева Е.А., Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, E-mail lil-dante@mail.ru

Предлагается метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз в газовой хроматографии, основанный на развиваемой авторами теории межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент, для теоретического описания неподвижных фаз на основе ионных жидкостей. Ионные жидкости являются перспективными неподвижными фазами из-за их высокой полярности и термостабильности и ранее не были описаны теоретически. Метод трехпараметрической характеристики показал свою точность и информативность при описании распространенных фаз на основе полиэтиленгликоля и полисилоксанов. Свойства объектов межмолекулярного взаимодействия - неподвижной фазы и молекул аналитов - описываются двумя характеристиками селективности: полярностью и гидрофильностью. Рассматриваются два способа расчета: по прямой задаче – способу априорного расчета характеристик ионной жидкости по структурной формуле и по обратной задаче – способу характеристики неподвижных фаз по экспериментальным данным в виде констант МакРейнольдса. Проведен анализ полученных результатов на непротиворечивость результатов расчета по прямой и обратной задачам. Показана возможность классификации неподвижных фаз на основе ионных жидкостей по характеристикам полярности и гидрофильности путем их нанесения на карту селективности хроматографических фаз.

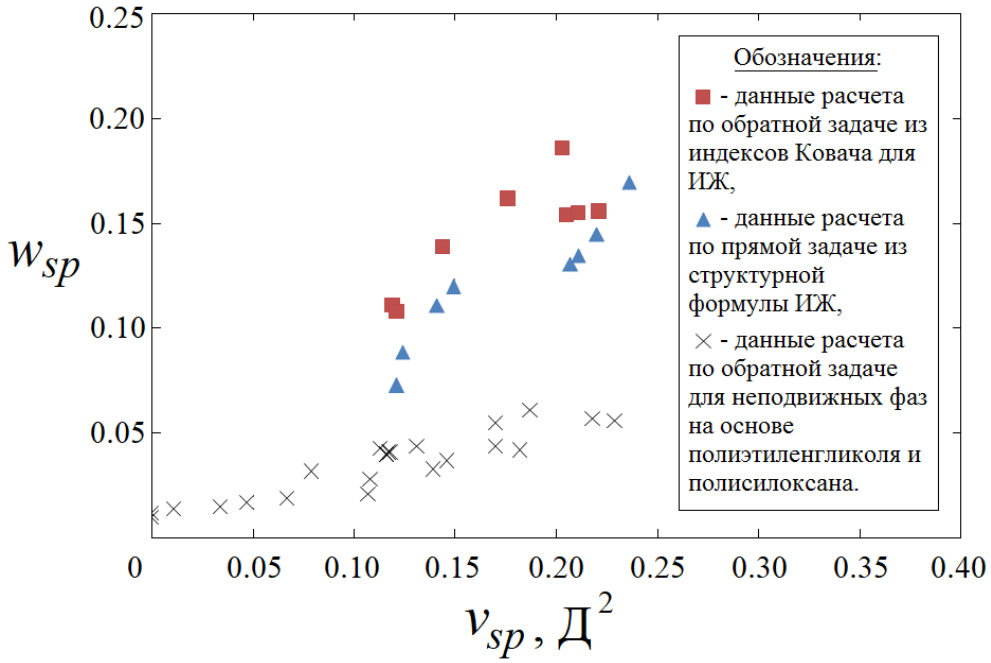


Рисунок 1. Карта селективности некоторых неподвижных фаз на основе ионных жидкостей, полиэтиленгликоля и полисилоксанов

Сессия: 29-У7/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 293 / Устный

Потенциометрия в исследовании антиоксидантных свойств с использованием радикальных реакций

Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Игдисанова Д.И., Колбацкая С.А., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, e.l.gerasimova@urfu.ru

Одним из перспективных путей развития методов исследования антиоксидантов (АО) является создание и развитие подходов, использующих в качестве модельных реакции со свободными радикалами как наиболее характерные для биологических систем в условиях развития окислительного стресса. Широкое применение нашли методы, в которых в качестве модели радикального окислителя используются стабильные радикалы и радикал-генерирующие системы. Для оценки антиоксидантного действия в этих условиях используются оптические методы и методы ЭПР, которые обладают рядом недостатков: использование сложного оборудования, ограничения при анализе окрашенных объектов, ограниченные интервалы определяемых концентраций. Поскольку процесс ингибирования радикальных реакций сопровождается, в частности, переносом электронов с молекулы ингибитора на радикальные частицы, перспективным является использование электрохимических методов, в частности потенциометрии. Развиваемая нами концепция основывается на разработке альтернативных оптическим методам потенциометрических подходов для исследования АО свойств в реакциях со свободными радикалами. Нами впервые было показано, что реакции с участием радикальных систем для исследования антиоксидантных свойств могут быть исследованы потенциометрическим методом, что является достаточно новым аналитическим приложением потенциометрии.

Нами впервые предложена гипотеза о закономерном изменении потенциала в результате реакции генерирования пероксильных радикалов основе 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (ААРН) и ее ингибировании АО по реакции переноса атома водорода. При этом на вид зависимости существенно влияет константа скорости взаимодействия генерируемых пероксильных радикалов с антиоксидантом. Константа скорости была оценена с использованием отбора пробы из реакционной смеси во времени взаимодействия АО с пероксильными радикалами и оценивания остаточной концентрации антиоксиданта по реакции с гексацианоферратом (III) калия. Предложен подход, позволяющий оценивать антирадикальные свойства, используя площадь под кривой над кинетической зависимостью Exp(ΔE).

Предложен новый подход для исследования радикальных реакций и процессов ингибирования их антиоксидантами на примере реакции с радикалом DPPH$^{\bullet}$ (2,2´-дифенил-1-пикрил-гидразила), который взаимодействует с АО по смешанному механизму: передачи электрона и атома водорода, с образованием стабильной квазиобратимой Ox/Red пары DPPH•/DPPH-H, что дает возможность использовать его в методе потенциометрии. Исследовано электрохимическое поведение данного окислителя, выбраны рабочие условия для проведения потенциометрических измерений. Исследован ряд антиоксидантов, проведены корреляционные исследования с известным спектрофотометрическим DPPH-методом.

Проведенные исследования показывают новые возможности метода потенциометрии как для исследования реакций АО со стабильными радикалами, так и реакций ингибирования радикалов в радикал-генерирующих системах.

Сессия: 29-У7/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 468 / Устный

Сравнение аналитических характеристик массивов сенсоров при анализе биологических объектов

Шуба А.А., Кучменко Т.А., Доровская Е.С., Умарханов Р.У.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, shuba1nastya@gmail.com

Выбор сенсоров для анализа реальных объектов является важным этапом, определяющим чувствительность и специфичность выявления особых состояний. Однако высокие аналитические характеристики отдельных сенсоров в массиве далеко не всегда обеспечивают наилучший результат анализа с практической точки зрения. Поскольку одним из важных требований при разработке быстрых и экономичных способов анализа биопроб является отсутствие или минимальная предварительная подготовка проб для анализа, то влияние сложной матрицы биопробы на аналитические характеристики сенсоров также должно исследоваться и учитываться.

Целью работы является сравнение аналитических характеристик двух массивов химических сенсоров на основе различных типов сорбентов для анализа биологических объектов в режиме фронтальной диффузии.

В качестве объектов исследования выбраны летучие органические соединения различных классов и пробы носовой слизи телят. Исследование сорбции паров летучих соединений в режиме самопроизвольной фронтальной диффузии из жидкой фазы объемом 10 мкл или биопробы слизи на стерильном носителе проводили на приборе «Диагност-Био-8».

В качестве покрытий химических сенсоров были выбраны полимерные сорбенты (массив 1) и наноструктурированные твердотельные фазы (массив 2) с различной чувствительностью к парам летучих соединений. Покрытия сенсоров формировали различными способами, для каждой фазы обеспечивающими воспроизводимость сорбционных свойств поверхностей.

Сравнение сенсоров и массивов на их основе проводили по следующим аналитическим характеристикам: массовая чувствительность к парам летучих соединений различных классов (кетоны, амины, кислоты), воспроизводимость сигналов, селективность к различным классам органических соединений, коэффициент вариации сигналов сенсоров при измерении биопроб из различных диагностических групп (условно здоровые и больные). А также предложена в качестве меры сравнения двух массивов сенсоров величина вектора смещения образцов при анализе паров летучих соединений и газовых фаз биопроб из разных диагностических групп на плоскости главных компонент.

Установлено, что в режиме фронтальной диффузии чувствительность к парам летучих соединений массива 1 в среднем выше на 1,5-3 раза, чем массива 2. При этом шум в системе с массивом 2, обусловленный внешними факторами и флуктуациями воздуха около открытой ячейки детектирования, меньше на 28 %. Воспроизводимость сигналов сенсоров в массивах при сорбции паров индивидуальных соединений приблизительно одинаковая, однако, селективность к парам соединений из различных классов для массива 1 выше. Установлено, что коэффициент вариации сигналов сенсоров из массива 2 для газовых фаз биопроб из различных диагностических групп в 1,5-2 раза больше, что увеличивает степень градации патологических состояний при использовании массива 2. Это подтверждается также с помощью хемометрического подхода. Следовательно, увеличение стабильности массива сенсоров при уменьшении чувствительности позволяет их применять для анализа биопроб, достигая большей эффективности решения практической задачи классификации.

Сессия: 29-У7/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 188 / Устный

Портативные устройства для определения содержания антиоксидантов в продуктах питания

Газизуллина Е.Р., Яркова Е.А., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, E-mail: e.r.gazizullina@urfu.ru

В последние годы область применения портативных устройств для анализа различных объектов активно расширяется. При анализе литературы было выявлено, что для многих способов определения содержания антиоксидантов существуют сложности в переходе к миниатюризации устройств. С точки зрения создания портативных устройств наиболее перспективными являются электрохимические методы, в частности потенциометрический метод, который отличается простотой методик и оборудования, позволяет проводить анализ мутных и окрашенных образцов.

В данной работе в основе разрабатываемых прототипов тест-систем лежит потенциометрический метод с использованием $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [1], который в лабораторном варианте зарекомендовал себя как достаточно точный, воспроизводимый и экспрессный. Предложено несколько вариантов прототипов портативных устройств, в которых регистрация потенциала осуществляется с помощью электродной пары - платиновая проволока и серебряная проволока с электрохимически осажденным хлоридом серебра. Фоновым электролитом служил 0,1М KCl. Первый вариант представляет из себя микроячейку объемом 0,2 мл, смоделированную в программе «Компас-3D», печать осуществляли на 3D-принтере с технологией FDM-печати. Раствор системы и аналита вводятся в микроячеку, Угловой коэффициент наклона зависимости потенциала от логарифма соотношения концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в микроячейке составлял 57±1 мВ/декада.

Конструкция второй модели представлена в виде микрофлюидного устройства, сконструированного в программе Tinkercad. Печать микрофлюидного модуля производилась по технологии SLA LCD на 3D-принтере. Подача системы гексацианоферратов калия и аналита осуществлена с помощью шприцевого насоса. Раствор системы перемешивается с антиоксидантом и проходит по сети микрофлюидных каналов до околоэлектродного пространства, фиксируется изменение потенциала.

Правильность определения АОЕ в обоих случаях подтверждена методом «введено-найдено» на модельных растворах антиоксидантов и их смесей: аскорбиновой кислоты, цистеина, глутатиона и пирогаллола. Относительное стандартное отклонение результатов измерений не превышает 8%.

С использованием микрофлюидного устройства определена АОЕ некоторых промышленных напитков. Степень корреляции результатов, полученных в микрофлюидной и лабораторной ячейке составила 0,90.

Таким образом, разработанные прототипы портативных устройств можно использовать для оценки содержания антиоксидантов в разных объектах Дальнейшая работа будет направлена на усовершенствование конструкции разработанных прототипов.

Список литературы:

1. *A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, Kh.Z. Brainina, Crit. Rev. Anal. Chem. 45, 311-322 (2015).*

Сессия: 29-У7/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 25 / Устный

Неинвазивная диагностика рака простаты и рака мочевого пузыря с помощью потенциометрических мультисенсорных систем

Кирсанов Д.О.[1], Белугина Р.Б.[2], Панчук В.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
[2] *Университет ИТМО, Санкт-Петербург d.kirsanov@gmail.com*

Злокачественные опухоли мочеполовой системы (рак предстательной железы, мочевого пузыря, почки и т.д.) – одни из наиболее распространенных видов онкологических заболеваний у людей, вносящие значительный вклад в мировую статистику заболеваемости и смертности от рака. Ранняя диагностика позволяет улучшить показатели выживаемости пациентов; однако, она существенно затруднена отсутствием симптомов на ранних стадиях большинства опухолей мочеполовой системы. Проявление симптомов свидетельствует о поздней стадии рака, на которой лечение, если оно существует, становится менее эффективным. Помимо этого, пациенты, в том числе и из групп риска, пренебрегают инвазивными и потому неприятными скрининговыми процедурами (например, пальцевое обследование на рак простаты). В связи с этим крайне востребованы методологии простого и неинвазивного скрининга опухолей, чтобы уменьшить число диагностированных на поздней стадии и зачастую неизлечимых пациентов с раком мочеполовых органов.

Предлагаемые аналитические методы для определения специфичных биомаркеров слишком невыгодны экономически и сложны с инструментальной точки зрения, что препятствует их применению для массового скрининга (например, тандемные хроматографические методики или иммунологические тесты). В последнее время в научной литературе предлагается альтернативный подход: вместо того, чтобы искать отдельные молекулы-маркеры заболевания, исследователи выявляют опухоли по изменениям в общем химическом составе образцов мочи, вызванным новообразованием (иными словами, по «отпечаткам пальцев»).

В докладе будут представлены результаты наших исследований по созданию потенциометрических мультисенсорных систем, которые на основе измерений в образцах мочи позволяют с помощью методов машинного обучения спрогнозировать статус пациента относительно онкологических заболеваний. Подход был успешно апробирован при диагностике рака простаты (89 образцов мочи: 43 от пациентов с подтвержденным диагнозом и 46 от здоровой контрольной группы), где была достигнута 100% чувствительность и 93% специфичность классификации, и при диагностике рака мочевого пузыря (87 образцов мочи: 36 от пациентов с подтвержденным диагнозом и 51 от контрольной группы), где была достигнута 80% чувствительность и 75% специфичность.

Потенциометрические мультисенсорные системы на основе перфтормембран и поверхностно модифицированных углеродных нанотрубок для анализа препаратов сульфацетамида, подвергшихся УФ-деградации

Паршина А.В.[1], Ельникова А.С.[1], Кулешова В.А.[1], Колганова Т.С.[1], Сафронова Е.Ю.[2], Бобрешова О.В.[1]

[1]Воронежский государственный университет, Воронеж,
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
E-mail: parshina_ann@mail.ru

Деградация лекарственных веществ является одной из причин снижения качества фармацевтических препаратов. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных определению сульфаниламидов, методик их определения в присутствии простейшего представителя класса, образующегося при нарушении условий хранения препаратов, практически нет [1,2]. Сложность создания селективных ионофоров для потенциометрического определения родственных аналитов может быть компенсирована использованием мультисенсорного подхода [3]. В данной работе предложена потенциометрическая мультисенсорная система на основе ПД-сенсоров (аналитический сигнал – потенциал Доннана [4]) для анализа фармацевтических препаратов сульфацетамида, подвергшихся УФ-деградации. В качестве материалов ПД-сенсоров были исследованы перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие углеродные нанотрубки, которые были поверхностно модифицированы карбоксильными, сульфо- и 3-аминопропил-триметоксисиланольными группами. Введение в мембрану допантов, способных к неспецифическим кислотно-основным и гидрофобным взаимодействиям с аналитами, а также влияющих на эластичность матрицы и структуру пор и каналов перфтормембран позволило варьировать чувствительность ПД-сенсоров к анионам сульфаниламида, сульфацетамида, катионам натрия и продуктам диссоциации воды в исследуемых растворах ($1.0\cdot10^{-5}$-$1.0\cdot10^{-3}$ М, pH 4.68-10.56). Относительная погрешность определения ионов сульфацетамида, сульфаниламида и натрия в глазных каплях «Сульфацил натрия-СОЛОфарм» после УФ-обработки составила 3, 0.4 и 11% при относительном стандартном отклонении 7-9%. Контроль качества препаратов осуществлялся без подготовки проб, за исключением небольшого разбавления препарата. Показана возможность длительного использования массива сенсоров без повторной градуировки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, грант № МД-5732.2021.1.3.

Список литературы:

1. *Sayed R.A., Mohamed A.R., Hassan W.S., Elmasry M.S. // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2022. V.27. Article 100694. DOI:10.1016/j.scp.2022.100694.*
2. *Ahmed S., Anwar N., Sheraz M.A., Ahmad I. // J Pharm Bioallied Sci. 2017. V. 9. № 2. P. 126-134. DOI: 10.4103/jpbs.JPBS_184_16.*
3. *Ashina J., Babain V., Kirsanov D., Legin A. // Chemosensors 2021. V.9. P. 23. DOI: 10.3390/chemosensors9020023.*
4. *Safronova E., Parshina A., Kolganova T. et al. //Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. V. 873. Article 114435. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114435.*

Сессия: 29-У7/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 136 / Устный

Использование материалов на основе органических комплексов меди (II) в качестве электрохимических катализаторов окисления холестерина, глюкозы, мочевины и креатинина для их бесферментного определения

Охохонин А.В., Изможерова Ю.В., Чеботарева Д.В., Бахтина О.В., Ибатуллина А.А., Матерн А.И., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: a.v.ohohonin@urfu.ru

Развитие современных сенсоров и методов определения биологически значимых аналитов, таких как глюкоза, мочевина, креатинин и холестерин в последнее время имеют четкую тенденцию к замене рецепторов биологической белковой природы (ферменты, антитела) на синтетические аналоги, отличающиеся большей стабильностью и воспроизводимостью аналитического сигнала. В области электрохимических сенсоров перспективными материалами в этой связи являются катализаторы электрохимического окисления и/или восстановления аналитов (электрохимические катализаторы), генерирующие аналитический сигнал в виде прироста тока окисления или восстановления катализатора за счет окисления электронеактивных аналитов. К таким материалам относятся, например, наночастицы и нанотрубки из металлов, оксидов и углерода, а также проводящие полимеры. Особое значение имеют материалы на основе комплексных соединений ионов металлов с различными функциональными лигандами, так как вариация окружения ионов металлов может как значительно менять их электрокаталитические способности, так и предоставляет широкие возможности для эффективной иммобилизации их на рабочем электроде. К таким материалам относятся, в частности, производные бипиридинов и тиофена, комплексы ионов металлов с модифицированными бипиридинами: индивидуальные и как модификаторы магнитных частиц, и металл-органические каркасы (МОК).

Таким образом, цель работы состояла в изучении электрокаталитических свойств комплексов меди (II) с модифицированными бипиридинами в объеме диметилсульфоксида и на поверхности магнитных наночастиц и МОК на основе меди (II) по отношению к холестерину, глюкозе, мочевине и креатинину, а также в разработке лабораторных макетов микрофлюидных портативных систем для проведения анализа.

В результате проведенных исследований было показано, что рассмотренные комплексные соединения меди (II) эффективно катализируют электрохимическое окисление указанных аналитов с генерированием аналитического сигнала в форме прироста тока окисления катализатора в их присутствии. Изучено влияние типа лиганда и формы катализатора на чувствительность и селективность анализа. На основе полученных результатов разработаны лабораторные макеты микрофлюидных систем для определения указанных аналитов в потоке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-73-10077).

Рентгенофлуоресцентный анализ фармацевтических продуктов

Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, xray@crust.irk.ru

Представлен обзор состояния проблем, связанных с применением рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для изучения химического состава фармацевтических продуктов. Лекарствами называются вещества, применяемые для лечения, диагностики и профилактики заболеваний, а также для регуляции физиологических функций человека и животных. По агрегатному состоянию различают: твёрдые (порошки, таблетки, пилюли, гранулы, капсулы и др.); мягкие (мази, гели, пластики, свечи, пироги); жидкости (растворы, суспензии, эмульсии, линии, настои, сироп, настойки, жидкие экстракты) и газообразные (например, аэрозоли). РФА является подходящим методом для проведения экспрессного и недорогого многоэлементного анализа таких материалов [1]. Пределы обнаружения варьируются от 1 до 10 ppm для рентгеновской флуоресценции с дисперсией по длине волны и рентгеновской флуоресценции с дисперсией по энергии (EDXRF) и от 0,01 до 1 ppm для рентгеновской флуоресценции с полным внешним отражением в зависимости от элемента. В последние десятилетия XX века и в первые десятилетия XXI века, фармацевтические продукты регулярно становятся лакомой добычей для «специалистов» из криминальной сферы. К сожалению, эта проблема распространилась по всему миру и в настоящее время затрагивает все виды лекарств [2-4]. Всемирной организацией здравоохранения подсчитано, что ~11% всех лекарств являются некачественными или поддельными. Это особенно распространено в развивающихся странах. Фальсификация лекарств представляет угрозу для здоровья и жизни пациентов, а также приводит к экономическим потерям для пациентов и бизнеса. Подделки могут:

- не содержать активного ингредиента,
- содержать правильный полезный ингредиент, но в другом количестве,
- содержать неправильный активный ингредиент,
- содержать состав наполнителей (вспомогательных веществ), не соответствующих заданному производителем,
- содержать токсичные соединения,
- быть сложной комбинацией оригинальных и поддельных компонентов, оригинальная фирменная упаковка может повторно использоваться, вместо оригинальной «лекарственной формы» могут быть вложены другие более дешёвые,
- могут быть украдены или повторно использованы после истечения срока годности и переупакованы с новым сроком годности. Лекарственный препарат и упаковка должны быть проанализированы на этапе аутентификации.

Автором подготовлена таблица, в которой представлены сведения об анализируемых препаратах, определяемых элементах, применяемой аппаратуре, используемом варианте РФА, методике предварительной подготовки материала и способам перевода экспериментальных интенсивностей в концентрации элементов. Указывается также год публикации результатов исследования. Информация из литературы показывает, что стандартный анализ лекарственных средств не вызывает особых трудностей.

Список литературы:

1. *Ревенко А.Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в биологии и медицине // Аналитика и контроль. 2020. 24(4). С. 1–41.*
2. *Degardin K. et al. Authentication of pharmaceutical vials // Talanta. 2019. V. 198. P. 487–500.*
3. *Rebiere H. et al. Fighting falsified medicines: the analytical approach // J. Pharm. Biomed. Anal. 2017. V. 142. P. 286–306.*
4. *Revenko A.G. X-ray Fluorescence Analysis in Pharmacology // In book: X-Ray Fluorescence in Biological Sciences: Principles, Instrumentation, and Applications. Eds: V.K. Singh, J. Kawai, D.K. Tripathi. 2022. Ch. 31.P. 475–488.*

Сессия: 29-У8/2 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 296 / *Доклад не был представлен* Устный

Рентгенофлуоресцентное определение основных рудных и породообразующих элементов хромовых руд

Чубаров В.М.[1], Сычева В.И.[2], Финкельштейн А.Л.[1,2]

[1]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск*
[2]*Иркутский государственный университет, Иркутск*
e-mail: chubarov@igc.irk.ru

Специфику рентгенофлуоресцентного анализа хромовых руд определяют сложность гомогенизации сплавлением с боратными флюсами их основного компонента тугоплавкого минерала хромита $FeCr_2O_4$, изоморфные замещения в хромите Fe^{2+} на Mg^{2+} и Cr^{3+} на Fe^{3+} и Al^{3+} и, как следствие, присутствие аналитов в составе как рудных, так и силикатных минералов. При анализе порошковых проб размер частиц может оказывать существенное влияние на результаты, поэтому выбор оптимальной степени измельчения образцов является необходимым этапом разработки методики количественного рентгенофлуоресцентного анализа хромовых руд.

Для исследования были выбраны стандартные образцы хромовых руд с аттестованными содержаниями основных элементов (Fe, Cr, Mg, Al, Si), а также образцы хромовых руд, проанализированные методиками атомно-абсорбционного и спектрофотометрического анализа в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН **[1]**. Образцы спрессовали на подложке из борной кислоты и исследовали с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия). Зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитических Kα-линий элементов от времени измельчения показали, что аналитический сигнал для Fe и Cr увеличивается приблизительно на 5% отн. с уменьшением размера частиц, а для Si, Mg, Al уменьшается на 20 % отн. Такие изменения превышают допустимые значения погрешностей количественного анализа. Для минимизации влияния размера частиц был выбран способ истирания в шаровой вибромельнице в течение 30 минут, который позволил достигнуть среднего размера частиц около 20 мкм, при этом максимальный размер частиц не превышал 50 мкм. Измельчение позволило уменьшить остаточное стандартное отклонение градуировочной функции для Fe и Cr в 1.5-2 раза. Отклонения для результатов рентгенофлуоресцентного определения Mg и Si превышали допустимые значения для количественного анализа, поэтому образцы хромовых руд были также приготовлены способом сплавления со смесью метабората и тетрабората лития **[2]**, что позволило обеспечить количественное определение Al, Mg и Si, а также Fe и Cr для руд с относительно невысоким содержанием хромита (до 30 % мас. Cr). При анализе руд с высоким содержанием хромита при определении Fe и Cr наблюдалась систематическая погрешность, сопоставимая или превышающая погрешность анализа порошковых проб.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0005 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Список литературы:

1. *Скузоватов С.Ю., Белозерова О.Ю., Васильева И.Е., Зарубина О.В., Канева Е.В., Сокольникова Ю.В., Чубаров В.М. Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН: современное состояние методов изучения вещества на микро- и макроуровне // Геофизика и геотектоника. 2022. Т. 13, № 2.*
2. *Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, №2. С. 130-138.*

Возможности рентгеновских методов анализа при археологических реконструкциях: какую информацию аналитики могут дать археологам?

Пашкова Г.В., Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, e-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Анализ химического состава археологических артефактов и природных материалов, используемых для их изготовления, важен для изучения технологии древнего производства, оценки маршрутов транспортировки и культурных взаимосвязей между людьми, проживающими в различных регионах. Специфика археологического материала как объекта исследования обусловлена уникальностью находок и, как следствие, необходимостью их сохранения, что накладывает жесткие требования при его изучении с помощью аналитических методов. Обзор литературы показал, что при определении элементного состава в рамках археологических исследований доминирующая роль принадлежит методу рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Хорошо зарекомендовав себя при анализе горных пород и других геологических объектов, этот метод требует особого подхода при анализе археологических материалов, которые разнообразны по своему составу, форме, часто неоднородны и имеют неровную поверхность. Помимо традиционного XRF находят применение его варианты: портативный (pXRF), с использованием капиллярной оптики (μ-XRF), с полным внешним отражением (TXRF). При минералогических исследованиях в археологии широко используются рентгенофазовый анализ (XRD), сканирующая электронная микроскопия в сочетании энергодисперсионным анализом (SEM EDS) и электронно-зондовый микроанализ (EPMA).

Для рассмотрения возможностей рентгеновских методов при анализе керамики, каменного материала и других археологических находок основное внимание уделено следующим вопросам. Как нужно подготовить образцы к анализу и провести измерения? Какую информацию дают разные рентгеновские методы археологам для дальнейших реконструкций? Насколько целесообразно применение комплекса рентгеновских методов?

В докладе также будет представлен опыт исследования археологических материалов эпохи каменного века для исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-78-10084) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН.

Список литературы:

1. *Тетенькин А.В., Ветров В.М., Демонтерова Е.И., Пашкова Г.В., Канева Е.В. Аргиллитовые артефакты как источник информации о связях населения бассейна Витима в эпоху финального плейстоцена - среднего голоцена // Археология, этнография и антропология Евразии. 2018. №2. С. 16-24.*
2. *Maltsev A.S., Pashkova G.V., Fernández-Ruiz R., Demonterova E.I., Shuliumova A.N., Umarova N.N., Shergin D.L., Mukhamedova M.M., Chubarov V.M., Mikheeva E.A. Characterization of archaeological ceramics from eastern Siberia by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and principal component analysis // Spectrochimica Acta Part B. 2021. V. 175, 106012.*
3. *Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Чубаров В.М., Мальцев А.С., Амосова А.А., Демонтерова Е.И., Михеева Е.А., Шергин Д.Л., Пеллинен В.А., Тетенькин А.В. Сравнительный анализ методик рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 1. С. 20-33.*

Сессия: 29-У8/4 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 567 / Устный

Термическое воздействие электронного зонда на анализируемый микрообъем в рентгеноспектральном микроанализе

Степович М.А.[1)], Филиппов М.Н.[2)]

[1)]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского», Калуга, Россия;
[2)] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) традиционно считается неразрушающим методом анализа. Это утверждение базируется на том обстоятельстве, что образование радиационных дефектов электронами при типичных для микроанализа энергиях 5-25 кэВ при исследовании кристаллических неорганических материалов несущественно. При этом поверхностная плотность мощности более 10^9 Вт/см^2. Пи этом только 10 -20 % энергии электронов зонда идет на вторичные процессы (большую часть уносят обратно рассеянные электроны). Остальная часть переходит в тепло. При этом процесс торможения электронов весьма быстрый (10^{-11} – 10^{-13} с). Таким образом практически мгновенно формируется источник тепла размером, определяемым областью торможения электронов. Дальнейшая релаксация температуры определяется процессами теплопроводности, на несколько порядков величины более медленными, чем процессы торможения электронов. Это позволяет рассматривать их независимо. Экспериментальное измерение температуры перегрева анализируемого микрообъема электронным зондом для произвольного образца крайне затруднительна, поэтому особую роль в ЭЗМА приобретают способы расчетной оценки этого параметра.

В докладе представлены математические модели для следующих вариантов нагрева анализируемого микрообъема:

- стационарного нагрева анализируемого микрообъема на базе стационарного уравнения теплопроводности с различными граничными условиями в приближении - полусферической аппроксимации области торможения в однородном образце с постоянной и гауссовой плотностью генерации тепла с учетом переноса тепла только за счет теплопроводности образца (граничное условие – отсутствие потока тепла через поверхность образца); в этом приближении получены аналитические выражения для максимальной температуры перегрева анализируемого микрообъема от параметров эксперимента (диаметр электронного зонда, ток и энергия электронного зонда) и образца (плотность, теплопроводность);
- распределения стационарной температуры по поверхности образца для случая обмена теплом через поверхность по закону Ньютона-Рихмана (низковакуумный ЭЗМА) и обмена теплом излучением;
- распределения температуры по поверхности и по глубине образца для случая неоднородного образца;
- нестационарного процесса нагрева (установления температуры при мгновенном включении зонда) для однородной генерации тепла в полусферической аппроксимации области потерь энергии, позволившее получить аналитическое соотношения времени установления тепла в зависимости от параметров образца и условий эксперимента.

Сравнение результатов предложенных оценок с результатами статистического моделирования нагрева из литературных источников показало соответствие в пределах 10–15 %. Полученные результаты позволяют априорно оценивать величины перегрева объектов с низкой теплопроводностью.

Теоретические коэффициенты в уравнениях градуировки при проведении рентгенофлуоресцентного анализа

Калинин Б.Д.

Санкт-Петербург, kalinin_boris@mail.ru

Традиционный способ теоретических поправок получил развитие в части раздельного учета влияющих факторов: раздельный учет матричного поглощения, избирательного возбуждения и полихроматичности первичного возбуждения. Предложены варианты уравнений связи, сочетающие теоретические и эмпирические коэффициенты. Для теоретических уравнений связи предложен способ вариации численных значений коэффициентов влияния, позволяющий в несколько раз снизить остаточную погрешность градуировки. Уточнение значений коэффициентов проводится путём последовательного изменения численных значений коэффициентов на +/- 0.01 для каждого влияющего элемента до получения минимального значения остаточной погрешности градуировочной характеристики. Предложен и обоснован способ применения в качестве аналитического сигнала отношение интенсивностей аналитических линий. При переходе от интенсивностей линий к их отношениям численные значения теоретических коэффициентов влияния элементов, максимально влияющих на результаты определения хрома в сталях (титана, вольфрама и молибдена), снижались в 5, 10 и 10 раз соответственно, и остаточная погрешность градуировочного уравнения снижается практически до уровня статистической погрешности счета импульсов.

Другим типом теоретических коэффициентов в уравнениях связи являются абсорбционные факторы Pi: отношение абсорбционных свойств наполнителя к абсорбционным свойствам определяемого элемента. Способ анализа с учетом матричных эффектов с помощью абсорбционных факторов эквивалентен способу теоретических поправок с использованием диагональных членов матрицы коэффициентов влияния Kii, отражающих кривизну аналитических графиков определяемых элементов. Преимуществом этого способа является использование в качестве стандартов одноэлементных образцов (C_i=100%), интенсивности аналитических линий которых являются константами для функционирующего в заданном режиме спектрометра. Уравнения решаются методом последовательных приближений с расчетом на каждой итерации коэффициентов Pi.

Применение абсорбционных факторов в уравнениях связи позволяет проводить градуировку анализируемого материала, для которого отсутствуют адекватные стандартные образцы состава. В этом случае для градуировки используются стандартные образцы другого референтного материала с последующим пересчетом наклонов градуировочных графиков через абсорбционные факторы.

При необходимости определения содержания одного элемента в известном материале без проведения градуировки можно использовать отношение интенсивности этого элемента в материале к интенсивности одноэлементного образца с коррекцией на абсорбционный фактор. Снижение погрешности определения с коррекцией по сравнению с определением без коррекции для хрома в углеродистых сталях в 20 раз, для хрома в легированных сталях более чем в 10 раз, для цинка в латунях более чем в 40 раз, для ниобия в цирконии более чем в 400 раз, для примесей свинца и серы в органике (краски, автомобильное топливо, нефть и нефтепродукты) в несколько тысяч раз.

Расчет коэффициентов проводится по программам расчета теоретических интенсивностей. При реализации этих программ используются фундаментальные и аппаратурные параметры, которые известны с определёнными погрешностями. Эти погрешности сказываются в результатах анализа. Сочетание в градуировочных уравнениях способов применения эмпирических и теоретических коэффициентов позволяет в несколько раз снизить погрешность градуировочного уравнения.

Сессия: 29-У9/2 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 423 / Устный

Применение рентгеновского дифрактометра с позиционно-чувствительным детектором с большим угловым диапазоном регистрации для рентгенофазового анализа

Бахвалова Е.В., Архипов С.Н., Корнеев А.В.

ООО «Экросхим», Санкт-Петербург, Bakhvalova@ecohim.ru

Количественный рентгенофазовый анализ широко используется для контроля технологических процессов при переработке и обогащении минерального сырья в современном производстве.

Метод рентгеновской дифракции является не только дополнением к традиционным классическим методам анализа, но и часто основным методом, благодаря высокой информативности. Он не требует сложной и трудоемкой пробоподготовки. К тому же в условиях непрерывного производства и, соответственно, большого количества проб, одним из ключевых факторов является автоматизация и экспрессность анализа.

Обычно для получения дифракционной картины дифрактометр производит сканирование с небольшим угловым шагом (от долей до единиц градусов), что и определяет большое время анализа – десятки минут и даже часы. В свою очередь, перемещение трубки и детектора с малым шагом и необходимость статистически значимого набора информации приводит к необходимости применения мощных рентгеновских трубок, а соответственно и усложнению конструкции и габаритов прибора.

Регистрация полной дифрактограммы в широком диапазоне углов необходима для получения сведений о полном качественном составе образца. Это требует длительного времени. Зачастую на производстве необходимо контролировать содержание небольшого количества компонентов в узком диапазоне концентраций. В этом случае нет необходимости регистрации полной дифрактограммы, а достаточно определенного углового диапазона для регистрации основных линий, участвующих в количественном анализе. Для таких целей преимуществами обладает дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором с большим уголовным диапазоном.

На примере применения рентгеновского дифрактометра с позиционно-чувствительным детектором с большим угловым диапазоном регистрации показаны возможности организации рентгнофазового анализа сырья и продуктов алюминиевого и глинозёмного производства.

Так, благодаря применению позиционно-чувствительного детектора с угловым диапазоном регистрации в 43 град., возможен экспресс-анализ бокситов, шламов, глинозёма, электролитов алюминиевого производства. Время анализа при этом составляет от 2 до 10 минут, несмотря на то, что указанные продукты являются многофазными объектами.

Внедрение такого детектора в дифрактометр ЭКРОС XRF-9520 позволило упростить работу оператора с прибором и автоматизировать процесс измерения и анализа проб на алюминиевых заводах.

Сессия: 29-У9/3 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 613 / Устный

Рентгеновское аналитическое оборудование производства ООО «ЭКРОСХИМ»

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

ООО «Экросхим», Санкт-Петербург, Bakhvalov@ecohim.ru

Рентгеновские методы анализа широко используются в различных областях науки, в производстве, изучении материалов и при составлении экспертных заключений. Основным преимуществом является то, что эти методы являются неразрушающими. ООО «ЭКРОСХИМ» специализируется на производстве аналитического оборудования. Одним из направлений деятельности является разработка высокотехнологичных приборов, работа которых основана на методах рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа. На данный момент представлена линейка рентгеновских дифрактометров XRD 95XX, рентгенофлуоресцентных спектрометров XRF 9710 PEARL и рентгеновских микрозондов XRF 9720 STINGRAY, выпускаемых серийно.

Серия рентгеновских дифрактометров XRD 95XX предназначена для проведения качественного и количественного фазового анализа. Благодаря детектору с широким угловым диапазоном регистрации измерения на дифрактометре являются экспрессными. Различные приставки дают возможность проводить анализ как порошковых проб, так и пластин, проволок, монокристаллов, микро- и макрообъектов. Для проведения потоковых анализов разработана модель XRD 9520, оснащенная автосамплером на 20 проб.

Компактный рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF 9710 PEARL предназначен для качественного и количественного элементного анализа и позволяет проводить экспрессное одновременное определение от ^{11}Na до ^{95}Am. Спектрометр имеет модульную конструкцию. Благодаря этому он подходит как для потоковых анализов порошкообразных и прессованных проб на конвейере, так и для исследования крупногабаритных проб с использованием защитного кожуха. Образец может располагаться как над рентгеновской трубкой, так и под ней. Дополнительно прибор может быть оснащен гелиевым постом для повышения чувствительности определения легких элементов.

Для исследования микрообъектов ООО «ЭКРОСХИМ производит рентгеновский микрозонд XRF 9720 STINGRAY. Благодаря поликапиллярной линзе рентгеновский пучок фокусируется в точку диаметром до 20 мкм. Перемещение предметного стола позволяет проводить построение карт распределения элементов в объекте. Таким образом, с помощью микрозонда становиться возможным исследование неоднородности поверхности и поиск микровключений. Дополнительный датчик регистрации проходящего через объект рентгеновского излучения позволяет регистрировать рентгенографические изображения.

Дифрактометры и рентгенофлуоресцентные спектрометры дополняют друг друга и позволяют дать полную картину состава образца. Все оборудование подходит как для исследовательских работ в научно-исследовательских институтах и экспертных центрах, так для измерений входного сырья, технологических процессов и контроля качества продукции в заводских лабораториях. Благодаря небольшим размерам рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF 9710 PEARL может применяться также в полевых условиях.

Сессия: 29-У9/4 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 61 / Устный

Применение рентгеноспектрального микроанализа для исследования образцов лунного грунта (к 50-летию событий)

Сенин В.Г.
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского Российской академии наук, г. Москва,
e-mail: valsenin@mail.ru

24 сентября 1970 года в 8 часов 26 минут возвращаемый аппарат советской межпланетной автоматической станции Луна-16 совершил мягкую посадку недалеко от города Джезказган. На Землю были доставлены образцы лунного грунта, взятые в районе моря Изобилия. Это был безусловный успех беспилотной космонавтики. Общая масса колонки грунта, доставленной на Землю, составила 101 грамм.

Предстояла большая работа по всестороннему изучению лунного грунта. К тому времени в ГЕОХИ уже был накоплен приличный опыт в исследовании внеземного вещества в виде метеоритов. Этими работами руководил директор ГЕОХИ академик Александр Павлович Виноградов и естественно, что большой объём работ по анализу реголита лёг на наш институт.

Реголит представляет собой негомогенную смесь зёрен пород, минералов разного размера, формы и окраски, оплавленных и угловатых частиц. Для его изучения нужны были различные методы: рентгеноструктурный и рентгеноспектральный, масс-спектрометрия, мессбауэровская спектроскопия, ЭПР, активационный анализ и ряд других. Для координации этих работ А.П.Виноградов создал группу из ведущих специалистов по имеющимся в институте инструментальным методам анализа.

Ввиду уникальности материала, его небольшого количества и мелкодисперсности (максимальный размер частиц не превышал нескольких миллиметров) особенно актуальными были локальные методы исследования, в частности – рентгеноспектральный микроанализ. Группой микроанализа руководил Николай Петрович Ильин. Определение химического состава проводили на микроанализаторе ХМА-4В фирмы Hitachi. Поправки на взаимные влияния вводились по методу Ильина Н.П. и Лосевой Л.Е.. Были определены составы отобранных кристаллов оливинов, сферических частиц размером от 170 до 350 мм, шпинелей, магнитных частиц. Оливины содержат 30-50 мол.% фаялита. Сферические частицы представляют собой алюмосиликатные стёкла, значительно обогащённые CaO по сравнению со средним составом реголита. Шпинель диагностирована как хромпикотит. Показано, что магнитные частицы представляют собой сростки никелистого железа с алюмосиликатами. Большое внимание уделялось публикациям результатов, тем более, что и американские коллеги получили образцы нашего реголита и сравнивали свои результаты с нашими.

Большой интерес к этим работам проявляли пресса, телевидение, кинохроника. Первые результаты по проекту Луна-16 были сообщены на пресс-конференции в Московском Доме учёных, состоявшейся 29 октября 1970 года. Открывал пресс-конференцию М.В.Келдыш. Основной доклад сделал А.П.Виноградов. Результаты исследования реголита были опубликованы в сборнике «Лунный грунт из Моря Изобилия», М. Наука, 1974.

Изучение индивидуальных частиц всех компонентов реголита позволило решить ряд вопросов его происхождения и определения роли вторичных процессов лунного выветривания.

Сессия: 29-У9/5 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 174 / Устный

Определение химического состава солеотложений из оборудования для подготовки нефти методами рентгеноспектрального анализа

Полякова Н.В., Суховерхов С.В.

ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, polyakova@ich.dvo.ru

В процессе добычи, подготовки и транспортировки нефти возникают благоприятные условия для образования отложений, состоящих из смеси попутно добываемой воды, органических соединений и неорганических солей. В зависимости от природы попутно добываемой, а также закачиваемой для поддержания пластового давления воды и породы пласта, состав неорганической части отложений может различаться в разных скважинах даже в условиях одного месторождения. Определение химического состава солей является важной задачей, это позволяет подобрать оптимальные с точки зрения доступных технических средств и экономической целесообразности условия эксплуатации оборудования, при которых осложнения от образования солеотложений будут минимизированы. Целью настоящей работы была разработка общего методического подхода для определения качественного и количественного состава неорганической части отложений из оборудования подготовки нефти методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного (ЭДРФА) и рентгенофазового (РФА) анализа. В качестве объектов использовали отложения из нефтепромыслового оборудования морских платформ.

Образцы отложений, представляющие собой смесь воды, нефти, органических и неорганических соединений в разных соотношениях подготавливали следующим образом – жидкую часть, по возможности, отфильтровывали, остаток промывали горячим толуолом для отделения нефти и растворимых органических соединений, затем сушили при 105°С, измельчали, часть озоляли при 600°С. Для определения элементного состава использовали и промытые образцы, и золу. Образец запрессовывали на подложку из борной кислоты, измерения спектров методом ЭДРФА проводили на приборе Shimadzu EDX-800HS, источник возбуждения - трубка с Rh-анодом, время экспозиции 100с. Для определения минерального состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) по методу Брегга-Бретано с вращением образца.

В спектрах всех образцов отложений присутствуют характеристические линии кальция, железа, стронция, бария и серы. Также, в большинстве образцов присутствуют сигналы кремния, магния, алюминия, натрия и хлора. В некоторых образцах присутствуют линии переходных металлов – хрома, никеля, марганца, титана. По данным рентгенофазового анализа, неорганическая часть отложений представляет собой смесь карбонатов щелочноземельных металлов, сульфата бария, алюмосиликатов натрия и калия и оксидов железа. В зависимости от места отбора проб в технологической цепочке обработки и подготовки нефти, состав и соотношение компонентов меняется, в частности, в узлах, где происходит окончательное отделение воды от нефти (электродегидратор, сепаратор) появляются сульфиды и выделяется сероводород. В узлах, где происходит отделение газа, осадок содержит хлориды натрия и калия. В системе поддержания пластового давления в осадках преобладают сульфаты.

Таким образом, исследование минерального состава позволяет подбирать оптимальные методы ингибирования осадкообразования и способы удаления отложений в нефтепромысловом оборудовании.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021-2023 годы
№ FWFN (0205)-2022-0002.

Сессия: 29-У9/6 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 374 / *Доклад не был представлен* Устный

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (TXRF) как перспективный метод для решения геологических задач: анализ микрокристаллов апатита

Мальцев А.С., Иванов А.В., Пашкова Г.В., Чубаров В.М.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, artemmaltsev1@gmail.com

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с полным внешним отражением (TXRF) в настоящее время является одним из немногих аналитических методов, обеспечивающих быстрый и экономичный многоэлементный анализ различных жидких и твердых образцов. Однако, в отличие от классического рентгенофлуоресцентного анализа или масс-спектрометрии, TXRF не является широко распространенным методом для анализа геологических материалов [1]. В докладе предложена методика анализа одиночных зерен апатита размером до 50-60 мкм и массой несколько мкг с использованием TXRF. Непосредственное приготовление одиночного микрокристалла апатита на кварцевом носителе с помощью процедуры разложения азотной кислотой и количественного определения с использованием стехиометрического значения P в качестве внутреннего стандарта позволило одновременно определить макро- и микро-элементы в пробах (от K до U). Валидация методики TXRF выполнена с помощью анализа стандартных образцов (Durango и Otter Lake) и сравнения результатов с методом LA-ICP-MS. Предложенная методика TXRF быстрее, дешевле и проще в процедуре количественного определения, чем масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS), которая известна как рутинный метод элементного анализа микрокристаллов апатита в геологических приложениях. Содержание элементов в апатите было определено с помощью TXRF при изучении происхождения апатита Слюдянки [2,3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00035, https://rscf.ru/project/22-77-00035/. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН

Список литературы:-

[1] Maltsev A.S., Pashkova G.V., 2022. Application of Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry (TXRF) to Geological Objects: Experience of the TXRF Laboratory, Centre for Geodynamics and Geochronology. Geodynamics & Tectonophysics 13 (2s), 0601. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0601

[2] Maltsev, A.S., Ivanov, A.V., Chubarov, V.M., Pashkova, G.V., Panteeva, S.V. and Reznitskii, L.Z., 2020. Development and validation of a method for multielement analysis of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. Talanta 214 (120870). https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120870.

[3] Maltsev A.S., Ivanov A.V., Pashkova G.V., Marfin A.E., Bishaev Y.A., 2021. New prospects to the multi-elemental analysis of single microcrystal of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 184 (106281). https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106281.

Сессия: 29-У9/7 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 558 / Устный

Исследование влияния подготовки пробы на результаты рентгенофлуоресцентного анализа каолиновых глин

Куминова Я.В., Прохоров А.Д., Филиппов М.Н., Филичкина В.А.

Федеральное государственное автономное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, kuminova.yv@misis.ru

На сегодняшний день вследствие ограничения ресурсной базы теряют свою значимость традиционные схемы получения из бокситов металлургического глинозема − главного компонента для производства алюминия. В этой связи актуальны отечественные запасы каолиновых глин, ресурсный потенциал которых в России оценивается в 2,7 млрд. т.

Поскольку каолиновые глины относятся к категории высококремнистого сырья, для их переработки хорошо опробованная классическая технология по способу Байера неприменима. В настоящее на основе каолиновых глин внедряется так называемая кислотная технология, включающая на этапе подготовки высококремнистого сырья процесс отделения оксида кремния. Новая технология потребовала пересмотра подходов аналитического контроля.

В работе исследован этап подготовки проб каолиновых глин для рентгенофлуоресцентного анализа, который на данный момент недостаточно изучен и не стандартизирован. Построен план эксперимента, исследованы зависимости гранулометрического состава проб от времени истирания (от 0 до 90 с) и интенсивности аналитического сигнала от размера частиц.

Гранулометрический анализ, проведенный на лазерном анализаторе частиц Shimadzu SALD7500nano, показал, что после истирания пробы более 40 с размер частиц значительно не изменяется. Значение среднего размера частиц составило 2,54 мкм.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что существует определенная тенденция зависимости аналитического сигнала от времени истирания образцов. Для матричных элементов (Al, Si) максимальный и стабильный аналитический сигнал достигается при времени истирания от 50 до 60 с, для примесных элементов – при 40 с. Предложено использовать время истирания пробы 50 с, поскольку дальнейшее увеличение времени истирания не вносит существенного вклада в изменение аналитического сигнала.

Для выбранных условий подготовки пробы проведен рентгенофлуоресцентный анализ серии проб, контроль правильности результатов РФА осуществлен с использованием атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Оценка значимости расхождений результатов анализа с помощью t-критерия показала, что все расхождения незначимы. Полученные результаты рентгенофлуоресцентного определения основных и примесных компонентов в образцах каолиновых глин согласуются с результатами высокоточного метода АЭС ИСП.

Количественное определение органических соединений методом лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов

Гречников А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия , E–mail: grecnikov@geokhi.ru

В докладе рассматриваются подходы к решению одной из основных проблем метода лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов - проблемы количественного определения органических соединений. В основе предлагаемой методологии анализа лежат следующие решения:

1. Способ формирования активного поверхностного слоя, включающий двухэтапную обработку монокристаллических кремниевых подложек лазерным излучением в ионном источнике масс-спектрометра. В результате такой обработки формируется нанокристаллический поверхностный слой, обеспечивающий высокую эффективность ионизации органических соединений. Особенностью способа является возможность многократного использования кремниевой подложки после «удаления» старого активного слоя и создания на его месте нового слоя с такими же ионизационными свойствами. Способ обеспечивает высокую эффективность ионизации, воспроизводимость ионизационных свойств поверхности и позволяет формировать активную поверхность непосредственно перед масс-спектрометрическим анализом, что исключает ошибки, связанные с изменением ионизационных свойств поверхности при хранении.

2. Непрерывный мониторинг ионизационных свойств поверхности кремниевой подложки с использованием эффузионной ячейки Кнудсена, создающей постоянный и хорошо контролируемый поток молекул соединения, выбранного в качестве внешнего стандарта. Нормирование ионного сигнала аналита на ионный сигнал этого соединения (нормализация по единичному вектору) позволяет компенсировать изменения аналитического сигнала, обусловленные неконтролируемыми изменениями плотности энергии лазерного излучения и ионизационных свойств поверхности кремния;

3. Сканирование поверхности кремниевой подложки лазерным лучом. Такое сканирование позволяет:

- снизить погрешности измерений, вызванные неравномерным нанесением пробы и неоднородностью ионизационных свойств активного поверхностного слоя «от точки к точке»;
- повысить чувствительность анализа за счет увеличения облучаемой лазером площади;
- увеличить динамический диапазон масс-спектрометра в тех случаях, когда он ограничен динамическим диапазоном системы регистрации ионов.

4. Оптимизация параметров лазерного излучения: частоты следования импульсов и плотности энергии в импульсе;

5. Использование воспроизводимых способов ввода анализируемых проб в ионный источник лазерного масс-спектрометра.

Аналитические возможности предлагаемых подходов продемонстрированы на примерах определения физиологически активных соединений в биологических жидкостях.

Сессия: 30-У1/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 590 / Устный

1-Пиренилбороновая кислота — реакционная матрица для анализа полифункциональных соединений методом масс-спектрометрии МАЛДИ

Зименс М.Е., Жиляев Д.И., Борисов Р.С.

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, Москва, zimens@ips.ac.ru

1-Пиренилбороновая кислота (1-ПБА) -- широко применяемое матричное соединение для детектирования вицинальных диолов методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Причиной этого является не только способность этого вещества поглощать и передавать энергию лазерного излучения аналитам, но и его химическое взаимодействие с ними, приводящее к образованию соответствующих циклических производных. Появления в продуктах дериватизации полиароматического фрагмента позволяет им принимать участие в процессах ионообразования, связанных с передачей электрона. Таким образом в ходе ионизации сначала происходит фотоионизация матричного соединения, которое затем в газовой фазе взаимодействует с молекулами соответствующих производных с образованием молекулярных ион-радиклов. Интересно, что такие процессы обычно протекают только при детектировании с помощью МАЛДИ металлорганических соединений и крайне редко наблюдаются в случае соединений, не имеющих металлов в своем составе. В нашей работе мы изучили возможность использования 1-ПБА для детектирования соединений, обладающих функциональными группами различного строения.

Для проверки применимости 1-ПБА в указанных целях нами были использованы различные модельные соединения, включая α-гидроксикарбоновые кислоты, алифатические, алициклические и ароматические соединений, содержащих 1,2-аминольные, 1,2-диаминогруппы. Масс-спектры МАЛДИ получали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed (Bruker Daltonics Inc., Германия), оснащенном твердотельным УФ-лазером (λ 355 нм) и рефлектроном, в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Дериватизацию аналитов проводили путем нагревания смеси 10 мг аналита, 10 мг 1-ПБА и 20 мг сульфата магния в 1.5 мл ацетонитрила (реже ДМФА) на орбитальном шейкере в течение 30 мин при 85ºС. Полученную реакционную смесь наносили на стальную мишень без каких-либо дополнительных процедур.

Анализ полученного массива данных показал, что во всех случаях в полученных масс-спектрах наблюдались интенсивные пики катион-радикалов соответствующих производных с высоким соотношением сигнал/шум. Полученные результаты подтверждают принципиальную возможность использования 1-ПБА, как матрицы для детектирования широкого круга полифункциональных аналитов. Более того, формирование ион-радикалов, а не протонированных или катионизированных молекул, как при использовании традиционных матричных соединений, возможно позволит более эффективно использовать методы последующей активации ионов. Можно предположить, что масс-спектры ионов-продуктов фрагментации таких производных по своей информативности будут более близки к масс-спектрам ионизации электронами за счет распада по механизмам свойственным этому методу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 19-33-60037 Перспектива.

Сессия: 30-У1/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 439 / Устный

Масс-спектрометрия с электрораспылением - главный метод масс-спектрометрического анализа нелетучих веществ и соединений (к 40-летию метода ЭРИ АД/Электроспрей)

Галль Л.Н., Мурадымов М.З., Краснов Н.В., Явор М.И., Помозов Т.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, m.muradymov@gmail.com

В докладе будут рассмотрены:

- История создания метода ЭРИАД.
- Основные физические принципы построения масс-спектрометров с электрораспылением и модели процесса ионизации электрораспылением.
- Эволюция источников ионизации электрораспылением и газодинамических интерфейсов.
- Сочетание ЭРИ АД с различными типами масс-анализаторов.
- Аналитические особенности метода и некоторые примеры применения.

Сессия: 30-У1/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 204 / Устный

Новые возможности импульсного тлеющего разряда с времяпролетным детектированием ионов при определении летучих органических соединений

Ганеев А.А.[2,1], Губаль А.Р.[1,2], Чучина В.А.[2 1], Кравцов Д.В.[2,3], Строганов А.А.[2]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*
[2]*ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург*
[3]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
ganeev@lumex.ru

В последнее время масс-спектрометрия тлеющего разряда, традиционно используемая для анализа твердотельных проб, успешно применяется для ионизации и последующего определения летучих органических соединений (ЛОС) [1-4]. В настоящем докладе рассмотрена возможность прямого определения ЛОС в воздухе с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с микросекундным импульсным тлеющим разрядом в ячейках с различными типами катодов. Разрядная ячейка масс-спектрометра была модифицирована для прямого анализа газовых проб путем введения в канал ввода аргона кварцевого капилляра. Исследованы различные классы органических соединений (ароматические и алифатические углеводороды, спирты, карбоновые кислоты и их производные).

Показана высокая эффективность Пеннинговского механизма ионизации ЛОС с помощью метастабильной молекулы N_2* в послесвечении воздушного импульсного тлеющего разряда, что обеспечило высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения. Чтобы лучше понять механизм ионизации и обеспечить оптимальные параметры разряда, оценено влияние материала катода на чувствительность метода для нескольких ЛОС. При определении спиртов наблюдается достаточно интенсивное образование ассоциата MN_2^+, что может упростить идентификацию соединений этого класса с помощью предлагаемого подхода. Представлены градуировочные зависимости для многокомплнентных смесей. Показано, что в импульсном тлеющем разряде при средней мощности разряда менее 2 Вт наблюдается низкий уровень фрагментации ЛОС по сравнению не только с электронной ионизацией, но и с другими вариантами тлеющего разряда (RF, DC, Pulsed DC). Представлены масс-спектры большого числа ЛОС, которые сравниваются с масс-спектрами электронной ионизации.

Разработанный метод может найти применение в области диагностики различных заболеваний (в первую очередь рака легких) по выдыхаемому воздуху, а также в мониторинге окружающей среды и технологическом контроле.

Работы по разработке методических подходов к определению содержания ЛОС в воздухе проводились при поддержке гранта РНФ (грант No. № 22-23-00636).

Список литературы:

[1]. J. Fandino, M. Bouza, J. Pisonero, D. Blanco, A. Sanz-Medel, N. Bordel. Analytica Chimica Acta, 1038 (2018), 59-66.

[2]. Y. Nunome, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, K. Wagatsuma, Talanta, 204 (2019) 310-319.

[3]. A. Gubal, V. Chuchina, N. Ivanenko, R. Qian , N. Solovyev, A. Ganeev. Spectrochimica Acta Part B. 173 (2020), 105986.

[4]. A. Gubal, V. Chuchina, Y. Lyalkin, N. Ivanenko, N. Solovyev, A. Stroganov, and A. Ganeev. Atomic Spectroscopy. 42 (2021), 120-127.

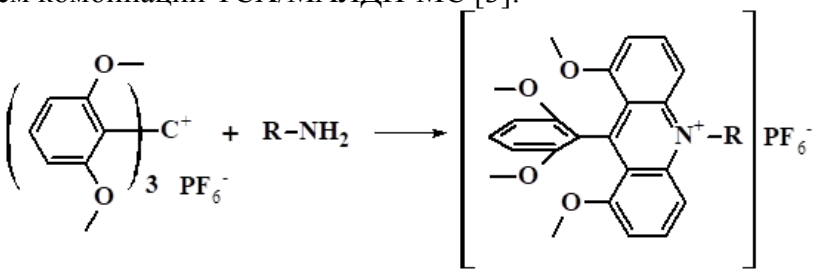
Сессия: 30-У1/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 557 / Устный

Дериватизации с введением фиксированного заряда для детектирования олигопептидов методами масс-спектрометрии МАЛДИ и ИЭР

[1]Ильюшенкова В.В., [2]Зименс М.Е., [2]Половков Н. Ю., [3]Топольян А.П., [2,3]Борисов Р.С.

[1]ИОХ РАН, г.Москва
[2]ИНХС РАН, г.Москва, borisov@ips.ac.ru
[3]РХТУ им Д.И.Менделеева, г.Москва

Фактически незаменимым высокочувствительным и экспрессным методом изучения состава пептидома является масс-спектрометрия на базе различных мягких методов ионизации [1]. Однако при детектировании малых пептидов этими методами часто возникают проблемы, вызванные влиянием матричных эффектов и необходимостью обнаружения целевых сигналов в зашумленных низкомолекулярных областях масс-спектра. Один из распространенных подходов, направленных на устранение этого недостатка, основан на использовании дериватизации. В случае олигопептидов для этого чаще всего используют ацилирование концевой аминогруппы с введением легкоионизируемого фрагмента или фиксированного заряда [2]. Удобным вариантом такой дериватизации может быть модификация первичной амино-группы пептида реакцией с катионом трис-(2,6-диметоксифенил)метилия, эффективность которой была продемонстрирована нами при анализе аминов и аминокислот, в том числе с использованием комбинации ТСХ/МАЛДИ-МС [3]:



В настоящем исследовании данный дериватизационный принцип распространен на случаи анализа малых пептидов. Масс-спектры МАЛДИ и ИЭР продуктов дериватизации модельных соединений содержали интенсивные пики соответствующих катионов. Благодаря высокому массовому числу, целевые пики ионов располагаются в области, свободной от матричных шумов, а масс-спектры продуктов активации соударением этих ионов позволяет устанавливать аминокислотную последовательность. Сравнение пределов обнаружения для недериватизированых и модифицированных дипептидов показывает, что получение производных позволяет снизить эти величины на два порядка.

Список литературы:

1. *Заикин В.Г., Борисов Р.С. Масс-спектрометрия как важнейшая аналитическая основа ряда омиксных наук // Масс-спектрометрия. 2021. Т. 18, №1. С. 4-31.*
2. *Zaikin V.G., Borisov R.S. Options of the main derivatization approaches for analytical ESI and MALDI mass spectrometry // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. DOI: 10.1080/10408347.2021.1873100.*
3. *Esparza C., Polovkov N.Yu., Topolyan A.P., Borisov R.S., Zaikin V.G. // J. Chromatogr. A. 2020. Vol. 1626. P. 461335*

Сессия: 30-У2/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 127 / Устный

Определение биомаркеров отравляющих веществ в растениях, выращенных в зараженной среде

Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, vokuevmihail@mail.ru

Химические соединения, классифицирующиеся как химическое оружие (ХО), являются весьма токсичными и опасными соединениями, поэтому их производство, накопление и применение запрещено Конвенцией о запрещении ХО. Несмотря на запрет использования, изготовления и транспортировки отравляющих веществ, опасных для жизни и здоровья людей, за последние десятилетия все же известны факты подтвержденного использования ХО против мирного населения. Представители ХО крайне токсичны и даже невысокие дозы могут вызвать необратимые процессы в живом организме. Существует множество относящихся к ХО соединений, которые отличаются по физиологическому воздействию, поэтому для минимизации последствий возможного контакта с ХО важно идентифицировать класс отравляющего вещества. Это достигается путем поиска характерных метаболитов в объектах разной природы: почва, природные воды биологические жидкости, смывы с поверхностей. В этой связи важной является задача расширения круга объектов для обнаружения, идентификации и определения отравляющих веществ.

В данной работе изучали возможность накопления растениями маркеров отравляющих веществ нервно-паралитического и кожно-нарывного действия, а также определяли их содержание. Растение кресс салат выращивали гидропонически в растворе шести маркеров сернистых ипритов, а плющ обыкновенный выращивали в почве, предварительно обработанной раствором фосфорорганических соединений, в котором содержались метилфосфоновая кислота с ее алкиловыми (этил-, изопропил-, изобутил-, циклогексил-, пинаколил-) эфирами. Для анализа образцов использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию – масс-спектрометрию. Для достижения высокой чувствительности и селективности определения применяли режим мониторинга выбранных реакций. В результате работы было выявлено, что растения могут выступать в роли накопителей изучаемых соединений и, как минимум, в течение месяца в них можно обнаружить характерные биомаркеры, что в свою очередь предоставляет возможность делать выводы о факте применения химического оружия.

Сессия: 30-У2/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 596 / Устный

Развитие методов количественной масс-спектрометрии для протеомных биомедицинских исследований.

Кононихин А.С., Бржозовский А.Г., Бугрова А.Е., Индейкина М.И., Захарова Н.В., Ковалев Г.И., Борхерс К.Г., Николаев Е.Н.

Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), Москва

Масс-спектрометрия является одним из основных методов при проведении широкомасштабных протеомных исследований. Протеомика на базе методов масс-спектрометрии обладает уникальным потенциалом не только в фундаментальных исследованиях многообразия белков, но и в качестве подхода к точной медицине и ранней диагностики различных заболеваний, а также оценке состояния здорового человека. В то время как геномика может быть очень полезна для прогнозирования риска заболевания, протеомика, с другой стороны, позволяет сделать оценку состояния организма в данный момент времени.

Количественный анализ и определение абсолютных концентраций белков является одной из главных целей современной клинической протеомики. Золотым стандартом для количественного анализа является метод таргетной (целевой) жидкостной хромато-масс-спектрометрии на основе мониторинга множественных/параллельных реакций (MRM/PRM). Данный подход позволяет получать количественные данные с наибольшей точностью и воспроизводимостью за счёт использования пептидных стандартов, меченных стабильными изотопами (SIS). В настоящее время активно продолжаются работы по усовершенствованию количественных методов. В первую очередь, развитие методов происходит за счет использования масс-спектрометрии высокого разрешения, что дает новые преимущества, включая повышенную скорость и специфичность анализа, а также возможность большего мультиплексирования белков/пептидов в единицу времени по сравнению с классическим MRM-MS анализом. Недавно разработанный метод PRM-PASEF, основанный на технологии параллельного накопления в ячейки ионной подвижности и последовательной фрагментации и детекции во время пролетном масс-спектрометре (TIMS-TOF), имеет все выше перечисленные преимущества и активно используется в нашем коллективе. Будет представлено несколько примеров применения современных подходов количественной масс-спектрометрии для решения биомедицинских задач, включая диагностику некоторых социально значимых заболеваний.

Сессия: 30-У2/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 288 / Устный

Масс-фрагментация положительных и отрицательных ионов изомеров ди- и тринитротолуолов, меченых изотопом N^{15}

Терентьев А.Г., Юдин Н.В., Хатымов Р.В., Некрутенко Р.Е., Фомина Ю.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, terentev.a.g@muctr.ru

В работе представлено сравнение масс-фрагментации положительных ионов электронной ионизации и фрагментации отрицательных ионов резонансного захвата электронов изомеров ди- и тринитротолуолов, полученных на газовом хроматографе с квадрупольным детектором.

Показаны различия в регистрируемом масс-спектре не только по регистрируемым знакам ионов, но и между изомерами. Поскольку в исследуемых веществах одна из нитрогрупп имеет изотопный атом азота N^{15}, и ее положение в молекуле нитротолуолов точно известно, что позволяет сравнивать процессы с участием нитрогрупп. По регистрируемой интенсивности пиков ионов, содержащих или не содержащих изотопный атом азота N^{15}, можно говорит о вероятных направлениях фрагментации ди- и тринитротолуолов.

Полученные в ходе работы результаты дополняют данные, полученные в исследованиях других авторов, позволяют более надежно интерпретировать направления масс-фрагментации как положительных, так и отрицательных ионов.

Сессия: 30-У2/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 307 / Устный

Скрининг и определение азотсодержащих органических соединений в снеге методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения с твердофазной экстракцией с перемешиванием

Латкин Т.Б., Косяков Д.С, Ульяновский Н.В.

Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, E-mail: tomdamnnorth@gmail.com

Азотсодержащие органические поллютанты все чаще обнаруживаются при исследовании атмосферного воздуха и снежного покрова Арктики. К ним относятся как известные приоритетные загрязняющие вещества (например, пиридин), так и новые (эмерджентные) соединения, поступающие в атмосферу в результате хозяйственной деятельности в регионе или глобальной циркуляции воздушных масс.

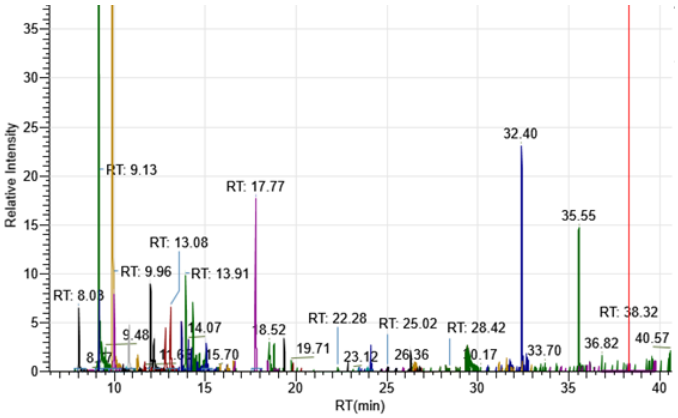


Рисунок – ТД-ГХ-МСВР хроматограмма пробы снега по выбранным ионам азотсодержащих соединений

Наиболее эффективным методом поиска, идентификации и определения широкого круга азотсодержащих соединений в снеге является газовая хроматография – масс-спектрометрия высокого разрешения (ГХ-МСВР), однако ключевой проблемой его применения является пробоподготовка, обеспечивающая эффективное извлечение и концентрирования аналитов, присутствующих в следовых концентрациях. Для ее решения нами предложено использование твердофазной экстракцией с перемешиванием (SBSE), реализуемой с использованием магнитного мешальника с сорбционным покрытием. В качестве тестовых аналитов использованы 35 соединений различных классов, преимущественно гетероциклические соединения: пиридин, пиррол, пиразол, имидазол, индол, их метильные производные. Сравнение эффективности сорбционных покрытий на основе полиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана, показало, что последние обладают преимуществом и позволяют достигать больших степеней извлечения аналитов. Проведена оптимизация условий экстракции и термодесорбции. Сочетание SBSE в течение 1 ч из 0,5 л водного образца с прямой термодесорбцией сконцентрированных аналитов и ГХ-МСВР анализом обеспечило достижение пределов обнаружения на уровне десятков нг/л и избежать загрязнения исследуемых проб, присущего традиционным методам жидкость-жидкостной экстракции с упариванием больших объемов экстракта.

Разработанный подход успешно апробирован при исследовании образцов снега, отобранных в Архангельской области, в которых в качестве основных азотсодержащих поллютантов были идентифицированы пиридин и его производные (2-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин и т.д.), пирол и его производные (N-метилпирол, 2,5-диметилпирол), пиразин, а также 2-цианопиридин.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 0793-2020-0007).

Сессия: 30-У2/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 466 / Устный

О расширении возможностей оборудования ГХ/МС в базовой комплектации переключением в режим генерации отрицательных ионов резонансным захватом электронов

Хатымов Р.В., Терентьев А.Г.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, rustem@muctr.ru

С постоянным усложнением задач идентификации и количественного определения химических соединений в сложных смесях повышаются и требования к методам и аппаратуре для их решения, к их надежности, чувствительности, быстродействию, универсальности, компактности и экономичности. В настоящее время для анализа смесей низкомолекулярных соединений широко используется метод газовой капиллярной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС). Применяемый здесь классический метод масс-спектрометрии положительных ионов с электронной ионизацией (МС ПИ ЭИ) имеет как свои преимущества, так и недостатки. Такой недостаток, как глубокая фрагментация ионов лабильных соединений, препятствующая установлению молекулярной массы, может быть возмещен с помощью метода химической ионизации. Однако последний сложен в обращении и отличается неудовлетворительной межприборной воспроизводимостью и, как правило, отсутствием пиков фрагментных ионов, важных для установления структуры анализируемого соединения, а также требует дополнительных приборных опций – специального ионного источника и громоздкого оборудования (баллонов с газами-реагентами), что сводится к излишним материальным и временным затратам. В то же время, дополнить стандартные возможности ГХ/МС можно и в рамках базовой комплектации – переключением в малораспространенный недокументированный производителями оборудования режим генерации отрицательных ионов (ОИ) резонансным захватом электронов (РЗЭ) [Хатымов Р.В., Терентьев А.Г. // Известия АН. Сер. Хим., 2021. - № 4. – С. 605-646]. В техническом плане этот режим мало чем отличается от классического, поскольку для образования ОИ необходимо лишь контролируемо понизить энергию ионизирующих электронов от стандартного значения 70 эВ до «субионизационного» диапазона 0 – 10 эВ и переключить полярность узлов масс-спектрометра на регистрацию отрицательных ионов. В фундаментальном же плане физика процессов РЗЭ существенно отличается от процессов ЭИ. Появляющаяся уникальная для каждого соединения резонансная зависимость интенсивности выхода ОИ от энергии захватываемых электронов предоставляет редкую возможность различать изомерные молекулы практически любого вида изомерии; ограниченное время жизни ОИ и наличие строгих правил фрагментации ОИ приводит к относительной малолинейчатости и предсказуемости масс-спектров ОИ РЗЭ; особая избирательность к диссоциации определенных межатомных связей и высокая чувствительность к электронофильным молекулам обуславливают целый ряд преимуществ метода МС ОИ РЗЭ, причем зачастую именно в тех случаях, когда классический метод МС ПИ ЭИ оказывается неэффективным (при определении молекулярной массы, различении изомеров, обнаружении субмикроколичеств некоторых веществ, установлении местоположения кратных связей и иных тонких структурных особенностей молекул). В докладе обсуждаются особенности масс-спектров ОИ, их характеристичность и границы применимости для решения структурно-аналитических задач, а также специфика практического применения режима РЗЭ на распространенных аппаратных комплексах ГХ/МС производства ЗАО СКБ Хроматэк в контексте малозатратного внедрения дополнительного информативного метода в практику работы аналитических лабораторий.

Сессия: 30-У2/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 97 / Устный

Разработка подхода к экспрессной характеризации состава мономерных фрагментов макромолекул лигнина методом диссоциации, активированной соударениями

Пиковской И.И., Косяков Д.С.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова, г.Архангельск, e-mail: i.pikovskoj@narfu.ru

Лигнин является вторым по распространённости биополимером в природе и считается перспективным источником широкого круга органических соединений. Определение относительного содержания сирингильных (S), гваяцильных (G) и n-гидроксифенильных (H) структурных единиц или т.н. S/G/H-соотношений в лигнине является первоочередной задачей в его характеристике. Анализ такого сложного объекта предполагает применение наиболее информативных методов аналитической химии, которые приходят на смену применявшимся ранее для изучения лигнинов химическим деградационным методам, основанным на реагентной или термической деполимеризации макромолекул в различных условиях и анализе смесей, образующихся мономерных продуктов.

В данной работе предложен новый способ экспрессного определения S/G/H-соотношений в препаратах лигнина, основанный на одновременной активированной соударениями диссоциации ионов-предшественников лигнинных олигомеров в широком диапазоне m/z с применением метода масс-спектрометрии Orbitrap с фотоионизацией при атмосферном давлении.

Развитие данного подхода осуществлялось путем проведения экспериментов на модельных соединениях, содержащих в своём составе наиболее распространённые в биополимере функциональные группы и межструктурные связи, а также малоизмененных препаратах лигнинов различного ботанического происхождения. Было установлено, что применение высоких энергий соударения (> 30 эВ) нежелательно из-за активного протекания реакций деметилирования и деметоксилирования. Как показали эксперименты на модельных соединениях, даже минимальные энергии соударения (порядка 10 эВ) позволяют разрушить межструктурные связи с высвобождением и сохранением первоначальной структуры исходных мономеров без их последующих трансформаций. В экспериментах на препаратах лигнина нами предложено использование диапазона ионов-предшественников с m/z 300–1000, охватывающего наиболее интенсивные пики в масс-спектре, принадлежащие структурам димеров-гексамеров лигнина. В получаемом с применением техники ФИАД-МС/МСВР наборе мономерных продуктов был выбран ряд из 22 соединений, которые могут быть использованы в качестве целевых маркеров для количественного определения содержания S/G/H-структурных единиц макромолекул лигнина. Адекватность получаемых результатов была подтверждена путем сравнения с результатами, полученными методами нитробензольного окисления и Пиро-ГХ/МС.

Таким образом, предложенный нами способ определения S/G/H соотношений с применением техники широкополосной ДАС может стать альтернативой имеющимся деградационным методам, сочетающим в себе такие преимущества как экспрессность (продолжительность аналитического цикла не превышает 5 мин), информативность и простота анализа. Несомненным достоинством также является то, что в ходе единичного анализа можно получить информацию, как о полном молекулярном составе лигнина, так и о количественном составе структурных единиц лигнина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №21-73-20275.

Сессия: 30-У2/7 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 539 / Устный

Аналитическое сопровождение разработки и исследования новых фармакологически активных соединений комплексом физико-химических методов

Ластовка А.В.[1,2], Горина Д.С.[1,2], Рогачев А.Д.[1], Тихова В.Д.[1], Волчо К.П.[1]

[1] *Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН*
[2] *Новосибирский государственный университет, nast.lastovka@gmail.com*

Поиск и разработка фармакологически активных соединений нового структурного типа является длительным междисциплинарным исследованием, которое включает синтез библиотеки родственных соединений, выбор соединения-лидера согласно параметрам эффективности и токсичности, определение его физико-химических свойств, доказательство чистоты, фармакокинетические и фармакодинамические исследования, а также установление важнейших показателей ADME-процессов (Absorption, Distribution, Metabolism, and Excretion).

В представленной работе на примере нескольких новых перспективных фармакологически активных соединений рассмотрено аналитическое сопровождение поиска и разработки соединений-лидеров для внедрения их в медицинскую практику.

- Доказана структура и элементный состав, а также исследованы основные свойства соединения-лидера комплексом физико-химических методов.
- Разработаны и валидированы аналитические методики определения возможных органических и неорганических примесей (остаточные органические растворители, технологические и элементные примеси) для доказательства чистоты синтезированного соединения.
- Разработаны и валидированы биоаналитические методики определения исследуемых соединений в биологических жидкостях методом ВЭЖХ-МС/МС.
- С применением предложенных биоаналитических методик исследованы фармакокинетические профили соединения при введении различных лекарственных форм, что позволяет определить режим дозирования и направление дальнейшей модификации молекулы с целью пролонгирования ее действия (рис.1).
- Рассчитаны важнейшие фармакокинетические параметры исследуемых соединений.

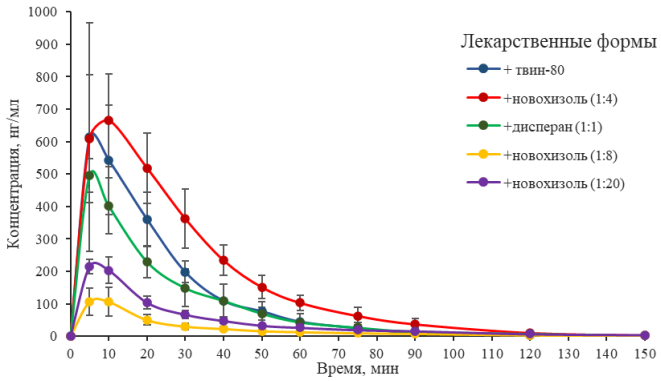


Рис. 1. Фармакокинетические профили противопаркинсонического агента при введении различных лекарственных форм

Таким образом, предложен унифицированный подход к анализу новых перспективных соединений, обладающих высокой фармакологической активностью и низкой токсичностью. Это позволит быстро и последовательно определять чистоту соединений, достоинства и недостатки их фармакологических свойств, возможности дальнейшего их использования в доклинических и клинических испытаниях.

Сессия: 30-У3/1 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 512 / Ключевой секционный

Концентрирование и определение биологически активных веществ в объектах природного происхождения с участием имидазолиевых ионных жидкостей хроматографическими и электрофоретическими методами

Бессонова Е.А., Москвичев Д.О., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, СПб, Lena_pol@inbox.ru

Ионные жидкости – вещества, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, которые могут выполнять роль многофункциональных добавок в процессах разделения и концентрирования биологически активных веществ: модификаторы электрофоретических и хроматографических систем для увеличения эффективности и селективного разделения аналитов, альтернатива летучим органическим растворителям в методах экстракции биомолекул.

Модификация мицелл и микроэмульсий ионными жидкостями (ИЖ) открывает новые возможности для разделения аналитов гидрофильной и гидрофобной природы в методах мицеллярной и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии. Изучены аналитические возможности имидазолиевых ИЖ в качестве компонентов микроэмульсии. Выявлен потенциал имидазолиевых ИЖ в качестве ПАВ и *масла* в составе микроэмульсии (МЭ) при получении характеристических профилей стероидных гормонов и полифенольных антиоксидантов. Гидрофильную ионную жидкость на основе имидазола (1-гексадецил-3-метилимидазолий хлорид (C_{16}MImCl)) использовали в качестве ПАВ, а гидрофобные ИЖ (1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат (C_6MImBF_4) и 1-гексил-3-метилимидазолий-бис (трифторметилсульфонил)имид) – в качестве *масла*. Введение ИЖ в состав микроэмульсии привело в обоих случаях к значительному увеличению эффективности (до 650 × 10^3 т.т.) и снижению времени анализа по сравнению с додецилсульфатом натрия и гептаном в качестве масла. Применение гибридного варианта *on-line* концентрирования (сочетание *стэкинга со свипингом)* в режиме МЭЭКХ позволило сконцентрировать аналиты в 10 – 25 раз.

Установлены возможности гидрофобных ИЖ на основе имидазолия в качестве экстрагентов для решения ряда экологических проблем. Контроль содержания природных и синтетических стероидов является важной задачей как для клинической медицины, так и для экологического мониторинга объектов окружающей среды, и в первую очередь природных вод. Для целевого профилирования стероидных гормонов выявлены аналитические возможности микроэмульсионной и дисперсионной жидкостно-жидкостной экстракции (ДЖЖМЭ) с использованием имидазолиевых ИЖ. Разработан вариант эффективного извлечения и концентрирования кортикостероидов из биологических жидкостей с использованием микроэмульсий типа «масло в воде», где МЭ выполняла роль экстрагента и концентрирующей среды. Выявлены возможности ИЖ на основе имидазола [C_4MIM][PF_6] в качестве экстрагента в условиях ДЖЖМЭ для селективного извлечения и концентрирования эстрогенов и прогестерона из биологических жидкостей и природных водных объектов. Степени извлечения аналитов составили 92–99%, что сопоставимо с результатами, полученными с применением ТФЭ и ЖЖЭ, но намного быстрее и отвечает требованиям «зеленой химии». Разработан селективный вариант ДЖЖМЭ с применением ИЖ в качестве экстрагентов для эффективного концентрирования остаточных пестицидов в природных водах для их последующего определения методом ВЭЖХ-МС/МС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Сессия: 30-У3/2 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 124 / Устный

Применение хроматографии для определения биологически активных веществ в растительном сырье

Рамазанов А.Ш.[1,2], Балаева Ш.А.[1]

[1]Дагестанский государственный университет, г. Махачкала,
[2]Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких проблем РАН, г. Махачкала, E-mail:a_ramazanov_@mail.ru

Различные виды современной хроматографии широко применяются для идентификации и количественного определения биологически активных веществ в растительном сырье и продуктах их переработки.

Газожидкостная хроматография является одним из немногих основных методов химического анализа сложных смесей, какими являются растительные масла. В данной работе применением метода газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием (**МСД)** идентифицированы и количественно определены массовые доли жирных кислот в некоторых растительных маслах, руководствуясь рекомендациями ГОСТ 31663-2012. Для анализа использовали газовый хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro оснащенный **МСД** Agilent Technologies 5975 Series MSD с ионизацией электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ. Проведена калибровка МСД прибора с использованием стандартного раствора метиловых эфиров жирных кислот *Supelco 37 Component FAME Mix.* На основании результатов измерений стандартной смеси метиловых эфиров жирных кислот, рассчитаны поправочные коэффициенты чувствительности **МСД** по отношению к компонентам анализируемой смеси. Поправочные коэффициенты использованы при определении массовой доли жирных кислот в образцах растительного масла, полученного из семян расторопши пятнистой (**РП**) сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода [1].

Аминокислотный состав белка плодов **РП**, произрастающей в Республики Дагестан изучен использованием стандартизованного метода ионообменной хроматографии с постколоночной дериватизацией нингидрином и спектрофотометрическим детектированием фиолетовых аддуктов аминокислот при 570 нм и желтого аддукта - пролина при 440 нм. Установлена вариативность содержания аминокислот в белке **РП** в зависимости от условий произрастания. Статистический анализ массива данных по аминокислотному составу белка **РП** показал наличие не только значимых симбатных и асимбатных корреляций типа Y=aX+b (коэффициент парной корреляции $|R|\geq 0.55$), но и тесных природных корреляций ($|R|\geq 0.80$) между содержанием некоторых незаменимых и заменимых аминокислот, между их содержанием в белке и отдельными фенотипическими факторами. Выявленные показатели пищевой ценности белка **РП**, выросшей в разных районах Дагестана и установленные фенотипические тренды в составе аминокислот белков **РП,** могут быть использованы в дальнейших биологических, биохимических и диетологических исследованиях [2].

Список литературы:

1. *Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Рудаков О.Б., Саранов И.А. Влияние климатических условий Республики Дагестан на содержание жирного масла и других биологически активных веществ в плодах расторопши пятнистой // Химия растительного сырья. 2021. № 4. С. 207–215. DOI: 10.14258/jcprm.2021049668.*
2. *Рамазанов А.Ш., Балаева Ш.А., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Хроматографический анализ состава белков плодов расторопши пятнистой, произрастающей в Республике Дагестан // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 5. С. 697-707. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3776.*

Сессия: 30-У3/3 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 236 / Устный

Катионные модификаторы на основе имидазола для разделения и концентрирования биологически активных соединений методом капиллярного электрофореза

Кравченко А.В.[1], Колобова Е.А.[1,2], Карцова Л.А.[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург

[2] ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург

E–mail: kravchenko161216@gmail.com

Использование модификаторов в капиллярном электрофорезе (КЭ) позволяет преодолеть ряд его ограничений, значительно расширяя аналитические возможности метода. Особый интерес представляют катионные модификаторы на основе имидазола, потенциал которых практически не раскрыт в процессах электрофоретического разделения и концентрирования биологически активных веществ, включая лекарственные препараты. В работе рассмотрены синтез и применение структур по типу имидазолиевой ионной жидкости в качестве добавки в фоновый электролит (ФЭ) и условия формирования ковалентных покрытий стенок кварцевого капилляра. Синтезированы и изучены тозилаты 3-алкил-1-*β*-циклодекстиринимидазолия, не приводящие к формированию динамических покрытий и обращению электроосмотического потока (ЭОП), что весьма нетипично для большинства катионных добавок в ФЭ. Выявлены перспективы такого поведения модификатора. Наличие гидрофобной полости в его составе обеспечило разделение гидрофобных аналитов – кортикостероидных гормонов, а предложенный новый вариант внутрикапиллярного концентрирования (*электрокинетический ввод положительно заряженных ассоциатов «модификатор-кортикостероид»*) способствовал снижению их пределов обнаружения (ПО) до 35-50 нг/мл. Установлено, что синтезированные модификаторы могут выступать и в качестве хиральных селекторов при разделении энантиомеров кетопрофена и кеторолака. Для последнего это – первый пример электрофоретического хирального разделения. Представляется интересным и разработанный вариант внутрикапиллярного концентрирования индивидуальных энантиомеров – гибридный метод с введением мицеллярной пробки (достигнуты факторы концентрирования в диапазоне 290-390). Полученные подходы апробированы при анализе плазмы крови человека.

Отдельный блок экспериментов посвящен синтезу ковалентных покрытий на основе имидазолиевого катиона, что не только предотвращает сорбцию аналитов, но и благодаря целевой функционализации позволяет в одном аналитическом цикле определять гидрофобные и гидрофильные соединения. Показано, что совместное использование *N*-алкилимидазолиевых ковалентных покрытий и гибдридного варианта внутрикапиллярного концентрирования (свипинг с электростэкингом, мицеллообразующий агент – додецилсульфат натрия), приводит к существенному снижению ПО биогенных аминов и их метаболитов до 0.6-2.0 нг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370

Сессия: 30-У3/4 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 638 / Устный

Электрофоретическое определение флавоноидов в лекарственном растительном сырье «котовник кошачий» и «мелисса лекарственная»

Толочилин Н.А.[1], Кураева Ю.Г.[1], Чернышева М.А.[1], Куркин В.А.[2], Онучак Л.А.[1]

1 - Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара; 2 - Самарский Государственный Медицинский Университет, Самара; e-mail: kuraeva81@mail.ru

Лекарственное растительное сырье и препараты на его основе широко используются в современной медицинской практике благодаря доступности и высокому содержанию биологически активных веществ (БАС). Целью работы являлось изучение возможностей метода капиллярного электрофореза при определении БАС группы флавоноидов в лекарственном растительном сырье. В качестве объектов были выбраны образцы лекарственного растительного сырья «мелиссы лекарственной» и «котовника кошачьего», представителей семейства Яснотковых. Мелисса лекарственная является фармакопейным средством и занесена в Государственный реестр лекарственных средств Российской Федерации. Растение обладает спазмолитическим, болеутоляющим, противомикробным и успокаивающим действием. Котовник кошачий также обладает достаточно широким диапазоном фармакологических свойств и применяется в народной медицине, но в отличие от мелиссы не является фармакопейным средством.

При изучении электрофоретического поведения ряда флавоноидов (лютеолина, рутина и цинарозида), которые содержатся в исследуемых лекарственных растениях, были подобраны следующие условия определения: боратный буфер 0,05 М с pH 9,2; подаваемое напряжение +20 кВ; температура +20℃; длина волны, гидродинамический ввод пробы 3 с при 30 мбар. Анализу подвергали спиртовые экстракты (70 %), полученные из измельченного растительного сырья. Идентификацию пиков, соответствующих стандартным образцам исследуемых флавоноидов проводили методом внутреннего стандарта.

В результате проведенных исследований были получены электрофоретические профили ЛРС «мелисса лекарственная» и «котовник кошачий», обнаружено содержание в исследованных образцах рутина и лютеолина и определено их количественное содержание. Установлено, что образцы содержат (в расчете на 1 г сухого ЛРС): мелисса – 0,05 мг рутина и 0,50 мг лютеолина, котовник – 1,48 мг рутина и 0,01 мг лютеолина.

Работа выполнена при поддержке гранта № FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки Российской федерации.

Сессия: 30-У3/5 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 47 / Устный

Лабораторная и потоковая хроматография. Импортозамещение.

Пахомов Андрей Львович

ООО «ХРОМОС Инжиниринг», г. Дзержинск, mail@has.ru

Тенденции развития хроматографии в России.

Хроматографические методы качественного и количественного анализа характеризуются высокой точностью, воспроизводимостью, быстротой проведения анализа, возможностью осуществления анализа широкого спектра сред и объектов, что делает их незаменимыми в хозяйственной и научно-исследовательской деятельности человека.

Для проведения хроматографического анализа требуется соответствующая приборная база, наличие которой должно обеспечивать соответствующее подразделение отрасли аналитического приборостроения. В рамках рассматриваемого вопроса можно выделить две ключевые проблемы. Первая состоит в том, что начиная с 1990-х годов и по настоящее время в РФ деятельность по организации и управлению отраслью аналитического приборостроения практически не ведется. Пригодность приборов к проведению анализа определяется только его соответствием требованиям стандартов, регламентирующих методику выполнения анализа и процедуру обсчета данных.

Вторая проблема заключается в том, что существующая система регламентирования процедур анализа, сбора, обработки и хранения данных имеет ряд недостатков, что приводит к возможным ошибкам в оценке качества продуктов и значительным финансовым потерям. Это отсутствие системного подхода к легитимации сведений о корректности работы прибора, истинности полученных данных, своевременному определению отклонений в работе приборов и их устранению.

Преодоление сложившейся ситуации возможно при систематическом развитии отрасли отечественного аналитического приборостроения в соответствие с современными требованиями к конструкции, месту происхождения приборов и их комплектующих и особенностям работы, обеспечивающим точную, достоверную и легитимную оценку состава исследуемых объектов и высокую степень автоматизации процессов для снижения влияния человеческого фактора, экономии времени и ресурсов на проведение анализов.

При оценке сложившейся ситуации выявлено, что для достижения высокого уровня в области аналитического приборостроения и конкурентоспособности приборов на международном рынке, снижения зависимости от импорта и достижения безопасности в стратегических сферах требуется производство приборов на территории РФ с возможностью интеграции ПО в системы диспетчеризации, учета и хранения данных (SCADA, AAIMS, LIMS).

Сессия: 30-У4/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 168 / Устный

Особенности сорбции веществ в динамических условиях: новые возможности при разработке способов концентрирования и анализа

Статкус М.А.*, Цизин Г.И.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, Москва, *mstatkus@gmail.com*

Развитие методов концентрирования веществ из растворов, особенно в последние десятилетия, показало перспективность сорбционных методов, обеспечивающих быстрое селективное или групповое (в зависимости от задачи) извлечение аналитов с высокими коэффициентами распределения. Наиболее технологичен динамический вариант этого метода, устраняющий необходимость разделения фаз после концентрирования и открывающий возможность автоматизации всего цикла определения веществ в растворах, включая стадию пробоподготовки.

В динамических условиях возможна реализация приемов, проведение которых «в статике» просто невозможно. Так, априори неравновесные условия динамического концентрирования делают возможным извлечение веществ в виде неравновесных форм, использование необычных поверхностей для концентрирования (например, внутреннюю поверхность капилляров, или микропоры хроматомембранных устройств), использование градиентных условий при сорбции и десорбции, и др. Некоторые из таких «специфических» динамических приемов концентрирования уже привлекли внимание исследователей, и они успешно реализуются в химическом анализе. Разработке новых приемов такого типа и посвящен этот доклад.

Так, специфические особенности динамического сорбционного концентрирования органических и неорганических микрокомпонентов растворов положены в основу разработки оригинальных способов off-line и on-line извлечения аналитов из растворов, обеспечивающих улучшение метрологических характеристик анализа различных объектов. Показаны и реализованы возможности концентрирования аналитов в виде неравновесных форм (на примере концентрирования тяжелых металлов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов, полученных в потоке, на целлюлозных фильтрах); получения и использования устойчивых в динамических условиях нековалентно модифицированных сорбентов для концентрирования редкоземельных элементов; концентрирования ПАУ и бифенила на стенках фторопластовых капилляров; использования воды в субкритическом состоянии для десорбции фенолов и фталатов в гибридных сорбционно-ВЭЖХ методах анализа; а также приемов градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты для ВЭЖХ разделения/определения фосфорсодержащих органических веществ на пористом графитированном углеродном сорбенте.

Обсуждены перспективы дальнейшего развития направлений этой работы и применения в химическом анализе и технологии.

Сессия: 30-У4/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 359 / Устный

Сорбенты на основе неорганических оксидов с функциональными группами кислородсодержащих органических реагентов для концентрирования и определения ионов металлов

Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, semdid@mail.ru

Широкое использование сорбентов на основе неорганических оксидов обусловлено возможностью придания им индивидуальных сорбционных характеристик модифицированием их поверхности различными комплексообразующими реагентами.

Предложены сорбенты на основе оксидов кремния, алюминия, циркония, титана, последовательно модифицированных полиаминами (ПА) различной природы и сульфо- и карбоксипроизводными кислородсодержащих комплексообразующих органических реагентов (ОР): тайрон, сульфосалициловая кислота, хромотроповая кислота, ализариново красный С, ализарин комплексон, арсеназо I. Сульфопроизводные ОР количественно извлекаются из водных растворов аминированными неорганическими оксидами в диапазоне pH 2,0-7,0, а карбоксипроизводные при pH 3,0-7,0. Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных ПА, по ОР зависит от количества кислотных групп ОР и pH раствора. Максимальная сорбционная емкость по всем ОР достигается при pH 3. Закрепление ОР на поверхности неорганических оксидов происходит за счет электростатических взаимодействий отрицательно заряженных сульфо- или карбоксигрупп реагентов с положительно заряженными аминогруппами ПА. При pH 6 сорбционная емкость по ОР снижается в 2-3 раза. При данном pH закрепление ОР происходит, как за счет взаимодействия сульфо- или карбокси-групп, так и за счет взаимодействия депротонированных гидроксогрупп ОР, что приводит к плоскопараллельному положению молекул реагента относительно поверхности сорбента. В этом случае молекулы ОР занимают большую площадь.

Устойчивость закрепления ОР на поверхности аминированных неорганических оксидов к воздействию слабокислых и солевых сред уменьшается с уменьшением размера молекул и с уменьшением количества функциональных групп ОР. Наибольшее влияние ионная сила раствора оказывает на закрепление сульфосалициловой кислоты и тайрона, наименьшее - на арсеназо I. Реагенты закрепленные при pH 6 более устойчивы в солевых растворах по сравнению с реагентами, закрепленными при pH 3.

Сорбенты на основе неорганических оксидов, модифицированных ПА и ОР, предложены для концентрирования ионов металлов. Диапазон pH количественного извлечения зависит от константы устойчивости иона металла с закрепленным на поверхности ОР и увеличивается с увеличением lgβ. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. Применение двухколоночной системы динамического концентрирования позволяет осуществить групповое разделение ионов металлов, например использование сорбента на основе кремнезема с функциональными группами ализарин комплексона позволяет осуществит отделение Fe(III), Al(III), Cu(II) и Pd(II) при pH 4 от Ni(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Co(II) извлекающихся при pH 7,0.

Сорбенты на основе неорганических оксидов нековалентно модифицированные кислородсодержащими ОР использованы при разработке комплекса методик сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического с ИСП определения ионов металлов в природных и техногенных водах. Правильность разработанных методик подтверждена методом «введено-найдено».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта №20- 43-240006

Сессия: 30-У4/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 360 / Устный

Концентрирование и определение селена(IV) с использованием функционализированных кремнеземов

Оробьёва А.С., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, г. Красноярск; orobyeva@mail.ru

В зависимости от форм нахождения и концентрации селен в природных объектах оказывает амбивалентное воздействие на живые организмы и здоровье человека, при этом Se(IV) обладает большей токсичностью. Поэтому актуальной является задача поиска способов разделения и определения форм селена в водах. Одним из подходов является сорбционное концентрирование одной из форм селена, и определение другой формы по разности.

Se(IV) обладает высоким сродством к серосодержащим реагентам, поэтому в настоящей работе для его концентрирования и отделения от Se(VI) исследованы сорбенты на основе кремнезёмов, химически модифицированных меркаптофенильными (МФС), дитиокарбаматными (ДТКС), тетрасульфидными (4S), N-аллил-N'-пропилтиомочевинными (АТПМС) группами. Сорбенты 4S, МФС количественно извлекают Se(IV) в широком диапазоне pH и позволяют отделять его от Se(VI), который полностью остаётся в растворе (рис. 1а.). Более узкий диапазон pH (pH=1-4) соответствует количественному извлечению Se(IV) сорбентом ДТКС, однако при этих условиях наблюдается количественная сорбция Se(VI). Сорбент АТПМС количественно не извлекает Se(IV) во всем исследованном диапазоне pH. Таким образом, сорбенты МФС и 4S могут использоваться для концентрирования Se(IV) и его отделения Se(VI). Количественная десорбция Se(IV) с поверхности МФС достигается 0,25М раствором унитиола при 50°С, а с поверхности 4S – 0,5М раствором NaOH.

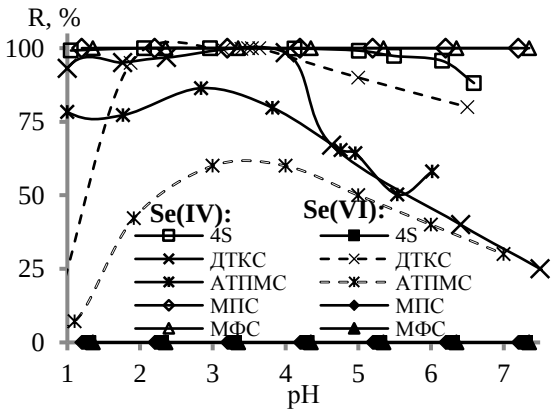


Рис. 1а

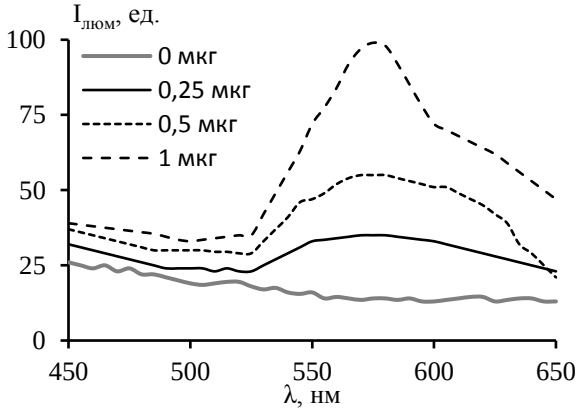


Рис. 1б

Рис. 1а. зависимость степени извлечения Se(IV) и Se(VI) серосодержащими кремнеземами от pH.
Рис. 1б. Спектры люминесценции сорбента SiO_2-C16 с различной поверхностной концентрацией Se(IV).

Селективным реагентом на Se(IV) является 2,3-диаминонафталин, продуктом реакции является пиазоселенол. В настоящей работе образующийся в водном растворе пиазоселенол концентрировали в динамическом режиме на сорбенте SiO_2-C16 и регистрировали спектры люминесценции непосредственно в фазе сорбента в стеклянной миниколонке, в которой проводили сорбцию (рис. 1б). Наблюдается линейная зависимость интенсивности люминесценции сорбента от количества Se(IV) на его поверхности.

Разработаны методики сорбционно-масс-спектрометрического и сорбционно-люминесцентного определения Se(IV) в природных водах с использованием функционализированных кремнеземов.

Сессия: 30-У4/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 585 / *Доклад не был представлен* Устный

Сорбционно-спектроскопическое определение серебра (I) с использованием материалов на основе сульфоэтилированных аминополимеров

Петрова Ю.С., Бучина П.В., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, e-mail: j.s.petrova@urfu.ru

Сорбционные методы разделения и концентрирования широко используются на стадии пробоподготовки при определении самых различных аналитов как неорганической, так и органической природы. Одним из наиболее важных требований к сорбционным материалам при работе со сложными по составу объектами является их высокая селективность.

Ранее нами проведено комплексное исследование свойств сорбентов на основе сульфоэтилированных аминополимеров. Установлено, что исследуемые материалы проявляют селективность по отношению к ионам серебра (I) при сорбции их из растворов сложного состава. При этом селективность извлечения серебра (I) в статических условиях возрастает с ростом степени сульфоэтилирования сорбента. Для разработки методик сорбционно-спектроскопического определения серебра (I) нами выбраны сорбенты, характеризующиеся наиболее высокой скоростью установления сорбционного равновесия – материалы на основе сульфоэтилированного полиаллиламина и полиаминостирола, что создает предпосылки для успешного использования данных материалов в динамических условиях.

Исследованы сорбенты со степенями сульфоэтилирования от 0.5 до 1.0. Показано, что увеличение степени модифицирования различным образом влияет на селективность и емкость сорбентов на основе полиаллиламина и полиаминостирола по серебру(I) в динамических условиях. Установлено, что оптимальными для разработки методик определения серебра (I) сорбционными и эксплуатационными характеристиками обладают сшитый сульфоэтилированный полиаллиламин со степенью модифицирования 0.5 (СЭПАА 0.5) и сульфоэтилированный полиаминостирол со степенью модифицирования 1.0 (СЭПАС 1.0). Получены динамические выходные кривые сорбции серебра (I) СЭПАА 0.5 и СЭПАС 1.0 в присутствии избыточного количества ионов меди (II) и ряда сопутствующих ионов металлов. Показано, что как минимум 100-кратный избыток меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), кальция (II) и магния (II) не мешает количественному извлечению серебра (I) из аммиачно-ацетатных буферных растворов исследуемыми материалами и значительным образом не влияет на емкость сорбентов до проскока. Установлены оптимальные условия концентрирования серебра (I) СЭПАА 0.5 в динамических условиях. Анализ кривых элюирования серебра с поверхности СЭПАС и СЭПАА с использованием 1 моль/л раствора азотной кислоты показал, что большая часть ионов металла десорбируется 10.0 мл регенеранта.

Проведена успешная апробация СЭПАА 0.5 и СЭПАС 1.0 для сорбционно-спектроскопического определения серебра (I) в природных и питьевых водах. Правильность предложенного способа определения серебра (I) подтверждена методом «введено-найдено».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, https://rscf.ru/project/21-73-00052/

Сессия: 30-У4/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 21 / Устный

Сорбционное концентрирование с использованием кверцетин-импринтированных флороглюцин-меламин-формальдегидных смол

Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В.

Сургутский государственный университет, Сургут, petrova_juju@surgu.ru

Гидрофильные молекулярно-импринтированные смолы (МИС), которые получают с использованием гидрофильных мономеров, таких как фенолы, альдегиды, меламин или мочевина, в последнее время все больше привлекают внимание исследователей. Высокая плотность гидрофильных функциональных групп в получаемых МИС (гидрокси-, амино- и иминогрупп, а также эфирных связей) способствует образованию комплексов с молекулами темплатов посредством множественных водородных связей, π-π- и электростатических взаимодействий, что позволяет повысить эффективность молекулярного импринтинга. МИС находят широкое применение в методах разделения и концентрирования: резорцин-формальдегидные смолы использовали для разделения ионов металлов, бисфенола А, триазинов, аминофенол- и меламин-амино-формальдегидные смолы для распознавания регуляторов роста растений и др. Среди их очевидных преимуществ можно выделить хорошую сорбционную емкость, высокую степень извлечения и селективность, а также возможность их многократного использования в водных растворах.

В работе применили метод молекулярного импринтинга в объеме для получения фенол-амино-формальдегидной смолы с молекулярными отпечатками кверцетина. Для этого смешивали растворы флороглюцина и меламина с формалином, добавляли пороген (полиэтиленгликоль) и кверцетин в качестве темплата, перемешивали 30 мин при нагревании (40℃), а затем выдерживали полученную смесь ~24 ч в термостате при 60-80℃. Образовавшуюся смолу отмывали, отделяли из раствора, высушивали и измельчали в агатовой ступке. Удаление темплата из полученных МИС проводили в аппарате Сокслета смесью этанола с уксусной кислотой (9:1) в течение 36 ч. Для характеризации полученных образцов использовали методы лазерной дифракции и инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием. Средний размер частиц образца МИС (119.8 мкм) в два раза больше, чем частиц неимпринтированного образца (61.5 мкм). На ИК-спектрах идентифицированы полосы деформационных внеплоскостных колебаний N-H связей в области 811-814 $см^{-1}$, валентных колебаний C-O-C в области 1000-1111$см^{-1}$, деформационных колебаний NH в ароматических аминах 1272-1370 $см^{-1}$, валентных колебаний C=C и C=N в области 1609-1614 $см^{-1}$ и валентных колебаний O-H и N-H групп в области 3200-3400 $см^{-1}$.

Максимальная сорбционная емкость МИС достигает 5.6 мкмоль/г (степень извлечения 68%) кверцетина, а максимальный импринтинг фактор составил 2.4 (через 35 мин). Кинетику сорбции на образцах как импринтированных, так и неимпринтированных смол лучше описывает модель псевдо-второго порядка. Изотерма сорбции кверцетина при повторном связывании подчиняется эмпирическому уравнению Фрейндлиха, которая описывает сорбционные процессы на гетерогенной поверхности, в которой адсорбционные центры обладают различными энергиями связывания. Показано, что эмпирический коэффициент β (мкмоль/г), численно равный величине адсорбции при концентрации 1 М, в 3.8 раза больше для импринтированного образца по сравнению с неимпринтированным. Изучена селективность повторного связывания МИС на примере рутина и представителей флавоноидов других классов.

Сессия: 30-У4/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 465 / Устный

Поиск условий сорбционного концентрирования высокозарядных элементов совместимого с рутинным МС-ИСП анализом ультраосновных горных пород

Дубенский А.С.[1,2], Максимова Ю.А.[1,2], Окина О.И.[2], Павлова Л.А.[3], Любимов С.Е.[3]

[1]*Геологический институт РАН, Москва*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,*
[3]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,*
alexchem206@gmail.com

Для геологических и геохимических исследований большое значение имеет точность и воспроизводимость определения ряда редких и рассеянных элементов (например, высокозарядных элементов ВЗЭ: Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U), чье содержание во многих типах ультраосновных горных пород крайне мало. Из-за сильной гетерогенности ультраосновных пород минимальная навеска как для автоклавного разложения, так и для кислотного разложения в виалах, должна быть не менее 200 мг. Для прямого анализа полученных растворов с помощью метода МС-ИСП требуется значительное разбавление для снижения влияния солевого состава на высокочувствительное оборудование. Процедура разложения рутинных образцов ультраосновных пород представлена в *[J. Anal. At. Spectrom., 2020, 35, 2627]*.

Сложность матричного состава растворов после разложения геологического объекта и низкие концентрации аналитов делают необходимостью процедуру предварительного разделение и концентрирования для последующего правильного МС-ИСП детектирования. Сорбционное концентрирование (особенно в динамическом режиме) удобнее для рутинного анализа, так как легче масштабируется на большое количество проб, и более гибко в вопросе подбора условий, совместимых с выбранным инструментальным методом определения аналитов.

Процедура кислотного разложения образцов ультраосновных горных пород приводит к многообразию форм нахождения ВЗЭ в конечных растворах. Также, некоторые аналиты (Nb, Ta, Th) чувствительны к наличию и количеству остаточного фторида в растворах разложения. В связи с этим при поиске условий обратимого концентрирования, адаптированного под процедуру разложения рутинных образцов, и совместимого с последующим МС-ИСП определением, было опробовано несколько коммерческих и экспериментальных сорбентов с разным механизмом действия. Изучаемые сорбенты содержали в своём составе различные ионно-обменные группы с гетероатомами азота и/или кислорода, серы (сульфо-группы).

Исследовано влияние различных факторов, варьируемых на этапе разложения образца, на степень сорбции аналитов. Оценено влияние макрокомпонентов матрицы растворов разложения на степень сорбции аналитов. И в итоге были подобраны условия количественной сорбции Zr, Hf, Th и U. Исследованы различные составы десорбирующих растворов для обратимого извлечения аналитов. В качестве десорбирующих растворов были использованы растворы с различным содержанием азотной, соляной, винной кислот, а также оксалата, тартрата и других солей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00354 А.

Сессия: 30-У4/7 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 56 / Устный

Современные методы определения антибиотиков в пищевых продуктах

Тимофеева И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, E-mail: i.i.timofeeva@spbu.ru

В настоящее время практически невозможно представить современное животноводство и аквакультуру без применения антибиотиков. Большинство представителей данного класса веществ не метаболизируются в организме человека (и животных) и могут поступать в него с такими продуктами питания как мясо, морепродукты, молочные продукты и яйца. Присутствие антибиотиков в пище даже в следовых количествах может стать причиной появления аллергических реакции у людей, а их чрезмерное применение в хозяйстве может приводить к антибиотикорезистентности бактерий. Большое разнообразие этих природных и синтетических веществ сменяется поколениями, обеспечивая аналитикам всего мира постоянный фронт работ в области разработок новых методов и подходов к их определению в различных объектах анализа. Учитывая сложный состав матриц пищевых продуктов, предварительная стадия пробоподготовки является важным и неотъемлемым этапом химического анализа. Используя различные методы разделения и концентрирования, удается устранить мешающее влияние сопутствующих компонентов и добиться концентрирования целевых аналитов, позволяя тем самым проводить их селективное определение на уровне ПДК и ниже. Таким образом, одной из общих стратегий развития современной аналитической химии является сочетание методов химического анализа: разработка совместимых методов пробоподготовки и инструментального детектирования веществ.

В докладе будет освещены основные проблемы по данной тематике на текущий момент и представлены современные варианты их решения, в том числе, предложенные научной группой проф. Булатова А.В. (Санкт-Петербургский государственный университет).

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, https://rscf.ru/project/21-13-00020/).

Сессия: 27-Ст/1 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 618 / Стендовый

Экотоксиканты в экосистеме озера Гусиное

Базаржапов Ц.Ж., Ширеторова В.Г., Ширапова Г.С., Раднаева Л.Д.

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, gshira@yandex.ru

Достоверная информация об уровне загрязнения оз. Гусиное опасными экотоксикантами, а также анализ путей поступления загрязнителей в озеро необходимы для принятия эффективных мер по сохранению его экосистемы и экосистемы бассейна озера Байкал. Проведена комплексная оценка экологического состояния оз. Гусиное и выявлены особенности уровенного режима и влияния длительного антропогенного воздействия на компоненты экосистемы озера. Установлены современные уровни содержания и распределения тяжелых металлов (ТМ) и стойких органических загрязнителей (СОЗ).

Анализ микроэлементного состава воды показал, что в период открытой воды распределение микроэлементов по акватории равномерное вследствие ветрового перемешивания, в подледный период повышенные содержания наблюдались в зоне влияния ГРЭС и сточных вод г. Гусиноозерск и пос. Гусиное Озеро. Во время весеннего половодья и дождевых паводков наблюдалось повышение содержания железа и марганца. Для остальных элементов наибольшие содержания в воде фиксировались в подледный период, что может быть связано с поступлением их из подземных горизонтов. Загрязнение вод озера медью в период наблюдения было низкого и среднего уровня (2-3 ПДКр/х). Загрязнение цинком было неустойчивым низкого уровня (1-2 ПДКр/х). По Mn, Ni и Cr превышений нормативов не наблюдалось.

Уровень загрязненности иловых донных отложений глубинной части озера по Fe, Mn, Zn, Cu, Cd и Hg, рассчитанный по фактору загрязненности, соответствует умеренному. Галечно-песчаные отложения прибрежных зон озера характеризовались значительно более низким содержанием металлов и соответствовали незагрязненным. Содержание кадмия и ртути было наибольшим в донных отложениях северной части озера, подвергающейся наибольшей антропогенной нагрузке.

Проведена оценка влияния сезонных колебаний содержания СОЗ. Анализ источников поступления СОЗ свидетельствует об относительно небольшом загрязнении хлорорганическими пестицидами (ХОП), что, вероятно, связано с процессами глобального атмосферного переноса. Установлено, что присутствие ХОП и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в экосистеме оз. Гусиное вызвано, преимущественно, локальными антропогенными источниками. Загрязнение полиароматическими углеводородами (ПАУ) донных отложений и поверхностной воды оз. Гусиное относительно невысоко, сравнимо с уровнем загрязнения арктических морей и вызвано преимущественно локальными источниками пиролитической природы, обусловленными сжиганием каменного угля промышленными предприятиями и дров для отопления жилых домов.

Проведенные комплексные исследования показали необходимость постоянного контроля химического состава озерных вод, донных отложений и биоты, особенно в периоды значительных изменений уровня воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта №075-15-2020-787 в форме субсидии Минобрнауки России для выполнения Крупного научного проекта (проект ««Фундаментальные основы, методы и технологии цифрового мониторинга и прогнозирования экологической обстановки Байкальской природной территории»).

Сессия: 27-Ст/2 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 179 / Стендовый

Анализ поступления и распределения стойких органических загрязнителей в дельте реки Селенги

Ширапова Г.С., Тараскин В.В. , Раднаева Л.Д.

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, gshira@yandex.ru

Проведено исследование содержания, распределения и профилей стойких органических загрязнителей (СОЗ) в поверхностной воде и донных отложениях в дельте реки Селенги.

Пробоотбор производился во все гидрологические сезоны 2021 г.: подледный период (февраль-март), весеннее половодье (май), летнюю (июль) и осеннюю (сентябрь-октябрь) межень.

Для анализа полученных экстрактов использовали метод газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ГХ/МС/МС, 7890B/7000C, Agilent, США). Анализ проводили на капиллярной кварцевой колонке длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина пленки неподвижной жидкой фазы HP-5MS (сополимер 5% дифенил- и 95% диметилсилоксана) составляла 0,25 мкм. Температура инжектора и интерфейса масс-спектрометрического детектора составляла 280°C, температура источника ионов 300°C, температура квадруполя 150C°. Через колонку пропускался поток гелия со средней скоростью 52,9 см/с. Начальная температура колонки составляла 70°C и поддерживалась 2 мин, далее температура вначале повышалась со скоростью 25°C/мин до 150°C, затем со скоростью 3°C/мин до 200°C и скоростью 8°C/мин до 280°C, при этой температуре колонка выдерживалась в течении 10 минут. Для высокочувствительного количественного анализа и идентификации СОЗ: 21 индивидуальных хлорорганических пестицидов (ХОП), 10 конгенеров полихлорированных бифенилов (ПХБ) и 19 индивидуальных соединений полиароматических углеводородов (ПАУ) анализ проводился с использованием функции мониторинга множественных реакций (режим MRM) и базой данных по пестицидам и загрязнителям окружающей среды.

В результате получены детальные высокоинформативные хроматографические профили СОЗ, которые позволили выявить основные источники поступления их в исследуемые экосистемы. Количественное определение содержания полихлорированных бифенилов проведено с использованием стандартов Sigma-Aldrich: EPA 8310 PAH Mix, EPA 625/CLP Organochlorine Pesticide Mix, DCMA PCB Mixture, Hexachlorobenzene solution и внутренних стандартов Phenanthrene-d10 и 4,4’-Dibromobiphenyl.

Проведена оценка влияния сезонных колебаний содержания СОЗ. Анализ источников поступления СОЗ в дельте реки Селенги свидетельствует об относительно небольшом загрязнении ХОП дельты реки, что, вероятно, связано с процессами глобального атмосферного переноса. Уровни содержания ПХБ также невысоки и свидетельствуют о фоновом поступлении в экосистему. Установлено, что присутствие ПАУ в исследуемой водной экосистеме обусловлено, преимущественно, локальными источниками пиролитической природы.

Стандарты СОЗ и экстракты образцов анализировали согласно рекомендациям EPA 8270.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта №075-15-2020-787 в форме субсидии Минобрнауки России для выполнения Крупного научного проекта (проект ««Фундаментальные основы, методы и технологии цифрового мониторинга и прогнозирования экологической обстановки Байкальской природной территории»).

Сессия: 27-Ст/3 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 209 / Стендовый

Фотонно-кристаллические сенсорные матрицы как динамические оптические фильтры в проточной ячейке для мониторинга полярных органических растворителей в воде

Большаков Е.С.[1], Иванов А.В.[1,*], Сабитова И.А.[1], Небайкина А.Е.[1],
Козлов А.А.[2], Аксёнов А.С.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*
[2]*МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва*
**E-mail: sandro-i@yandex.ru*

Одна из актуальных экологических задач — мониторинг летучих органических соединений (ЛОС) в водоемах. Полярные органические растворители — этанол, ацетонитрил и ацетон — используются во многих отраслях промышленности в крупнотоннажном масштабе. Несвоевременное устранение разливов данных веществ приводит к экологическим катастрофам. Современные методы химического анализа для решения этой задачи требуют дорогостоящего оборудования и постоянного отбора проб. Перспективное решение данной задачи — использование недорогих проточных систем мониторинга, которые позволят своевременно информировать о разливе ЛОС.

Фотонные кристаллы зарекомендовали себя как универсальная платформа для создания сенсорных матриц. Аналитическим сигналом сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов принято считать батохромный или гипсохромномный сдвиг фотонной запрещенной зоны. Основными способами регистрации аналитического сигнала являются методы оптической спектроскопии и визуальная регистрация. Новым интересным вариантом является применение таких сенсорных матриц в роли оптического динамического светофильтра, размещенного между источником монохроматического излучения (светодиод) и детектором (фотодиод). Оптические характеристики аналитической ячейки подбирают таким образом, что максимум отражения фотонного кристалла совпадает с максимумом излучения источника света.

Использование фотонных кристаллов, состоящих из регулярной полистирольной упаковки, гидрофобной полидиметилсилоксановой матрицы и подложки из поликарбоната, позволяет избежать влияния воды. Тогда как абсорбция полярных ЛОС полидиметилсилоксаном приводит к ограниченному набуханию сенсорной матрицы — изменению периода решетки фотонного кристалла и батохромному сдвигу и, следовательно, к увеличению уровня сигнала на фотодиоде. Размещение аналитической ячейки под водой позволяет избирательно детектировать ЛОС, растворенные в воде. Данный подход позволяет заранее установить предельную концентрацию ЛОС, при которой сработает сигнализация.

Батохромный сдвиг сенсорной матрицы при воздействии ацетона может достигать сотни нанометров в зависимости от содержания ацетона и толщины полидиметилсилоксана. Апробация разработанной аналитической ячейки проходила при периодической замене воды на ацетон. При заполнении ячейки ацетоном наблюдали значительное увеличение сигнала на детекторе, заполнение водой, наоборот, приводило к снижению интенсивности. Контрольный эксперимент проводили с образцом, не содержащим упорядоченной упаковки из полистирола, — значительного изменения интенсивности на фотодиоде не наблюдали. Установка предела срабатывания детектора возможна посредством регулирования толщины чувствительного слоя. При этом сенсорная матрица не обладает селективностью по отношению к ацетону и способна давать отклик на другие ЛОС, в том числе полярные, такие как этанол или ацетонитрил. Это позволяет регистрировать общий уровень ЛОС, поскольку высокое содержание любого из этих веществ в водоемах недопустимо.

Сессия: 27-Ст/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 235 / Стендовый

Спектроскопия диффузного отражения как метод исследования процесса формирования фотонно-кристаллических матриц

Большаков Е.С.[1], Гончаров И.А.[1], Иванов А.В. [1, 2, *]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*
**E-mail: sandro-i@yandex.ru*

Фотонные кристаллы (ФК) — перспективные метаматериалы с возможностью широкого применения в оптике, электронике, современных технологиях, в химическом анализе. Наиболее интересным и перспективным представляется применение фотонных кристаллов в качестве матриц для оптических сенсоров. Ранее нами были предложены подходы для детектирования летучих неполярных ароматических и алифатических растворителей и их паров с помощью сенсорных матриц на основе регулярной 3D-упаковки полистирольных частиц субмикронного размера и чувствительного слоя полидиметилсилоксана (ПДМС). Отклик матриц измеряли методом спектроскопии диффузного отражения: при набухании слоя ПДМС под действием неполярных растворителей изменяется период упаковки частиц, что выражается в батохромном сдвиге максимума спектра отражения. Также при этом визуально меняется цвет матрицы, например, с зеленого на красный. Такие сенсорные матрицы можно использовать в течение нескольких циклов или для непрерывного мониторинга ненасыщенных паров неполярных растворителей.

Одно из самых главных требований, предъявляемых к фотонным кристаллам — высокая степень упорядоченности структуры. Спектроскопия диффузного отражения — перспективный метод для исследований динамических процессов за счет своей унифицированности, скорости работы и возможности получать спектр в разных точках единовременно (не сканировать). В качестве объекта исследования выбрана хорошо изученная упорядоченная структура из монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК). Частицы синтезировали по классическому методу Штобера. Процесс формирования структур осуществляли на подложке непосредственно на апертуре спектрофотометра по механизму седиментации. Процесс упорядочивания ФК и воспроизводимость его свойств контролировали, регистрируя спектры диффузного отражения. Выбраны наиболее подходящие состав суспензии и условия для получения воспроизводимых кубических гранецентрированных структур с наименьшим количеством дефектов. Полученные ФК обладали сине-зеленой иризацией.

Известно, что фотонные кристаллы из МСЧК можно использовать в качестве сенсорных матриц для определения таких полярных веществ, как вода или низкомолекулярные спирты. Для подтверждения успешности сборки ФК их подвергали воздействию паров этанола непосредственно после формирования на апертуре. Полученные фотонно-кристаллические матрицы дают отклик на аналит, заполняющий межчастичные пустоты: при вытеснении аналитом воздуха или воды из пустот меняется эффективный показатель преломления матрицы в целом, что в соответствии с законом Брегга-Снеллиуса также приводит к сдвигу максимума на спектре диффузного отражения. Найдено время, за которое пары этанола заполняют пустоты кристаллического массива. Показана принципиальная возможность регистрации аналитического сигнала методом спектроскопии диффузного отражения сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов из МСЧК при воздействии паров этанола. Предложенный подход позволит оптимизировать подбор условий формирования и единый метод оценки качества фотонных кристаллов.

Особенность определения органического углерода в пробах почв с помощью анализатора Shimadzu TOC–L$_{CSN}$ с модулем SSM–5000A

Левшин Д.Г., Лукьянова Н.Н.

ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск, levshin@rpatyphoon.ru, lnn@rpatyphoon.ru

Углерод относится к макроэлементам, содержащимся в почвах. Он является основным элементом воздушного питания растений и входит в состав почвенного органического вещества, то есть природного источника снабжения растений элементами питания. В почвоведении принято разделять присутствующие в почвах минеральные соединения углерода (карбонаты) и органический углерод ($C_{орг.}$). Для установления содержания органического углерода в химии почв разработан ряд методов, основанных на окислении почвенного органического вещества. В аналитической практике для определения $C_{орг.}$ наиболее широко используются методы "мокрого" (бихроматный метод Тюрина и его модификации) и "сухого" (анализаторы углерода) сжигания углерода почв.

Количественный химический анализ с помощью анализатора Shimadzu TOC–L$_{CSN}$ с модулем для анализа твердых образцов SSM–5000A подразумевает последовательное определение содержания общего углерода (TC) и неорганического углерода (TIC) в определяемых образцах почв, за тем математический расчет содержания общего органического углерода (TOC) путем вычитания содержания TIC из TC. Метод измерения общего углерода основан на высокотемпературной (900 С) деструкции проб почв в токе кислорода. Образовавшаяся двуокись углерода в токе газа-носителя (технический кислород) поступает в недисперсионный инфракрасный детектор, где и происходит количественное измерение. При анализе неорганического углерода в отдельном канале проба предварительно подкисляется и помещается в печь при 200 °С. Благодаря этому карбонаты и гидрокарбонаты также превращаются в CO_2, который затем попадает в ИК-детектор.

Производитель оборудования [1] заявляет, что при измерении TC количественно извлекается весь углерод, содержащийся в пробе почвы. С целью проверки данного утверждения, были проведены исследования по определению TC с использованием добавок в пробы почв различных химических реактивов: глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), карбоната натрия (Na_2CO_3), гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$) и карбоната кальция ($CaCO_3$). Результаты эксперимента продемонстрировали, что определение TC в почве, близкое к 100 %, было достигнуто только при внесении добавки органического вещества (глюкозы). Извлечь углерод из карбонатов натрия и кальция не представилось возможным ввиду их высокой температуры разложения (более 900 °С). Экспериментальный результат измерений содержания углерода в добавке гидрокарбоната натрия составлял около 43 %, что объясняется разложением исходной соли до карбоната натрия.

Полученные результаты дают нам основания сделать вывод, что в порту, предназначенном для нахождения TC, мы определяем только TOC. При анализе проб почв на содержание органического углерода мешающее влияние могут оказывать гидрокарбонаты, содержащиеся в почвах. Его мешающее влияние можно устранить путем промывки пробы кислотой или прокаливанием до 200 °С.

Список литературы:

Shimadzu TOC–L с приставкой SSM–5000A для анализа твёрдых проб. [Электронный ресурс]. – URL: https://clck.ru/VUF2Y (дата обращения 06.06.2022).

Сессия: 27-Ст/6 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 150 / Стендовый

Использование РД 52.18.191−2018 для измерений массовой доли металлов в почве

Н.Н. Лукьянова, Т.Н. Моршина, Т.Б. Мамченко, Л.П. Копылова, Е.П. Вирченко

ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск, lnn@rpatyphoon.ru

В 1998 году в ИЭМ (впоследствии НПО «Тайфун») была разработана методика измерений содержания в почве металлов РД 52.18.191-89 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом». Методика получила широкое распространение в России и странах ближнего зарубежья. В настоящее время действует новая редакция данного документа. В РД 52.18.191−2018 расширен перечень определяемых элементов, теперь он включает алюминий, барий, ванадий, железо, кадмий, кобальт, марганец, медь, мышьяк, никель, свинец, хром, цинк. Использование метода атомно-абсорбционной спектрометрии в режимах пламенной или электротермической атомизации позволило снизить границу аттестованного диапазона измеряемого содержания металлов в почве. В соответствии с данной методикой извлечение металлов проводится путем нагревания навески почвы в 5 М растворе азотной кислоты на кипящей водяной бане в течение трех часов. Данный способ пробоподготовки позволяет перевести в растворенное состояние металлы, входящие в соединения, типичные для нахождения их в атмосферных выпадениях. С другой стороны, такой способ не позволяет определить прочно связанные формы металлов.

Был проведен эксперимент по оценке извлечения металлов из различных типов почв, отобранных в различных почвенно-географических регионах, в зонах с разной антропогенной нагрузкой. Валовое содержание металлов определялось в соответствии с РД 52.18.685-2006 после разложения почвенной матрицы смесью азотной, хлорной и плавиковой кислот. Было показано, что из загрязненных почв (содержащих тяжелые металлы в количествах, соответствующих установленным ОДК) методом РД 52.18.191 извлекается: меди – 86-98, кадмия – 88-90, свинца – 82-86, кобальта – 83, никеля – 68-79, цинка – 74-85, мышьяка – 58-79 % от валового содержания. Из почв фоновых районов излечение металлов 5 М азотной кислотой менее эффективно и составляет для меди – 67-70, кадмия – 75-89, свинца – 56-79, кобальта – 70-84, никеля – 41-58, цинка – 51-75, мышьяка – 54-71, марганца –49-79, хрома –17-38 %.

В действовавших ранее ГН 2.1.1.2042-06 в качестве метода определения содержания кадмия, меди, никеля, свинца и цинка в почвах предлагалось использовать РД 52.18.191-89. Полученные данные подтверждают, что при использовании этой методики отличие от валового содержания не превышает 15 % для меди, кадмия, свинца и 25 % для никеля и цинка, что сопоставимо с погрешностью измерений метода. В том случае, если содержание кислоторастворимой формы металла превышает ОДК, можно сделать однозначный вывод, что гигиенический норматив превышен. Таким образом, использование кислотной вытяжки для определения содержания этих металлов в почве для сравнения с установленными ОДК является корректным.

Сравнение установленных ПДК содержания сурьмы и ртути, а также ОДК мышьяка с содержанием в почве кислоторастворимых форм этих элементов не корректно. Предлагаем использовать методики измерений валового содержания РД 52.18.583-2011, РД 52.18.827-2016, РД 52.18.571-2011. Для принятия решения о возможности использования кислотной вытяжки для сравнения содержания ванадия и марганца в почвах с установленными ПДК в настоящее время недостаточно экспериментальных данных.

Сессия: 27-Ст/7 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 391 / Стендовый

Комплексное обследование загрязнения окружающей среды в районе г. Байкальска

М.А. Запевалов, Д.Г. Левшин, Д.П. Самсонов, Н.Н. Лукьянова

ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск, levshin@rpatyphoon.ru

В рамках Федерального проекта «Сохранение озера Байкал» в 2021 г. было проведено комплексное обследованием природной среды в районе промышленной площадки ОАО «БЦБК» и прилегающих территорий. В отобранных пробах почв, донных отложений (ДО) притоков, атмосферного воздуха (АВ), а также отходов из карт–накопителей подлежащих рекультивации Солзанского и Бабхинского полигонов в лабораториях ФГБУ «НПО «Тайфун» определялось содержание полихлорированных бифенилов (ПХБ), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), тяжелых металлов (ТМ), нефтяных углеводороды (НУ) и хлорорганических пестицидов (ХОП).

В почвах диапазон содержания суммы ПХБ составил 0,98-362 мкг/кг, при этом в половине проб превышен ОДК. Уровень содержания всех ХОП достаточно низкий – от следового до 24,4 мкг/кг. Среднее содержание бенз(а)пирена (БаП) составило 26,5 мкг/кг, суммы ПАУ – 600 мкг/кг, а наибольшие концентрации (БаП–13,1 мкг/кг, сумма ПАУ–416,1 мкг/кг) зафиксированы в почвах селитебной территории. Среднее содержание нефтепродуктов в пробах почв составляло 156 мг/кг, а диапазон измеренных концентраций варьировал от 18 до 1161 мг/кг.

Оценка загрязнения почв тяжелыми металлами по суммарному показателю загрязнения $Z_ф$ (с учётом фона) показало, что оно относится к категории допустимого. Наиболее загрязненным является участок, прилегающий к ТЭЦ и шламонакопителю (умеренно-опасное). Основной вклад в загрязнение почв г. Байкальска ТМ вносили никель, свинец, цинк и медь.

Концентрации ТМ в донных отложениях рек Солзан, Харлахта, Бабха, Большая Осиновка и Малая Осиновка соответствует природному фону, концентрации ПАУ в большинстве случаев было ниже пределов обнаружения. Это связано с песчаным характером ДО и высокой скоростью течения. Также влияние оказали работы, в ходе которых русла рек были расширены и углублены для увеличения пропускной способности паводковых вод.

В пробах атмосферного воздуха в 2021 году среднее содержание суммы конгенеров ПХБ составило 65 пг/м^3, ГХБ – 5,3 пг/м^3, суммы изомеров ГХЦГ – 2,9 пг/м^3 (из них 2,3 пг/м^3 приходилось на альфа-ГХЦГ), суммы ДДТ – 1,5 пг/м^3 (преобладал 4,4′-ДДЕ). В следовых концентрациях также идентифицированы такие пестициды как гептахлор, хлордан, оксихлордан, нонахлор, октахлорстирол. Среднее содержание суммы ПАУ в воздухе составило 19,6 нг/м^3. Содержание бенз(а)пирена и нафталина не превышало установленных ПДК в атмосферном воздухе.

Захороненные в картах-накопителях промышленные отходы БЦБК могут быть потенциальными поставщиками загрязняющих веществ в оз. Байкал. В пробах отходов из 13 шламонакопителей БЦБК были обнаружены ХОП (ГХБ, метаболиты ДДТ и изомеры ГХЦГ), ПХБ, ПАУ и ТМ с различными концентрациями, при этом пробы, содержащие высокие уровни ПХБ, содержат повышенные уровни ХОП.

Полученные в результате комплексного обследования в 2021 году данные об уровнях загрязнения природной среды опасными и высоко опасными химическими веществами являются отправной точкой долгосрочного мониторинга. Регулярные наблюдения будут являться объективным свидетельством оценки влияния на окружающую среду реализации мероприятий по ликвидации накопленного экологического ущерба от деятельности БЦБК.

Сессия: 27-Ст/8 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 176 / Стендовый

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

Грачев С.А., Сарханова А.А., Пеньков Т.Д., Третьяков А.В.

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5; Grachev_s.a.1992@mail.ru

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

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

Образец	Найдено, ИСП-МС [2], мг/кг	Найдено, ЭТ-ААС [3], мг/кг	Найдено, ЭТ-ААС (модиф.), мг/кг
Зубатка	46 ± 9	36 ± 9	49 ±15
Палтус	112 ± 22	51 ± 12	109 ± 33
Краб	12 ± 2	10 ± 3	12 ± 4
Горбуша	0,30 ± 0,06	0,20 ± 0,05	0,27 ± 0,08

Таблица 1. Результаты определения общего мышьяка в рыбе и морепродуктах

Список литературы:

1. A.V.Zmoninski, T.Llorente-Mirandes, I.C.F.Daminc, J.F.López-Sánchez M.G.R.Valea, B.Welzd, M.M.Silvaad, Talanta 134, 224-231, (2015)

2. ГОСТ 34141-2017 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

3. ГОСТ Р 53101-2008 Средства лекарственные для животных, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сессия: 27-Ст/9 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 166 / Стендовый

Разработка специфической методики определения остаточных количеств тилозина в продукции животноводства методом иммуноферментного анализа

Прийма А.Д., Нестеренко И.С., Бакай К.А., Сафронова В.А., Третьяков А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), E-mail: nesterenko@vgnki.ru

Тилозин (ТИЛ) – один из наиболее применяемых макролидных антибиотиков, обладает широким спектром антибактериальной активности против грамположительных и некоторых грамотрицательных бактерий. В связи с тем, что он применяется как в медицине, так и в ветеринарии, основной нежелательной реакцией является развитие резистентной микрофлоры в организме конечного потребителя. Действующее законодательство Евразийского экономического союза установили следующие максимально допустимые уровни содержания остаточных количеств тилозина в продукции животноводства: молоке – не более 0,05 мг/кг, мясе и рыбе – 0,1 и яйцах – не более 0,2 мг/кг. Хорошо разработаны и давно применяются различные хроматографические методы, которые являются, главным образом, подтверждающими. При их высокой чувствительности и точности, эти методы являются дорогостоящими и требуют длительной пробоподготовки образцов, что не подходит для целей массового скрининга. Иммуноферментный анализ (ИФА) не требует дорогостоящего оборудования и длительной пробоподготовки. Таким образом, целью работы являлась разработка специфической методики определения остаточных количеств тилозина в продукции животноводства методом ИФА.

Важным этапом разработки иммунохимических экспресс-методов является получение иммунореагентов: конъюгатов ТИЛ с белками и специфических антител. В качестве белков-носителей использовали бычий сывороточный альбумин (БСА) и гемоцианин из лимфы улитки (ГЛУ). Поликлональные антисыворотки получали путем иммунизации кроликов породы Шиншилла разными дозами конъюгатов ТИЛ-БСА и ТИЛ-ГЛУ. Конъюгаты вводили подкожно в 20 точек спины. Полученные антисыворотки были протестированы методом ИФА на связывание с ТИЛ-БСА и ТИЛ-ГЛУ. В результате проведенных экспериментов для дальнейшего исследования была выбрана антисыворотка, полученная против ТИЛ-БСА в разведении 1/75000. Полученные данные позволили определить, что линейный диапазон зависимости концентрации тилозина от сигнала заключен от 0,05 нг/мл до 25 нг/мл, коэффициент вариации не превышает 10%, а концентрация 50% связывания равна 2,5 нг/мл. Специфичность предлагаемого метода проверяли, используя в качестве аналита разные антибиотики: тилозин, тилмикозин, линкомицин, клиндамицин, пирлимицин, спирамицин, эритромицин, вальнемулин, тиамулин, стрептомицин, рокситромицин, спектиномицин. Было установлено, что предлагаемая методика чувствительна только по отношению к тилозину, поэтому влияние других антибиотиков на определение остаточного содержания тилозина исключено.

Разработанную методику применили для определения остаточного содержания тилозина в продукции животноводства (молоке, яйцах и мёде) и было установлено, что степень извлечения из заявленных матриц лежит в диапазоне от 82 до 120 %.

Сессия: 27-Ст/10 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 167 / Стендовый

Разработка методики определения глифосата методом иммуноферментного анализа в бобах сои

Бакай К.А. [1], Нестеренко И.С. [1], Прийма А.Д. [1], Сафронова В.А. [1], Третьяков А.В. [1], Мухаметова Л.И. [2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, k.bakay@vgnki.ru
[2] Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Москва, liliya106@mail.ru

Глифосат (ГЛИ) является неселективным гербицидом широкого спектра действия. Соединение малотоксично для млекопитающих по сравнению с другими пестицидами. Особенно широко глифосат стал использоваться с 1996 года после разработки генетически модифицированной сои с встроенным геном устойчивости к гербициду глифосату. Установлено, что генно-модифицированные линии растений (соя, кукуруза, рапс, пшеница, свёкла) обладают к нему большей ёмкостью, то есть способны накапливать его в больших количествах, передавая концентрации вверх по пищевой цепочке к конечному потребителю. Так, применение кормов на основе генно-модифицированной сои приводит к попаданию остаточных количеств глифосата и его основного метаболита аминометилфосфоновой кислоты в органы и ткани животных, а, следовательно, и в пищевые продукты. Кроме того, глифосат содержит канцерогенные примеси и вызывает повреждение ДНК и органов. Международное агентство по изучению рака в 2015 году определило глифосат как потенциальный канцероген для человека (группа 2А). В странах Евразийского экономического сообщества и других странах установлены максимальные допустимые уровни остатков (МДУ) глифосата на уровне 0,15 мг/кг. Целью данной работы является разработка методики ИФА для определения остатков глифосата в сое.

В работе была разработана методика непрямого твердофазного ИФА для обнаружения глифосата в бобах сои. Поликлональные кроличьи антисыворотки получали путем многократной ежемесячной иммунизации кроликов подкожными и внутривенными инъекциями конъюгатов ГЛИ-БСА (бычий сывороточный альбумин) и ГЛИ-ГЛУ (гемоцианин лимфы улитки). Полученные антисыворотки охарактеризованы методом ИФА на предмет связывания с твердофазными антигенами (конъюгатами глифосата с овальбумином, соевым ингибитором трипсина, бычьим сывороточным альбумином). Линейный диапазон составил от 1 до 5000 мкг/л. Коэффициент вариации не превышал 10%. Для оценки специфичности методики были рассчитаны коэффициенты перекрестного реагирования для аминометилфосфоновой кислоты и глюфосината, которые составили 5,2 % и менее 0,1 % соответственно.

Разработанная методика была адаптирована для анализа образцов сои. Предел количественного определения составил 10 мкг/кг, степень извлечения от 78-85 %.

Сессия: 27-Ст/11 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 333 / Стендовый

Разработка методики поляризационного флуоресцентного иммуноанализа для определения канамицина

Прийма А.Д., Нестеренко И.С., Бакай К.А., Сафронова В.А., Третьяков А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), E-mail: a.priima@vgnki.ru

Аминогликозиды относятся к антибиотикам широкого спектра действия со структурой на основе аминоолигосахаридов. Препараты на основе канамицина, гентамицина, апрамицина, неомицина, паромомицина, спектиномицина и стрептомицина применяются как в медицине, так и в ветеринарии. Повсеместное использование этих препаратов может приводить к резистентности бактерий к данным антибиотикам и, как следствие, снижению их эффективности при лечении инфекций человека. Для контроля содержания остаточного количества аминогликозидов в РФ установлены МДУ на уровне 0,05 – 20 мг/кг для мяса, жира и субпродуктов, содержание в молоке и меде не допускается. Определение осуществляется методами на основе хроматографии: ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-МС и другими. Данные методы предполагают многостадийную долгую подготовку образцов, наличие сложного и дорогостоящего оборудования, на котором может работать только специально обученный высококвалифицированный персонал. Современные скрининговые методы сопоставимы по чувствительности с методами ВЭЖХ и значительно выигрывают в скорости и стоимости проведения анализа. Одним из таких методов является поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА), основанный на различии поляризации флуоресценции свободного трейсера и трейсера, связанного с антителами. ПФИА является гомогенным методом, не требует сложного в эксплуатации оборудования и позволяет исследовать до 40 образцов менее чем за 2 часа. Таким образом, целью данного исследования была разработка методики определения остаточного содержания канамицина методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа.

На первом этапе необходимо было синтезировать конъюгаты канамицина (КАН) с бычьим сывороточным альбумином (БСА) для иммунизации и с 5-(4,6-дихлортриазинил)-аминофлуоресцеином (ДТАФ) для использования в качестве трейсера. На втором этапе проводилась ежемесячная иммунизация самцов кроликов породы Шиншилла конъюгатом КАН-БСА. Полученные поликлональные антисыворотки тестировались на связывание с трейсером, путем титрования было подобрано оптимальное разведение сыворотки, которое составило 1/500, и трейсера – 1/3000. На третьем этапе подобранные условия были использованы для построения градуировочной зависимости: определено, что линейный диапазон находится в пределах от 2 до 512 нг/мл, величина 50% связывания составляет 100 нг/мл, а коэффициент вариации не превышает 10 %. При оценке специфичности выбранных условий проведения анализа было установлено, что присутствует перекрестное реагирование с амикацином, которое составляет 50 %, для остальных аминогликозидов коэффициент перекрестного реагирования – менее 1%. На заключительном этапе разработанная методика была применена для определения остаточного содержания канамицина в образцах продукции животноводства и было установлено, что степень извлечения составляет от 79 до 123%.

Сессия: 27-Ст/12 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 259 / Стендовый

Использование системы резистивного нагрева для экспрессного определения массовых долей кальция и магния атомно-абсорбционным методом

Каримова Т.А., Якубович Л.А., Кочеткова Е.Б., Свиренко И.В.

АО «Полюс-Красноярск», Красноярск, KarimovaTA@polyus.com

Кальций и магний относятся к наиболее распространенным в природе элементам и входят в состав многих промышленных материалов. Экспрессное определение этих элементов в широком диапазоне содержаний для целей контроля технологических процессов является актуальной задачей для производственных лабораторий. Часто используемый для решения этой задачи метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) не всегда является доступным, особенно для лабораторий, расположенных в районах Крайнего Севера. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией является экспрессным, экономически обоснованным методом способным решить эту задачу без потери точности.

Разложение руд и продуктов их переработки является важной аналитической задачей. Способ разложения на открытых нагревательных поверхностях, предложенный в аттестованных методиках обладает рядом недостатков – длительность, значительный расход кислот и повышенный уровень выбросов паров кислот. Эти недостатки устранены при использовании систем резистивного нагрева.

Общепринятым подходом при разложении руд и продуктов их переработки в таких системах является проведение процесса в две стадии. Первая стадия включает обработку смесью соляной, азотной и фтористоводородной кислотами, на второй стадии добавляют борную кислоту.

В настоящей работе предложен способ разложения проб руд и продуктов их переработки с применением системы резистивного нагрева DigiPREP. Разложение навески пробы проводили в одну стадию в полипропиленовых пробирках DigiTube вместимостью 50 $см^3$ смесью соляной, азотной и фтористоводородной кислотами в соотношении 24:8:1 при температуре нагрева 110 °С в течение 60 минут. Для исключения выпадения осадков фторидов кальция и магния фтористоводородную кислоту дозировали в недостатке, что позволило уйти от второй стадии разложения, сократив время анализа и уменьшив общий солевой фон.

Лучшие метрологические характеристики были получены при использовании в качестве спектроскопического буфера соли стронция.

Атомно-абсорбционное измерение в диапазоне содержаний по кальцию от 0,2 до 40 % и магнию от 0,05 до 25 % проводили в воздушно-ацетиленовом пламени на спектрометре iCE 3300.

Правильность полученных результатов по разработанной ААС методике подтверждена получением аттестованных значений массовых долей кальция и магния в стандартных образцах состава, а также сопоставлением результатов анализа рабочих проб с результатами измерений методом АЭС-ИСП.

Разработанная методика прошла метрологическую оценку и функционирует как стандарт предприятия в аналитических лабораториях АО «Полюс Красноярск».

Сессия: 27-Ст/13 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 454 / Стендовый

Изучение геохимического поведения мышьяка в системе почва-растение методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов

Чепрасова А.С., Колкова А.А., Марченко Д.Ю., Петренко Д.Б.

ГОУ ВО «Московский государственный областной университет», 144014, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24.
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», 119991 , г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1., CheprasovaAS@yandex.ru

Значительные количества мышьяка в окружающей среде связаны с природными геологическими процессами, различными антропогенными источниками: горная и химическая промышленность, угольные электростанции, использование пестицидов, заводы по производству минеральных удобрений.

На территории Московской области действует одно из крупных производств серной кислоты «Воскресенский завод минеральных удобрений», деятельность которого многие годы была связана с переработкой мышьяксодержащего сырья.

Целью работы явилось выполнение оценки концентраций мышьяка в растениях и оценка возможности его накопления в них в зоне влияния Воскресенского завода минеральных удобрений.

Районом исследования стали промышленная и селитебная территории г. Воскресенска Московской области. Всего было исследовано 14 проб травянистых и 13 древесных растений.

Для пробоподготовки была выбрана комбинированная методика, соединяющая в себе методы микроволнового разложения и процессов упаривания. Измерения проводились на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2МТ методом генерации гидридов.

Содержание мышьяка в растениях селитебной зоны в среднем составило 0,38 мг/кг, что почти в 2 раза выше кларкового содержания. В целом, распределение мышьяка в растениях селитебной зоны довольно однородно. Обращает на себя внимание концентраторный характер накопления мышьяка в полыни.

Среднее содержание мышьяка в растениях зоны отвала отходов производства минеральных удобрений составило 2,45 мг/кг, то есть в 10 раз выше кларковых значений. В отличие от селитебной зоны необходимо отметить крайне неравномерное накопление мышьяка растениями в промышленной зоне.

Таким образом, в работе выявлены высокие уровни накопления мышьяка в растениях в зоне влияния Воскресенского завода минеральных удобрений, что позволяет рассматривать его как приоритетный экотоксикант на данной территории. Максимальное найденное содержание As в растениях составляет 20,3 мг/кг и превышает фоновые значения не менее чем в 100 раз. Наиболее высокие содержания As в почвах и растениях приурочены к путям транспортировки и отвалам отходов производства серной кислоты (пиритных огарков).

Сессия: 27-Ст/14 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 67 / Стендовый

Анализ жидких проб с органической матрицей методом АЭС-ИСП с упрощенной пробоподготовкой

Савинов С.С., Разживин А.В., Пикалова Т.М., Баранов И.М., Желонкина Ю.В., Тлеужанова Р.Д.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
s.s.savinov@spbu.ru

Определение макро- и микроэлементов в природных объектах и продуктах питания является важной задачей современной аналитической химии, а также экологии и контроля качества. Для решения данных задач наиболее широко используются спектральные методы, в частности, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). При этом анализ в подавляющем большинстве случаев включает обязательный этап – пробоподготовку (обычно кислотную минерализацию), что не только увеличивает время и трудоемкость анализа, но может привести к неконтролируемым ошибкам в определении содержаний из-за потерь элементов или внесения примесей. Необходимость пробоподготовки обусловлена матричным влиянием, которое в АЭС-ИСП может быть связано с различием в образовании аэрозоля, подачи пробы в плазму, процессах в плазме для анализируемых проб реальных объектов и градуировочных растворов, приготовленных разбавлением 1% азотной кислотой головного многоэлементного раствора (в частности, CertiPUR IV, Merck). Целью данной работы является изучение данного влияния на примере соков без мякоти, сухих вин и почвенных вытяжек при определении в них металлов.

Исследование выполнено на приборе ICPE-9000 (Shimadzu) при стандартных параметрах ввода пробы, генерации плазмы и регистрации сигнала. На модельных растворах, содержащих набор элементов в известных фиксированных концентрациях (серии на уровне десятков мкг/л и единиц мг/л) и с изменяющимся содержанием макрокомпонента, выявлено влияние последнего на аналитический сигнал. В случае соков и вин влияние сахара проявляется при его концентрации более 8 г/л, спирта – более 2.5%. В случае вытяжек для определения подвижных форм металлов в почвах влияние ацетатно-аммонийного буферного раствора на аналитический сигнал отсутствовало, однако в отдельных экспериментах показано наличие влияния органических компонентов, которые переходят в экстракт из исходной пробы. На основании этого рассмотрен альтернативный вариант пробоподготовки – разбавление анализируемых жидких проб 1% азотной кислотой, и определена требуемая степень разбавления.

На реальных образцах подтверждена возможность нивелирования матричного влияния, установлена оптимальная степень разбавления для каждого типа пробы. Проверка правильности проведена путем сравнения результатов анализа соков без мякоти, сухих вин и ацетатно-аммонийных почвенных вытяжек по предлагаемой схеме и после предварительной кислотной минерализации. Показано, что упрощенный вариант пробоподготовки позволяет определять набор элементов от десятков мкг/л в пересчете на исходную жидкую пробу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ "Методы анализа состава вещества" чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

Сессия: 27-Ст/15 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 165 / Стендовый

Разработка АЭС-ИСП метода определения мышьяка в сточных водах с предварительным разделением и концентрированием на монтмориллоните

Белозерова А.А.[1], Печищева Н.В.[1], Ординарцев Д.П.[1], Холманских И.А.[1,2], Шуняев К.Ю.[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, aa_belozerova@mail.ru
[2] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Выбросы и отходы металлургических предприятий являются одним из основных источников поступления мышьяка в окружающую среду. На сегодняшний день актуальной задачей является разработка экспрессных методов определения мышьяка в сточных водах металлургических предприятий с использованием современных аналитических методов, в частности, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Одна из проблем данного метода — наложение спектральных линий матричных элементов, сопутствующих аналиту в сложных образцах. Концентрация мышьяка в сточных водах может варьироваться от 0,05 до 50 мг/дм^3, необходимо контролировать ее очистку до уровня ПДК, который для мышьяка в различных водных объектах составляет всего 0,01 – 0,05 мг/дм^3 [1]. Зачастую возникает необходимость предварительного концентрирования мышьяка перед АЭС-ИСП определением и отделением его от компонентов матрицы.

В данной работе была исследована возможность АЭС-ИСП определения мышьяка в сточных водах с предварительным концентрированием на модифицированном монтмориллоните. Модификацию монтмориллонита проводили с использованием катионного ПАВ и наночастиц Fe_3O_4 [2].

Были определены оптимальные условия сорбции мышьяка из водных растворов (масса сорбента 0,25 г на 25 мл раствора, время контакта фаз – 60 минут, pH = 4). При оптимальных условиях степень сорбции мышьяка из раствора с концентрацией 1 мг/л достигает более 99 %.

Исследованы сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к As (III) и As (V) в присутствии металлов, которые обычно попадают в сточные воды наряду с мышьяком, а именно – меди (II), железа (III), никеля (II), хрома (III), ванадия (V), кобальта (II). Установлено, что наряду с мышьяком на 99 % извлекается ванадий (V). При 800-кратном избытке хрома (III) и железа (III) степень сорбции мышьяка падает до 25 % и 70 % соответственно.

Изучено влияние природы и концентрации десорбирующих реагентов на десорбцию мышьяка с модифицированного монтмориллонита.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№122013100200–2) с использованием оборудования ЦКП «Урал–М».

Список литературы:

[1] ГП 2Л.5Л315-03 ПДК Химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – Москва: Минздрав России, 2003. – 152 с.

[2] Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Estemirova S. K., Kim A. V., Shunyaev K. Y.. Removal of Cr (VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron // Hydrometallurgy. 2021. 105813.

Сессия: 27-Ст/16 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 258 / Стендовый

Изучение условий определения неметаллических включений в сталях методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым пробоотбором

Шацких Т.С.[1], Герасимова М.С.[2], Якубенко Е.В.[2], Щеренкова И.С.[2], Орехова Ю.Н.[2], Ермолаева Т.Н.[1]

[1]Липецкий государственный технический университет, г. Липецк
[2]Публичное акционерное общество «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк
gerasimova_ms@nlmk.com

Современные требования к выпускаемой продукции металлургических предприятий не ограничиваются только знанием элементного состава сталей и сплавов. Присутствие в металле неметаллических включений (НМВ) - оксидов, карбидов, нитридов, карбонитридов, нарушает его однородность, ухудшает поверхностные свойства стали, усталостную прочность и пластические характеристики, способствуют образованию различного рода дефектов. Существующие методы определения НМВ (металографические, электрохимические, методы газового анализа) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), как правило, являются длительными и трудоемкими. Поэтому в настоящее время для определения НМВ особое внимание уделяется развитию метода атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с искровым пробоотбором.

Определение элементного состава марганцовистых сталей, концентраций растворенных и нерастворенных в матрице элементов, количество и геометрию НМВ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860 («Thermo Fisher Scientific», США) с программной опцией Spark-DAT. Изучены условия искрового пробоотбора. Регистрацию вспышек интенсивностей аналитических линий элементов, соответствующих концентрациям нерастворенных в матрице компонентов, осуществляли в первые 8 с пробоотбора, что соответствовало 1500 искровым разрядам. Методом СЭМ (TESCAN MIRA3 LMH; «TESCAN», Чехия) определяли размер кратера обыскриваемой поверхности, что важно для расчета площади анализируемой поверхности после атомно-эмиссионного определения. Для улучшения метрологических характеристик спектрального анализа проводили корректировку градуировочных графиков, предлагаемых фирмой – изготовителем спектрометра, представленных полиномами 2-го и 3-го порядков. Использование при градуировке стандартных образцов УГ-90 и УГ-102 (ЗАО «ИСО»), близких по матричному составу к исследуемой марке стали, позволило выделить линейную область графика в рабочем диапазоне концентраций, снизить пределы обнаружения Mn, Al и погрешность определения для Mn, Si, Ca, Al. С помощью программной опции Spark-DAT спектрометра установлено, что в исследуемой марке стали преобладают включения следующих типов: Al_2O_3, Al_2O_3-CaO-MgO, Al_2O_3-MgO, Al_2O_3-MnS, Al_2O_3-MnS-CaS, Al_2O_3-MnS-MgO, CaS, MnS.

Сопоставлены результаты определения НМВ методом АЭС и по референтной методике на основе СЭМ. Для этого рекомендовано рассчитывать объемную долю включений с приведением данных к одинаковой площади обыскривания и сканируемой поверхности. В качестве численного показателя для оценки успешности реализации АЭС-метода, использовали коэффициент корреляции при сравнении трендов с данными СЭМ. Наилучшие коэффициенты корреляции достигнуты для включений типа Al_2O_3, Al_2O_3-CaO, Al_2O_3-CaO-MgO, Al_2O_3-CaO-MgO-CaS, Al_2O_3- MgO, CaS, MnS и составляют от 0,9237 до 0,9986.

Сессия: 27-Ст/17 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 289 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Применение сцинтилляционного атомно-эмиссионного метода в анализе порошков горных пород для определения золота в сравнении с методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией при геологоразведочных работах

Ильина Н.С., Маркова Ю.Л.

АО «СНИИГГиМС», г. Новосибирск, e-mail: ilyinans@sniiggims.ru

Одним из перспективных методов анализа геологических и технологических проб на содержание драгоценных металлов, в том числе золота, является дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ (САЭА) порошков горных пород.

В Испытательной лаборатории АО «СНИИГГиМС» функционирует комплекс полуколичественного спектрального анализа (ООО «ВМК-Оптоэлектроника»), который включает установку «ПОТОК» с генератором тока, спектрограф ДФС-8, анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) с фотодиодной линейкой БЛПП-4000. Данный комплекс позволяет реализовать САЭА одновременно с выполнением спектрального анализа методом просыпки-вдувания.

В связи с поставленными перед Испытательной лабораторией производственными задачами, появилась необходимость оценить применимость САЭА для определения содержаний золота выше 0,01 г/т при геологоразведочных работах. Оценка проводилась путём сравнения результатов анализа проб горных пород методами САЭА и атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) по методике НСАМ № 429-Х «Определение золота в горных породах, рудах, почвах, донных отложениях атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией».

Сравнение проводилось по массиву образцов порядка 3000 геологических проб горных пород различного состава Улантовской площади (Россия, Новосибирская область), а также площади Эрдэнэт (Монголия, участки Залуугийн, Хужирыйн, Шанд), проанализированных в рамках выполнения контрактов по прогнозно-ревизионным и поисковым работам.

Проведённые исследования позволяют сделать вывод о возможности ориентирования на результаты САЭА при геологоразведочных работах по поиску золота в горных породах перед выполнением более трудоёмкого и дорогостоящего анализа проб методом ААС ЭТА, поскольку результаты анализов двух методов хорошо коррелируют между собой. Определение порядка содержания золота в горных породах методом САЭА даёт возможность сделать выборку проб с содержанием золота выше 0,01 г/т для анализа методом ААС ЭТА, что при большом объеме проб имеет значимый экономический эффект.

Результаты САЭС не обладают высокой точностью по отношению к ААС ЭТА. Но на начальной стадии поисково-оценочных геологоразведочных работ требования к точности методов анализов не так высоки, как при геохимических исследованиях. САЭА имеет существенные преимущества: простота оборудования и выполнения анализа, экспрессность, высокая производительность и невысокая стоимость, отсутствие необходимости проведения предварительной пробоподготовки. Исследование корреляции сцинтилляционных спектров различных аналитов в пробе позволяет проводить оценку минерального состава частиц драгоценных металлов, проясняя генетические особенности образования самородных и минеральных фаз благороднометальных месторождений. В связи с этим дальнейшее совершенствование САЭС в Испытательной лаборатории АО «СНИИГГиМС» является актуальной задачей.

Сессия: 27-Ст/18 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 328 / Стендовый

Влияние различных факторов на метрологические характеристики результатов анализа горных пород методом АЭС-ИСП

Громяк И.Н., Колотов В.П.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, gnom.motl@bk.ru

Получение результатов анализа геологических образцов нового качества (более точных, метрологически более обоснованных и т.д.) потенциально подразумевает возможность получения прорывных результатов в предметных областях, использующих эти результаты. Это исследования в области геохимии, геологии, науках о жизни, медицины и др. дисциплинах. Кроме того, использование надежной, высоко воспроизводимой методики, позволяет исследовать природную вариабельность состава образцов, опираясь на анализы единичных образцов. Правильность результатов химического анализа методом АЭС-ИСП во многом определяется качеством пробоподготовки (полнотой растворения пробы различного минерального состава), полнотой учета матричных и спектральных интерференций, устойчивостью измерения спектральных данных (мощность, скорость распылительного потока, обзор плазмы и др.).

Цель представленной работы рассмотреть влияние перечисленных факторов на точность и правильность определения макроэлементов Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Mn, Ti, P, S в горных породах различного генезиса и минералогического состава. Были использованы следующие стандартные образцы (СО): СДУ-1 (дунит), ССВ-1 (святоносит), СИ-2 (известняк), ССЛ-1 (метаморфический сланец), СГ-4 (гранит), СГД-2а (габбро), BHVO-2 (базальт).

Кислотное разложение горных пород проводили в открытой системе, используя разработанное нами оригинальное аппаратное и методическое оформление [1]. Показано, что для перечисленных выше образцов разработанный способ разложения не является лимитирующим этапом анализа.

С помощью одноэлементных стандартных образцов и растворов, перечисленных выше СО выполнено масштабное экспериментальное исследование спектральных и матричных влияний при использовании различных линий. Определены «кажущиеся» концентрации определяемых элементов при измерении в различных условиях, значения которых послужили основой для введения в ряде случаев необходимых коррекций. Для определения оптимального интервала концентраций, при котором отсутствует самопоглощение аналитических линий определяемых элементов, использовали последовательное разбавление исследуемых растворов (в 5-10 раз).

В результате проведенных исследований установлены оптимальные параметры плазмы для определения макроэлементов в горных породах методом АЭС-ИСП с погрешностью до десяти процентов (в зависимости от концентрации определяемого элемента).

[1]. В. П. Колотов, А. В. Жилкина, В. И. Широкова, Н. Н. Догадкин, И. Н. Громяк, Д. Н. Догадкин, А. М. Зыбинский, Д. А. Тюрин. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. // ЖАХ. 2020, том 75, № 5, с. 394–407

Сессия: 27-Ст/19 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 325 / Стендовый

Определение элементного состава нового железного метеорита для его геохимической классификации

Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Лоренц К.А., Тюрин Д.А., Колотов В.П.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, dogadkin@geokhi.ru

Исследования каменных и железных метеоритов представляет большой интерес для космохимии в связи с тем, что они могут представлять собой аналоги астероидов и в ряде случаев рассматриваться как наиболее близкие геохимические аналоги вещества, слагающего ядра Земли и планет земной группы – Меркурия, Венеры и Марса, что особенно важно в связи со сложностью их исследования. Усовершенствование точности методов исследования химического и изотопного состава вещества, развитие методов геохронологического датирования делает изучение состава метеоритного вещества все более актуальным. Для железных метеоритов основными классификационными критериями является содержание таких элементов как Ni, Ir, Ga, Ge, Au, Cu. Современные спектроскопические методы (АЭС-ИСП и МС-ИСП) позволяют с высокой точностью определять данные элементы, что дает возможность изучения как новых метеоритов, так и уточнения данных по уже исследованным ранее, позволяющих дополнить и переосмыслить сформировавшие представления в космохимии и метеоритики.

В настоящей работе проведено исследование состава образцов нового железного метеорита AT и уже известного метеорита GK. Разложение проводилось в автоклавном комплексе АНКОН АТ-2 в смеси кислот (HCl и HNO3). Содержания элементов Co, Fe, Ni, P определяли методом АЭС-ИСП на плазменном спектрометре ICAP-6500 Duo (Thermo Scientific, England), а Cu, Ga, Ge, Re и благородных металлов на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series2 (Thermo Scientific). Правильность полученных результатов сопоставляли с литературными данными для метеорита GK. Полученные данные для образца FT позволяют выполнить геохимическую классификацию нового железного метеорита.

Сессия: 27-Ст/20 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 327 / Стендовый

Применение мини-сосудов для микроволновой минерализации биологических образцов малой массы – оптимизация конструкции для повышения производительности и точности определения аналитов

Догадкин Д.Н., Колотов В.П., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Тюрин Д.А., Громяк И.Н.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, dogadkin@geokhi.ru

Определение содержания макро- и микроэлементов в биологических образцах имеет важное значение для диагностики состояния живых организмов и растений. Использование сосудов малого объема (3-10см^3) бывает совершенно необходимо для анализа образцов, масса которых не превышает 50мг с содержанием микроэлементов не более 10^{-4}%. Уменьшение реакционного объема по сравнению со стандартными автоклавами (50-120см^3) позволяет значительно снизитьь пределы обнаружения и, как следствие, повысить точность определения ряда элементов, таких как Zn, Cu, Se и др., играющих существенную роль в различных биологических процессах.

В нашей лаборатории были разработаны несколько вариантов конструкций мини-сосудов с внутренним объемом 3см^3 как закрытого типа, так и снабженных трубками в качестве конденсаторов жидкости и находящихся в общей атмосфере стандартного автоклава. Предусмотрено одновременное размещение в автоклаве как двух, так и трех мини-сосудов, что значительно повышает производительность анализа. Для выравнивания давления внутри и снаружи мини-сосудов в автоклав добавляется необходимое количество такой же кислоты, которая используется для минерализации образцов (в нашей работе применялась азотная кислота). При этом требования к степени чистоты кислоты для противодавления ниже, чем к используемой кислоте в реакции разложения, т.е. ее добавление не приводит к избыточному расходу особо чистых реагентов.

Разработанные системы были применены для определения содержания микро- и макроэлементов в стандартных образцах различного типа, как растительного, так и животного происхождения, в частности тканях рыб и птиц. Полученные результаты показывают содержания близкие к аттестованным для значительного большинства определенных элементов (от Li до U). При этом не выявлено принципиального различия в результатах между одинаковыми образцами, минерализованных в мини-сосудах закрытого типа и мини-сосудов с трубками. Предложенная система микроволнового разложения образцов малой массы применяется для анализа содержания элементов, являющихся маркерами развития патологии в жировых тканях человека (молочной железы).

Сессия: 27-Ст/21 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 507 / Стендовый

Возможности использования различных методов определения элементного состава для редкометальных пород.

Кононкова Н.Н., Сорохтина Н.В., Липницкий Т.А., Жилкина А.В., Громяк И.Н.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 19, nnzond@geokhi.ru

Исследовались минералогия и геохимия редкометальных пород карбонатитовой серии различных месторождений магматического и гидротермального генезиса с целью определения их потенциала на REE, Nb, Ba и Sr. Сравнительные аналитические работы по определению состава пород и минералов проводились в различных аналитических лабораториях ГЕОХИ РАН (Москва), ИГЕМ РАН (Москва) и ИПТМ РАН (Черноголовка). Всего было проанализировано 40 проб на 40 элементов.

Внутреннее строение и остав минеральных ассоциаций определялся на сканирующем электронном микроскопе «CamScan MX2500» (Великобритания).

Для изучения геохимии пород были отобраны образцы карбонатитов, фоскоритов, измененных пироксенитов и гидротермалитов, истерты на вибрационном истирателе «Ts 750» с агатовой гарнитурой до 5-10 микрон. Состав проб пород на петрогенные элементы был проанализирован методом РФА на спектрометре «AXIOS Advanced» (Голландия), концентрации элементов определялись до сотых масс.% (аналитик А.И.Якушев). Контрольные работы проводились также с использованием метода ИСП – АЭС и ИСП – МС (аналитики: В.К.Карандашев, А.В.Жилкина, И.Н.Громяк).

Содержания микроэлементов в породах определялись с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-Series II (Германия) из растворенных порошковых проб по методике кислотного разложения (Колотов и др., 2020). Нижняя граница определяемых содержаний элементов составляли: 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе редкометальных и редкоземельных элементов, и до 0.1 нг/г для легких элементов. Погрешность анализа (в относительных %) составляла: 1% для Sr, Y, Zr, Th, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Yb; 2% для Ba, Eu, Tb; 4 % для Nb; 10% для U.

В результате проведенных исследований была выявлена некоторая вариативность получаемых различными методами содержаний элементов. Вероятно, это связано с трудностями пробоподготовки сложных геохимических объектов: наличие осадка при растворении порошковых проб, сами порошковые пробы, истертые до 300 меш. имели отдельные вкрапленники рудных минералов (например, ниобатов). Сопоставление полученных результатов, все же позволило сделать определенные выводы о возможности и корректности использования того или иного метода для правильности определения какой-то части спектра определяемых концентраций. В тоже время, каждый из предлагаемых методов имеет свои ограничения.

Авторы благодарны В.П. Колотову за оказанную помощь и консультации.

Список литературы:

Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкина Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. Журнал аналитической химии. 75(5), 394–407.

Сессия: 27-Ст/22 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 494 / Стендовый

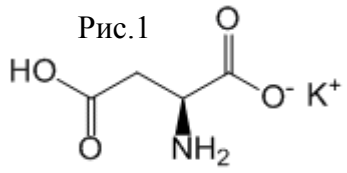
Модификация методики определения калия аспарагината гемигидрата в лекарственном препарате АСПАРКАМ

Дерябина Ю.М., Тихова В.Д.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск, dyulik@mail.ru

Лекарственный препарат АСПАРКАМ является источником ионов калия и магния, предупреждает или устраняет гипокалиемию, улучшает обмен веществ в миокарде, аспарагинат переносит ионы калия и магния и способствует их проникновению во внутриклеточное пространство. В составе таблетки содержатся активные вещества – калия аспарагината гемигидрат $C_4H_6KNO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ (Рис.1), магния аспарагината тетрагидрат, и вспомогательные вещества – кальция стеарата моногидрат, тальк и крахмал картофельный. Производство данного лекарственного средства требует постоянного контроля содержания в нем активных веществ. Титриметрический метод определения калия аспарагината гемигидрата, описанный в Временной фармакопейной статье 42-396-74, требует использования таких опасных реактивов для титрования, как уксусный ангидрид, бензол, хлорная кислота.

Рис.1



Альтернативой данному методу может служить атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой, используемая для определения калия. Данный метод не требует сложной пробоподготовки и особенных дополнительных реактивов. Градуировка проводится ежедневно перед измерением с использованием ГСО калия (№ 7771-2000). Используемый прибор – спектрометр фирмы Agilent 4100.

Однако, несмотря на кажущуюся простоту данного метода оказалось, что растворение данного препарата в воде и дальнейшее фильтрование (как указано в ВФС), неизменно приводит к невоспроизводимым результатам даже для параллельных определений. Возможной причиной этого является наличие в водном растворе анионов аспарагината, которые будучи органическим остатком влияют на горение плазмы и делают невозможным использование в качестве градуировочных растворов ГСО, который является раствором хлорида калия. Именно поэтому был предложен метод пробоподготовки, который приводит к полному разложению органической матрицы аспарагината и вспомогательных веществ в составе таблетки. Для этого точную навеску препарата помещают в коническую колбу, кипятят с концентрированной азотной кислотой и пероксидом водорода до полного растворения. После этого стадия фильтрования уже не требуется, а дальнейшее разбавление проводят таким образом, чтобы содержание калия попадало в диапазон градуировочного графика 8-14 мг/дм^3 (Рис.2). Только в этом случае достигается необходимая сходимость и точность определения. Содержание калия аспарагината гемигидрата (X) находят по формуле:

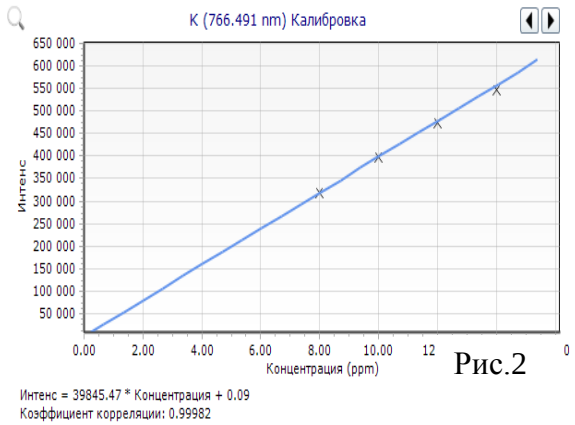


Рис.2

$$X = \frac{C \times 10 \times 250 \times 4{,}606 \times G}{a \times 1000 \times 2}$$

C – концентрация калия в испытуемом растворе, мг/дм3;

a – навеска порошка растертых таблеток, мг;

G –средняя масса таблетки;

4.606 – коэффициент пересчета калия на калия аспарагината гемигидрат.

Сессия: 27-Ст/23 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 530 / Стендовый

Анализ синтетических микро- и наноразмерных порошков алюмомагниевой и алюмомарганцевой шпинели методом ИСП-АЭ

Кубрина Е.Д., Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия, E-mail: m.a.dombrovskaia@urfu.ru

В Институте электрофизики УрО РАН широко используют технологию синтеза керамических материалов, основанную на спекании нанопорошков, полученных методом лазерной абляции мишени, изготовленной из микроразмерных дисперсных оксидов. Элементный состав наноматериалов может отличаться от состава исходной мишени из-за эффектов фракционирования, что необходимо установить и учитывать при дальнейшем получении наночастиц. Настоящая работа посвящена разработке методик элементного анализа алюмомагниевых (допированных железом или медью) и алюмомарганцевых (допированных железом) шпинелей, участвующих в описанной выше технологии.

Учитывая высокие требования к точности измерений состава в качестве аналитического метода использовали атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) в качестве источника возбуждения спектров. Так как методы с применением ИСП требуют перевода проб в раствор, в данной работе рассмотрены различные варианты разложения микропорошков, так как вскрытие нанопорошков затруднений не представляет. Лучшим признан способ растворения шпинелей путем обработки смесью фосфорной и серной кислот, рекомендуемой для разложения оксида алюминия. Установлено, что в данной смеси действительно происходит полное растворение обоих видов материалов. Выбран состав смеси и ее количество, обеспечивающие быстрое и полное разложение при минимальной кислотности анализируемого раствора (навеска пробы 50 мг, 3.0 см^3 смеси H_3PO_4:H_2SO_4 = 2:1, разбавление деионизованной водой до 50 см^3).

Разработку методики атомно-эмиссионного анализа выполнили с применением спектрометра OPTIMA 2100 DV. Выбраны аналитические линии определяемых элементов, исследовано влияние основных операционных параметров прибора на аналитические сигналы элементов. Показано, что при определении основных компонентов предпочтителен радиальный режим отбора излучения из плазмы, а измерение концентрации допирующих элементов следует проводить в аксиальном режиме. Изучено влияние фосфорной и серной кислот на интенсивность спектральных линий аналитов, что позволило конкретизировать условия разложения проб. Градуировку спектрометра выполняли по многокомпонентным образцам, приготовленным из СО состава ионов элементов утвержденных типов. Рассмотрена возможность применения элемента сравнения для формирования относительного аналитического сигнала, однако при использовании спектрометра последовательного действия этот прием приводит к ухудшению характеристики повторяемости. Дисперсионным анализом показано, что случайную погрешность формирует нестабильность условий генерации аналитического сигнала, в то время как погрешность, обусловленная вариациями условий разложения незначима. Правильность методики доказана равенством суммы содержаний оксидов в материалах мишени 100%. Выполнен анализ реальных объектов, результаты которого подтвердили существенное изменение состава нанопорошков по сравнению с составом мишеней. Относительная погрешность определения основных и примесных элементов не превышает 3.0 %.

Сессия: 27-Ст/24 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 529 / Стендовый

Определение примесей в оксиде скандия методом ИСП-МС

Романова Д.О.[1.2], Лисиенко Д.Г [1]., Домбровская М.А.[1]

[1] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург,*
[2] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург,*
E-mail:d.g.lisienko@urfu.ru

В настоящее время оксид скандия находит применение в производстве металла, высококачественного оптического стекла, высокотемпературной керамики, сверхпроводников. Потребительские свойства конечного продукта существенно зависят от содержания примесей в оксиде, определение которых требует применения современных высокочувствительных методов анализа, характеризующихся низкими пределами обнаружения. Одним из таких методов является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов (ICP-MS).

С учетом того, что анализируемой формой пробы в ICP-MS является раствор, предложен и реализован «стерильный» вариант растворения оксида скандия, исключающий возможность внесения в раствор аналитов из окружающей среды. При разработке и опробовании методики определения более 70 элементов в азотнокислом растворе скандия измерения проводили на масс-спектрометре Elan 9000 («Perkin Elmer», США). Методом линейных экспериментов оптимизированы параметры работы масс-спектрометра. Исследовано влияние концентрации скандия на аналитические сигналы аналитов. Отмечено значительное уменьшение интенсивности пиков ионов при увеличении концентрации основного компонента, обусловливающее необходимость поддержания в растворах проб и образцов для градуировки одинакового содержания скандия, не превышающего 1 г/дм^3. Эффект гашения отсутствует только при концентрации скандия не превышающей 50 мг/дм^3. В этом случае возможна градуировка спектрометра по безматричным растворам аналитов. Однако при анализе таких разбавленных растворов ухудшаются пределы обнаружения.

Для отделения скандия от примесей предложено использовать экстракционную хроматографию, сочетающую в себе селективность жидкость-жидкостной экстракции с простотой операций колоночной хроматографии. Метод реализован в колонках высотой 500 мм и диаметром 6 мм, наполнителем служил порошок фторопласта-4Д с размером частиц 0,25 - 1 мм. В качестве составляющих экстракционных азотно – и солянокислых систем были рассмотрены трибутилфосфат (ТБФ), ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и их смеси. Оптимальной системой для разделения скандия и примесных элементов является смесь ТБФ: Д2ЭГФК в соотношении 1:1 в азотнокислых средах. Наиболее подходящим элюентом является раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм^3. Достаточный объем для элюирования большей части примесных элементов составляет 40 см^3. Вместе с тем в выбранных условиях совместно со скандием экстрагируются уран и торий, возникают трудности с отделением серебра и части тяжелых лантаноидов. В данных условиях удается достичь снижения концентрации скандия в растворе с 2 г/дм^3 до 500 мкг/дм^3. Это позволяет проводить количественное определение 26 примесных элементов в оксиде скандия с градуировкой по безматричным растворам аналитов. Пределы обнаружения элементов в оксиде составляют от 1.10^{-3} до 1.10^{-6} % в зависимости от природы аналита, а относительные погрешности не превышают 10 %.

Влияние органических добавок на интенсивность линий металлов в эмиссионных спектрах разрядов с электролитным анодом

Ягов В.В., Жирков А.А., Мальченкова А.А.

ГЕОХИ РАН, Москва, vladvy65@yandex.ru

В последнее время источники на основе тлеющего разряда атмосферного давления с жидкими электродами все шире применяются для атомно-эмиссионного анализа растворов. Большинство работ посвящено устройствам с электролитным катодом. Нелетучие компоненты электролитного катода поступают в плазму в виде аэрозоля. Иной характер имеет транспорт на границе электролитный анод/плазма: некоторые тяжелые металлы поступают в разряд селективно, без распыления матрицы [1,2]. По сути, речь идет о нетрадиционной электрохимической реакции, чувствительной к форме нахождения элемента и присутствию примесей. Эффект селективного транспорта вещества из электролитного анода в плазму пока слабо изучен экспериментально и не имеет даже качественного теоретического объяснения. Интересно, что малые (<1%) добавки органических растворителей способны вызывать как многократный рост, так и падение интенсивности линий элементов в зависимости от их природы [1]. Эффект изучали для стационарного разряда, что существенно ограничивало авторов [1] в варьировании состава раствора: добавки как электролитов, так и органических примесей часто приводят к срыву плазмы. В этом отношении предпочтительны импульсные источники, в частности, капельно-искровой разряд (КИР), поскольку неустойчивость не успевает развиться за несколько миллисекунд горения разряда. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы и концентрации добавок органических веществ на линии Zn, Cd, Pb, Tl и Ag в спектре КИР при вводе пробы в электролитный анод и нахождении составов смешанных сред, дающих максимальное усиление аналитического сигнала.

Измерения проводили в разбавленных кислотах и растворах солей, добавляя некоторые органические вещества в количестве от 0.05 до 20%. Эффект сильно различался по направлению и величине в зависимости от природы металла, модификатора и состава фонового электролита. Например, добавка 0.3% ДМФА в 20 мМ HNO_3 втрое усиливает линии свинца и в тридцать раз подавляет линии серебра. Еще более удивительно различие в действии органических примесей на такие родственные элементы как цинк и кадмий. Сигнал кадмия в кислых растворах нечувствителен к любым органическим примесям, тогда как линии цинка в присутствии 1-2% спиртов усиливаются в десятки раз. Максимальное усиление сигнала для свинца дают карбоновые кислоты, для таллия - аминокислоты. Сигнал серебра подавлялся всеми опробованными добавками. Обнаружена возможность компенсировать органическими модификаторами подавление сигнала тяжелых металлов солями натрия. Если авторы [1], обнаружившие этот эффект для стационарного разряда, вынуждены были ограничиваться растворами, содержащими несколько мМ NaCl, то мы, благодаря импульсному характеру КИР, наблюдали его для морской воды и рассолов.

Список литературы:
1. Swiderski K., Dzimitrowicz A., Jamroz P., Pohl P. // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. P. 437.
2. Ягов В.В., Жирков А.А. // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 5. С. 427

Сессия: 27-Ст/26 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 594 / Стендовый

Влияние органических растворителей на сигнал при атомно-эмиссионном определении Cd, Pb, Tl и Zn капельно-искровым методом в высокоминерализованных растворах

Жирков А.А., Ягов В.В.

ГЕОХИ РАН, Москва, vdomah@gmail.com

Задача анализа высокоминерализованных растворов актуальна в экологии, геохимии и, особенно, в химической технологии. Достоинства традиционных спектральных методов элементного анализа ограничиваются необходимостью сильно разбавлять пробу или преодолевать неудобства, связанные с загрязнением устройства матричными компонентами. Рутинное определение микрокомпонентов (в том числе токсичных) в технологических растворах, рапах и рассолах имеет потенциал к улучшению. Одна из возможностей состоит в зажигании тлеющего разряда атмосферного давления непосредственно на поверхности исследуемого раствора. Для определения токсичных тяжелых металлов особый интерес представляет тлеющий разряд с электролитным анодом (ТРЭА), который не вызывает распыления матричного электролита. Однако стационарный ТРЭА, показывающий высокие результаты в сильно разбавленных растворах [1], быстро теряет устойчивость с ростом концентрации электролита. Для анализа высокоминерализованных растворов лучше подходят импульсные версии ТРЭА, в частности, капельно-искровой разряд (КИР) [2].

КИР с введением пробы в электролитный анод позволяет проводить определение Cd, Pb, Tl и Zn в растворах солей с концентрацией более 1 М за счет селективного переноса аналитов из жидкости в плазму. Такой источник сохраняет стабильность даже в насыщенном NaCl [2], что делает его удобным инструментом определения тяжелых металлов в высокоминерализованных средах, хотя для ряда элементов высокое значение ионной силы приводит к снижению интенсивности линий металлов в спектрах. Модельные опыты с насыщенными растворами $LaCl_3$, $MgSO_4$, NaCl, и 1,3М раствором KH_2PO_4 показали, что интенсивность линий Pb может снижаться почти вдвое, а для Cd, Tl и Zn – в 4 раза (в сравнении с 20 мМ HCl). Установлено, что малые (0,5–4%) добавки метанола и 1,4-диоксана вызывают восстановительный рост сигнала Cd в растворах всех солей, а для Zn и Tl – в KH_2PO_4 (интенсивность линий приближается к значениям в 20 мМ HCl). Для NaCl добавление метанола вызывает порядковый рост интенсивности линий Tl и Zn, превышая значения, наблюдавшиеся в 20 мМ HCl. Интересно, что введение органических растворителей в солянокислые растворы (в отличие от рассолов) практически не усиливало линии Cd, тогда как для Zn органические добавки вызывали существенный рост сигнала во всех изученных растворах. Установлено, что повышение интенсивности нерезонансных линий Zn в растворах NaCl и KH_2PO_4 существенно больше, чем для резонансной линии Zn 213.86 нм, в то время как для Cd органические добавки сходным образом влияют на все наблюдаемые линии. Таким образом, введение небольших (порядка 1%) добавок органических модификаторов позволяет существенно улучшить чувствительность определения ряда тяжелых металлов в концентрированных солевых растворах.

Список литературы:

Pohl P., Dzimitrowicz A., Greda K., Welna M., Szymczycha-Madeja A., Lesniewicz A., Jamroz P. // Trends Anal. Chem. 2019. V. 113. P. 234.

Ягов В.В., Жирков А.А. // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 5. С. 427.

Сессия: 27-Ст/27 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 603 / Стендовый

Улучшение воспроизводимости определения кальция и щелочных металлов в атомно-эмиссионном анализе с капельно-искровым разрядом при помощи метода внутреннего стандарта

Жирков А.А.*, Мальченкова А.А.*, Ягова И.В.**, Ягов В.В.*

ГЕОХИ РАН, МГМСУ**, Москва, vdomah@gmail.com*

Прибор для атомно-эмиссионного анализа с капельно-искровым разрядом (КИР) в качестве источника атомизации и возбуждения не имеет капиллярного распылителя, что позволяет широко варьировать природу и состав исследуемых проб: высокосолевые, вязкие, коллоидные и агрессивные среды. Однако традиционный для атомно-эмиссионного анализа способ расчета концентрации по внешнему стандарту в подобном случае приводит к большим ошибкам определения, поскольку изменение свойств раствора и пространственная неоднородность распределения температуры плазменного факела приводит к увеличению случайной погрешности и ухудшает пределы обнаружения метода по сравнению со стационарным тлеющим разрядом при атмосферном давлении с электролитным катодом. Способ добавок или внутреннего стандарта является предпочтительным, позволяя добиваться более высокой надежности. Использование не абсолютных, а относительных значений интенсивности линий в едином спектре (в пределах одного акта разряда) существенно снижает влияние данных факторов, улучшая воспроизводимость.

При разработке методики определения кальция, калия и натрия в слюне, имеющей клинико-диагностическое значение, был использован метод внутреннего стандарта с добавками стронция и рубидия. Элемент-стандарт Sr выбран из-за сходства поведения как в пламени, вследствие образования трудноразрушаемых гидроксидов и оксидов, так и в растворах из-за близкой растворимости солей в данных условиях. Несмотря на то, что главные спектральные линий Ca и Sr образуют гомологическую пару, их использование ограничивается низким разрешением спектрометра Maya 2000 Pro из-за перекрывания атомной линии Ca 422.7 нм и ионной линии Sr 421.6 нм. Для решения проблемы нами предложено использование соотношения интенсивностей фрагментов молекулярных полос оксидов элементов: коротковолновый максимум полосы CaO 554 нм не имеет перекрывания с полосой оксида стронция, а длинноволновый максимум SrO 680 нм находится в эмиссионном спектре правее границы полосы оксида кальция. Элемент-стандарт Rb выбран вследствие сходства характеристик спектральных линий и практически идентичного поведения в как в растворе, так и в плазме разряда.

Использование в качестве аналитического сигнала соотношения интенсивностей молекулярных полос Ca554/Sr680 вместо абсолютных интенсивностей позволило снизить относительное стандартное отклонение сходимости с 0.08 до 0.025, а соотношение интенсивностей атомных линий Na589/Rb780 и K769.9/Rb780 вместо абсолютных значений для элементов — с 0.06 до 0.02 и с 0.03 до 0.01 соответственно. Данное улучшение получено без усложнения методики, поскольку внесение элементов-стандартов проводили одновременно с подкислением — единственной стадией пробоподготовки. Достигнутый при этом предел обнаружения Ca составил 0.5 ppm, а Na и K 10 ppb соответственно, что сопоставимо с результатами для модельных смесей и позволяет говорить о полном устранении негативного влияния сложной органоминеральной коллоидной матрицы слюны.

Сессия: 27-Ст/28 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 106 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Влияние степени окисления железа в соли, используемой для приготовления питательной среды, на рост микроорганизмов

Яценко Е.С., Петухов В.А., Петухов А.А., Лейтес Е.А., Лыков П.В., Затонская Л.В., Ермакова А.В. Темерев С.В.

Алтайский государственный университете, г. Барнаул, mlprx@mail.ru

Состав питательных сред является основой успешного культивирования микроорганизмов. Практически все среды содержат соли, их качественный и количественный состав сильно варьируется в зависимости от таксономической принадлежности микроорганизмов. Железо является важнейшим микроэлементом для всего живого. Известно, что активность, например, Pseudomonas aeruginosa зависит от приобретения железа у своего «хозяина», так как бактерии могут использовать несколько систем для сбора железа: с помощью сидерофора пиовердина и путем утилизации гема. Pseudomonas fluorescens, относящиеся к этому же роду, используют как средство защиты растений, поскольку они могут активно конкурировать с другими микроорганизмами за железо благодаря сидерофорам - низкомолекулярным веществам, хелатирующим ионы Fe^{3+}.

Цель работы – оценить влияние степени окисления железа в соли, используемой для приготовления питательной среды, на рост микроорганизмов Pseudomonas fluorescens AP-33, Bacillus subtilis 26-D, применяемых в средствах защиты растений. Для культивирования микроорганизмов использована универсальная питательная среда следующего состава: горох предварительно обработанный, меласса, фосфат калия, сульфат магния, нитрат аммония, сульфата железа (II) и (III), дистиллированная вода. Значение pH 7,5 - 7,6 ед. pH. Время стерилизации составляло 30 мин. при давлении 1,0 Bar. Полученная среда имела светло-желтый цвет, «чистый» запах и незначительный осадок. Культивирование микроорганизмов Pseudomonas fluorescens AP-33, Bacillus subtilis 26-D проводили 20-24 часа при температуре - 30±2°C, с принудительной аэрацией со скоростью вращения 125 об/мин. В контрольной пробе соли железа отсутствовали. Контроль за численностью микроорганизмов осуществляли стандартным методом десятикратных разведений. Серию экспериментов воспроводили семикратно.

Таблица 1. Изменение численности микроорганизмов в зависимости от концентрации солей железа и степени окисления железа в соли

Соли железа /концентрация солей (мг/л)	Численность микроорганизмов, КОЕ/мл *10^{-8}									
	Pseudomonas fluorescens AP-33					Bacillus subtilis 26-D				
	0,1	0,3	0,4	0,5	1	0,1	0,3	0,4	0,5	1
Сульфат железа (II)	40±10	15±10	**0**	10±1	15 ±10	**100±20**	50±10	20±5	70±10	25± 5
Сульфат железа (III)	10±10	15±10	**0**	5±1	20± 10	40±5	15±5	**150±20**	**65±10**	**60 ±10**
Контроль	50 ±20					30±5				

Таким образом, содержание сульфата железа (II) и (III) в концентрации 0,4 и 0,5 мг/л приводит к подавлению роста Pseudomonas fluorescens AP-33. Питательная среда для культивирования Bacillus subtilis 26-D, содержащая 0,1 мг/л сульфата железа (II) или 0,4, 0,5 и 1 мг/л сульфата железа (III) стимулирует рост численности микроорганизмов.

Сессия: 27-Ст/29 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 70 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Экосистема реки Обь - природная карбоновая ферма

Хумонина О.В., Дмитриева А.Е.Темерев С.В.
Алтайский государственный университет, город Барнаул, oksana_khumonina@mail.ru

Крупнейшие реки Сибири: Обь, Енисей, Лена текут в меридиональном направлении и имеют наибольшие в мире площади водосбора. По гидрологическим данным площади бассейнов Енисея 2470000 км^2 и Лены 2420000 км^2 сравнимы по величинам, то же можно отметить и для величин среднего годового водного стока 471 км^3 и 508 км^3 соответственно для Енисея и Лены. Если рассматривать площадь водосбора Оби, то за лимитирующий период (июль-март) она составляет в устье 2454000 км^2 , а с учетом бессточной площади 3060000 км^2. В случае добавления площади водосборного бассейна Иртыша 1120000 км^2 без учета бессточной площади площадь водосбора Обь-Иртышского бассейна составляет 3574000 км$^{2.}$ За указанный период сток реки Обь в устье составляет 408 км^3. Если принять во внимание только величину среднемноголетнего органического вещества С орг. = 6,80 мг/л, сорбированного речной взвесью и пересчитанного на углерод, то перемножив 408 на 6,80 получим 2774,4 тонны.

Такой оценочный расчет не учитывает ни количество нефтепродуктов от источников нефтедобычи, ни фенольных веществ, поступающих с лесных территорий с поверхностным и приповерхностным стоком. Причем 49% поверхности водосбора Оби покрыто лесами. Лесные территории составляют значимую часть бассейнов речных систем Енисея и Лены. Несмотря на весьма существенные отличия данные речные системы Сибири наиболее значимы для формирования химического состава атмосферного приземного воздуха не только Сибири и России, но и северного полушария.

Заключительные химико-аналитические исследования экосистемы реки Обь выполнены в 2002 году.

Показатель	**Нефтепродукты, мг/л**		**Фенолы, мкг/л**	
Контр. Створ	**1997 год**	**2002 год**	**1997 год**	**2002 год**
Р.Обь, выше устья Томи	0,12 – 0,17 (Сорг. = 6,3)	0,15 - 0,40 (Сорг. = 6,0)	1,7 - 3,2	0,9 -2,2
Р.Томь, устье	0,15 – 0,20 (Сорг. = 9,8)	0,20 - 0,30 (Сорг. = 7,7)	1,0 - 4,0	1,0 - 3,0
Р.Обь, ниже Томи	0,16 – 0,20 (Сорг. = 8,3)	0,50 - 1,2 (Сорг. = 4,5)	1,0 - 1,2	1,0 - 1,1
Р.Обь, выше устья Иртыша	**0,10 – 0,13 --**	**0,06 - 0,07 (Сорг. = 6,8)**	**1,0 - 1,3**	**1,2 - 2,2**
Р.Иртыш, устье	0,10 – 0,12 --	0,07 - 0,08 (Сорг. = 6,4)	1,0 - 1,1	1,2 - 1,8
Р.Обь, ниже устья Иртыша	**0,10 – 0,42 --**	**0,09 - 0,12 (Сорг. = 6,8)**	**1,0 - 4,2**	**1,0 - 1,2**
ПДКв.р.	0,05 мг/л		1,0 мкг/л	

Количество Сорг., нефтепродуктов и фенолов в замыкающем створе нижней Оби подтверждает модель карбоновой природной фермы на примере крупнейшей в мире водной системы Оби.

Вопросы разработки флавофосфолипола микробиологическим методом

Муравьева В.Б., Колячкина С.В., Махлис О.А., Соболева Н.И., Завьялов А.В.

ФГБУ «ВГНКИ», Москва, V.muravyeva@mail.ru

Флавофосфолипол относится к категории фосфолипилидов и проявляет эффективное действие в отношении грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов.

Препараты с содержанием флавофосфолипола относятся к категории кормовых антибиотиков, широко используемых в сельском хозяйстве для профилактики и лечения различных заболеваний животных, в том числе птиц. Особенность строения молекулы (3-4 раза более высокая молекулярная масса, чем у антибиотиков тетрациклинового или пенициллинового ряда) обусловливает невозможность проникновения через эпителиальный барьер кишечника (т.е. практически не всасывается в желудочно-кишечном тракте и поэтому не удерживается в тканях организма животных). Высокая молекулярная масса приводит к возникновению сложностей при определении содержания флавофосфолипола в лекарственных препаратах, кормовых добавках и продуктах животного происхождения методами химического анализа. Существующий метод ВЭЖХ трудно воспроизводим и требует дальнейшей доработки подготовки проб для исследования. Биологический метод определения, к которому наблюдается повышенный интерес испытательных лабораторий, считается предпочтительным в качестве метода количественного определения флавофосфолипола. Определение данного антибиотика не внедрено в ветеринарную лабораторную практику. В данной работе показано, что разработка оптимальных условий количественного определения флавофосфолипола микробиологическим методом достаточно сложный процесс, который требует учёта таких факторов как: температура инкубирования, состав сред, pH растворителей, микробная нагрузка и других, при которых минимальная зона задержки роста не будет менее 14 мм.

Таблица 1. Условия определения флавофосфолипола микробиологическим методом.

№ п/п	Питательная среда (условные обозначения)	Культура микроорганизма	pH растворителя	Зона задержки роста, мм
1	1	Bacillus spp.	7,8-8,0	24 мм
2	2, 3, 4	Bacillus spp.	7,8-8,0	8 мм
3	5, 6	Staphylococcus spp.	раствор метанола	8 мм
4	7	Micrococcus spp.	8,0	8 мм
5	8	Staphylococcus spp.	6,8-7,0	11 мм
6	8, 9	Staphylococcus spp.	6,8-7,0	8 мм

Среда 1 в опытах с Bacillus spp.дала выраженную задержку роста; среда 8 при культивировании Staphylococcus spp. имела незначительную зону задержки роста; тест-микроорганизмы на остальных питательных средах задержку роста не давали. Используя комбинацию данных факторов, нам удалось разработать условия определения флавосфосфолипола микробиологическим методом.

Сессия: 27-Ст/31 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 231 / Стендовый

Подходы для снижения предела обнаружения в иммунохроматографии цианотоксина микроцистина-LR

Гендриксон О.Д., Зверева Е.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, odhendrick@gmail.com

Среди пищевых контаминант особое место занимают акватоксины – ядовитые соединения, продуцируемые обитающими в различных водоемах микроводорослями и цианобактериями. Употребление человеком пищевых продуктов, контаминированных акватоксинами, приводит к серьезным острым отравлениям и отдаленным токсическим эффектам. К приоритетным токсинам цианобактерий относятся микроцистины, среди которых микроцистин-LR (МС-LR) известен как наиболее распространенная и токсичная форма. Обеспокоенность качеством пищевой продукции обуславливает необходимость контроля МС-LR в сырье и продуктах питания. Принципиальное значение имеет создание аналитических тест-систем, позволяющих быстро получить информацию о наличии и уровне МС-LR. Такие возможности предоставляют иммунохроматографические тест-системы (ИХТС), характеризующиеся простотой применения, быстрым получением результатов, специфичностью и низкой стоимостью, что определяет их эффективность для первичного массового внелабораторного скрининга большого количества проб.

Востребованность ИХТС во многом зависит от их пределов обнаружения (ПрО). Поэтому актуальны разработки, направленные на снижение этого параметра для различных практически востребованных аналитов. В настоящей работе реализованы и охарактеризованы три подхода, направленные на высокочувствительное иммунохроматографическое выявление МС-LR. Во всех рассмотренных ИХТС использовалось непрямое введение маркера (его конъюгирование с антивидовыми антителами), обеспечивающее, как показано нами ранее, более чувствительное обнаружение аналита по сравнению с ИХТС, в которых антитела, специфичные к аналиту, непосредственно конъюгированы с маркером (прямое введение маркера).

В первом подходе вместо традиционных для ИХТС сферических золотых наночастиц (ЗНЧ) использовали наночастицы золота с развитой поверхностью («наноцветы»), обеспечивающие более интенсивное и контрастное окрашивание зон иммунохроматографических тест-полосок. В результате ПрО МС-LR уменьшился в 2 раза – до 0.1 нг/мл. Второй подход основан на применении в качестве маркера и носителя для антивидовых антител магнитных наночастиц (МНЧ) и усилении регистрируемого колориметрического сигнала с помощью ферментативной активности пероксидазы, иммобилизуемой на поверхности МНЧ. Такое сочетание снизило ПрО МС-LR до 2 пг/мл. В третьем подходе ввели стадию усиления окрашивания. Для этого на поверхности ЗНЧ, связанных в ходе тестирования, восстанавливали ионы серебра с помощью гидрохинона. В результате был достигнут ПрО МС-LR, равный 0.05 нг/мл. Таким образом, применяемые подходы привели к снижению ПрО токсина от 2 до 100 раз. Отметим, что универсальный характер этих подходов позволяет рекомендовать их для высокочувствительного обнаружения других аналитов. Все варианты ИХТС успешно апробированы для обнаружения МС-LR в пробах морской и пресной воды, морепродуктов и рыбы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-43-07001).

Сессия: 27-Ст/32 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 267 / Стендовый

Иммунофлуоресцентное определение охратоксина А на основе резонансного переноса энергии

Серебренникова К.В., Самохвалов А.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук, Москва
ksenijasereb@mail.ru

Высокая аффинность и селективность иммунохимических взаимодействий обусловили их применение для обнаружения различных соединений, значимых для медицинской диагностики, технологического контроля, характеристики качества потребительской продукции, мониторинга состояния природных объектов и биобезопасности населения. Несмотря на ряд преимуществ гетерогенных схем иммуноанализа, их реализация сопряжена с необходимостью многостадийных взаимодействий, применения специальных носителей и средств управления последовательностью реакций, что существенно увеличивает продолжительность тестирования. Поэтому гомогенные схемы иммуноанализа продолжают вызывать интерес исследователей.

ОТА является одним из наиболее широко распространенных микотоксинов; его содержание является важной характеристикой безопасности пищевых продуктов растительного происхождения. В настоящей работе предложена иммунодетекция микотоксина охратоксина А (ОТА), основанная на ферстеровском резонансном переносе энергии (Förster resonance energy transfer, сокращенно – FRET) в межмолекулярных комплексах, содержащих донорно-акцепторную пару флуоресцеин – нанодисперсное золото. Формирование комплексов между антигеном, меченным флуоресцеином, и антителами, меченными золотом, обеспечивает передачу энергии возбуждающего света от донора к акцептору. Присутствие в характеризуемой пробе ОТА ингибирует данное комплексообразование, благодаря чему содержание ОТА может быть установлено по изменению флуоресценции.

Синтезированы и охарактеризованы наночастицы золота, а также их конъюгаты с антителами, специфичными к ОТА. Изучены концентрационные зависимости взаимодействий между конъюгатом наночастиц золота с антителами и ОТА, меченным флуоресцеином. Сопоставлены возможности регистрации интенсивности флуоресценции и степени ее деполяризации при возбуждении донора плоскополяризованным светом. Определены соотношения реагентов, обеспечивающие высокочувствительное выявление ОТА за 1 час в диапазоне концентраций от 0,09 до 3,12 нг/мл с пределом обнаружения 0,02 нг/мл. Для оценки эффективности предложенной тест-системы проведено тестирование проб вина и пшеницы, контаминированных ОТА методом «введено-найдено». Степень извлечения ОТА составила от 70,8 до 115,8% при относительных стандартных отклонениях менее 10%.

Важными преимуществами разработанного гомогенного иммунофлуоресцентного анализа являются его высокая специфичность, чувствительность, а также возможность регистрации взаимодействий в режиме реального времени, которые в совокупности определяют перспективность тест-систем данного типа для контроля различных низкомолекулярных токсикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-74-20155.

Сессия: 27-Ст/33 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 270 / Стендовый

Иммунохроматографическая тест-система для определения дибутилфталата в воде

Берлина А.Н., Рагозина М.Ю., Комова Н.С., Серебренникова К.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук, Москва, anberlina@yandex.ru

Важной задачей в современном обществе является контроль и предотвращение рисков для здоровья, связанных с использованием трудноразлагаемых синтетических упаковочных материалов. Их получение сопряжено с применением значительных количеств пластификаторов, прежде всего – фталатов, сложных эфиров фталевой кислоты. Отсутствие ковалентных связей с основой пластика приводит к вымыванию фталатов из мусорных отходов в окружающую среду с накоплением в воде, почве, продуктах питания. Структурное сходство с эстрогенами обусловливает негативное действие фталатов на эндокринную систему и на организм человека в целом. Поэтому для них установлены нормативные требования к предельно допустимому содержанию в различных объектах, но их мониторинг требует наличия тест-систем для экспрессного внелабораторного контроля. Перспективны в этом отношении иммунохимические методики. Для дибутилфталата (ДБФ), одного из наиболее широко производимых фталатов, предложены методики иммуноферментного и поляризационного флуоресцентного иммуноанализа, однако их реализация требует применения лабораторного инструментария. Для первичного скринингового контроля ДБФ в точках отбора проб оптимальны иммунохроматографические тест-системы, на разработку которых направлено представляемое исследование.

Проведенная работа включала синтез конъюгатов гаптен-белок методом азосочетания с применением аминопроизводного ДБФ, изучение взаимодействий на иммунохроматографических мембранах, выбор условий иммунохроматографии, оценку селективности определения и аналитических параметров.

На нитроцеллюлозную мембрану тест-полоски иммобилизовали конъюгаты гаптен-белок для формирования зоны связывания, а в лунки микропланшета вносили тестируемые пробы и конъюгат золотых наночастиц (ЗНЧ) с антителами, погружая затем в реакционную смесь впитывающую часть тест-полоски. При отсутствии ДБФ в зоне связывания формировался окрашенный комплекс белок-носитель-ДБФ-антитело-ЗНЧ. Наличие аналита в пробе приводило к конкуренции за центры связывания антител и, как результат, - к снижению интенсивности окрашивания. Были синтезированы ЗНЧ со средним диаметром 30, 15 и 10 нм и получены их комплексы с антителами. Проведенное сопоставление взаимодействий иммунореагентов в разных условиях позволило определить оптимальную методику тестирования и установить ее аналитические параметры. Предел обнаружения ДБФ составил 10 нг/мл, рабочий диапазон от 30 нг/мл до 3 мкг/мл. Время анализа – 20 мин. Показано отсутствие влияния на результаты тестирования других моно- и дизамещенных фталатов, свидетельствующее о высокой селективности разработанной тест-системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-14-00306).

Сессия: 27-Ст/34 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 447 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Влияние количественных параметров иммуноанализа на кросс-реактивность определения структурно близких соединений

Сотников Д.В., Баршевская Л.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, E-mail: sotnikov-d-i@mail.ru

Многие сферы применения иммуноанализов связаны с возможным присутствием в тестируемых образцах структурно сходных соединений, связывающихся с антителами с разной аффинностью. В связи с этим важной характеристикой иммуноанализа является его перекрестная реактивность – эффективность обнаружения различных соединений по отношению к определенному эталону. По перекрестной реактивности аналитические системы оцениваются как высокоселективные (отвечающие строго на конкретное соединение) или низкоселективные (отвечающие на ряд сходных соединений).

Для экспериментального исследования специфичности проводили иммунохимическое определение группы структурно близких соединений из класса сульфонамидов. Всего было протестировано семь соединений в двух вариантах равновесного конкурентного иммуноанализа: иммуноферментного анализа (ИФА) и поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА).

В обоих случаях проведена оптимизация условий, обеспечивающих наибольшую чувствительность детекции целевых аналитов и приемлемую амплитуду сигнала. Концентрации используемых антител были сопоставимы, тогда как концентрации модифицированных гаптенов отличались на порядки и были значительно больше для ИФА по сравнению с ПФИА. Отметим, что истинные концентрации активного гаптен-белка, связанного с поверхностью иммунологического планшета неизвестны. Использованная для иммобилизации концентрация гаптен-белка в 475 раз превышает концентрацию меченных флуоресцеином гаптенов в ПФИА. Даже с учетом того, что согласно существующим представлениям, при иммобилизации на планшет более 90% белка могут потерять активность, можно утверждать, что концентрация модифицированного гаптена в несколько раз больше для ИФА, чем для ПФИА. Это означает, что согласно теоретическим представлениям ИФА должен характеризоваться большей кросс-реактивностью, чем ПФИА.

Полученные экспериментальные результаты определения сульфонамидов двумя методами подтвердили этот прогноз: кросс-реактивность ИФА превышала кросс-реактивность ПФИА до 8,5 раз. Таким образом, кросс-реактивность иммуноанализа зависит не только от свойств используемых антител, но и от конкретной методики, главным образом, от соотношения концентраций используемых антител и модифицированного гаптена.

Кросс-реактивность зависит как от абсолютной величины концентраций реагирующих веществ, так и от их соотношения. В случае равенства концентраций антител и меченого/иммобилизованного антигена, чем выше их концентрация, тем выше кросс-реактивность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-76-10033).

Сессия: 27-Ст/35 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 397 / Стендовый

Разработка эффективных ДНК-зондов для детекции транс-нуклеазной активности эндонуклеазы Cas12a в гетерогенном формате

Буркин К.М.[1,2], Иванов А.В.[1], Сафенкова И.В.[1], Жердев А.В.[1], Дзантиев Б.Б.[1]

[1]*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва E-mail: burkin-kost@yandex.ru*

Детекция ДНК/РНК-содержащих аналитов является важной задачей в медицинской диагностике, сельскохозяйственном мониторинге и других сферах деятельности. Разработка простых аналитических инструментов, обеспечивающих детекцию с высокой чувствительностью и специфичностью, позволяет решать диагностические задачи более эффективно. Диагностические инструменты на основе CRISPR-Cas12a предлагают новые перспективные решения для выявления ДНК в низкой концентрации и с высокой специфичностью. Комплекс Cas12 и гидовой РНК (гРНК) распознает ДНК-мишень с высокой селективностью, что приводит к активации нуклеазной активности Cas12 по относишению к любым одноцепочечным фрагментам ДНК (ДНК-зондам). Цель данной работы – сравнить ДНК-зонды и определить наиболее эффективные из них для детекции транс-нуклеазной активности эндонуклеазы Cas12a в гетерогенном формате.

В работе рассмотрены ДНК-зонды разной структуры и размера, относящиеся к двум типам: 1) одноцепочечные (оц) поли-dT ДНК (10-145 нуклеотидов (нт)), коммерчески доступные, 2) комбинированные, включающие двуцепочечную (дц) ДНК (20-1000 п.о.), ПЭГ-спейсер и поли-dT 15 нт, полученные с помощью ПЦР. Все ДНК-зонды содержали биотиновую и флуоресцеиновую метки на разных концах для иммобилизации на микропланшете и детекции высвобожденной метки в результате транс-нуклеазной активности Cas12a, соответственно. ДНК-зонды сравнивали по интенсивности флуоресценции после гидролиза в реакции с активированным Cas12a. Эффективность расщепления дцДНК-зондов имела колоколообразную зависимость; максимум (52%) достигался для зонда длиной 160 нт. Сигнал, генерируемый в результате расщепления оцДНК-зондов, был пропорционален их длине; наибольшая эффективность расщепления (68%) наблюдалась для зонда длиной 145 нт. Таким образом, в реакции с Cas12a эффективнее гидролизуются оцДНК-зонды. Дополнительное преимущество оцДНК-зондов – доступность коммерческого синтеза. Для оцДНК-зондов было рассмотрено использование других меток: антител против флуоресцеина (иммунохроматографическая детекция), конъюгата антимышиных антител с пероксидазой и конъюгата полипероксидазы со стрептавидином (хемилюминесцентная детекция). Все макромолекулярные метки ухудшали эффективность расщепления коротких оцДНК-зондов, вероятно, вследствие стерического эффекта. Показано, что длинные оцДНК-зонды (50-145 нт) эффективны для выявления активности нуклеазы Cas12a. Полученные результаты могут быть использованы в аналитических системах гетерогенного формата на основе CRISPR-Cas12a для детекции вирусов, бактерий и других ДНК/РНК-содержащих аналитов.

Сессия: 27-Ст/36 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 401 / Стендовый

Сравнение магнитных частиц и микропланшетов в качестве носителей в гетерогенном хемилюминесцентном анализе miRNA-141

Буркин К.М.[1,2], Сафенкова И.В.[1], Бодулев О.Л.[2], Разо Ш.[1], Иванов А.В.[1], Жердев А.В.[1], Сахаров И.Ю.[2]

[1]*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва E-mail: burkin-kost@yandex.ru*

Магнитные частицы (МЧ) часто рассматриваются как эффективный носитель для рецепторных молекул в гетерогенном анализе из-за простоты разделения и отмывки, а также возможности регулировать площадь поверхности. Предполагается, что применение МЧ может позволить значительно увеличить площадь поверхности носителя и тем самым повысить концентрацию участвующего в реакции иммобилизованного рецептора. Однако влияние высоких концентраций МЧ на аналитические параметры плохо изучено и часто постулируется из интуитивных соображений.

В данной работе проведено сравнение МЧ и микропланшета в качестве носителей для гетерогенных аналитических взаимодействий. Носители применялись для хемилюминесцентного обнаружения миРНК-141 (биомаркера рака) с гомогенной реакцией каталитической сборки шпилек (КСШ). В результате КСШ формировались двуцепочечные ДНК-фрагменты, меченные с одного конца флуоресцеином (Fam) для захвата анти-Fam антителами, иммобилизованными на твердом носителе, а с другого конца – биотином для распознавания конъюгатом стрептавидин–полипероксидаза. Ковалентную иммобилизацию анти-Fam антител на поверхности карбоксилированных МЧ (средний диаметр 440 нм) проводили карбодиимидным методом, варьируя концентрацию антител от 25 до 175 мкг/мл. Конъюгаты проявляли одинаково высокие антиген - связывающие характеристики в ряду 50-175 мкг/мл. Концентрацию конъюгата анти-Fam-МЧ варьировали от $4 \cdot 10^8$ до $7 \cdot 10^9$ частиц/мл (от 13 до 196 мм^2 на объем реакции). Зависимость хемилюминесцентного сигнала от концентрации конъюгата имела колоколообразный характер: максимальный сигнал получен при концентрации конъюгата $2 \cdot 10^9$ частиц/мл, что соответствовало площади поверхности, равной 65 мм^2. Дальнейшее увеличение площади поверхности МЧ на единицу объема реакционной среды не приводило к росту аналитического сигнала. При проведении анализа в лунках микропланшета площадь поверхности также была равна 65 мм^2. В выбранных условиях для МЧ и микропланшетов были получены калибровочные кривые определения миРНК-141. Пределы обнаружения не зависели от используемого носителя и были одинаковыми – 20 пМ. Следовательно, микропланшет и МЧ могут одинаково успешно решать аналитические задачи; при выборе конкретного носителя не стоит руководствоваться общими соображениями о возможностях варьирования площади поверхности.

Сессия: 27-Ст/37 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 453 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение хлорамфеникола и диклофенака методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа

Явишева А.А., Цибо Я., Бейлинсон Р.М., Медянцева Э.П.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия, rvarlamo@mail.ru

На сегодняшний день разработка экспрессных, специфичных, чувствительных методов анализа для определения лекарственных препаратов разных классов остается актуальной задачей. Одними из наиболее часто применяемых препаратов являются антибиотики, в частности хлорамфеникол. Лекарственные соединения нестероидного и противовоспалительного действия, в частности диклофенак, назначаются при заболеваниях суставов и опорно-двигательного аппарата. Эти препараты также используется в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота и, следовательно, они могут содержаться в молочной продукции. Хлорамфинекол крайне токсичен и часто оставляет тяжёлые побочные эффекты при применении внутрь, спектр нежелательных последствий применения диклофенак для организма человека также весьма широк. Содержание хлорамфинекола и диклофенака в лекарственных препаратах и пищевых продуктах следует строго контролировать. Поэтому, обоснован интерес исследователей к разработке иммунохимических методов анализа, отвечающих вышеперечисленным требованиям. Одним из таких методов является поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА).

Для анализа был выбран вариант гомогенного конкурентного анализа ПФИА, в основе которого лежит конкурентное связывание искомого вещества и трейсера (аналита, меченного флуоресцентной меткой) с ограниченным числом центров связывания специфических антител (Ат).

В качестве метки при разработке методики ПФИА использовали зеленый флуоресцентный комплекс тербия (III) и флуоресцеин, которые оказались чувствительными для определения хлорамфеникола и диклофенака, соответственно.

Для обеспечения максимального значения аналитического сигнала были подобраны разведения трейсера и антител. По результатам значений величины поляризации флуоресценции оптимальное разведение трейсера составило 1:10 и 1: 2×10^{-4}, концентрация Ат – 4×10^{-2} и 5×10^{-4} мг/мл и для определения хлорамфеникола и диклофенака, соответственно.

Оптимальное время инкубации иммунного комплекса: трейсер - антитела составило 5 мин. Линейный диапазон градуировочной зависимости поляризации флуоресценции от концентрации аналита для разработанных методик наблюдался в области концентраций 1×10^{-7} – 1×10^{-11} и 1×10^{-5} – 1×10^{-9} М для хлорамфеникола и диклофенака, соответственно.

Разработанные методики для определения хлорамфеникола и диклофенака апробированы в анализе пищевых продуктов (молоко). Погрешность определения не превышает 0.075.

Сессия: 27-Ст/38 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 458 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Аналитические возможности амперометрических биосенсоров и поляризационного флуоресцентного иммуноанализа в определении аристолохиевой кислоты I

Лопатко Н.Ю., Королькова К.А., Бейлинсон Р.М., Медянцева Э.П.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия, rvarlamo@mail.ru

В настоящее время аристолохиевые кислоты, которые производят растения семейства Кирзановых признаны нефротоксичными и канцерогенными. Эти нитрофенантренкарбоновые кислоты представляют опасность для здоровья и жизни человека. Проникая в корни сельскохозяйственных культур через зараженную ими почву, эти фитотоксины могут накапливаться в продуктах питания. Поэтому поиск методик для определения этих веществ является актуальной задачей.

Один из вариантов иммуноанализа, получивший широкое распространение в настоящее время является поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА). Метод используется для высокочувствительного анализа биологически активных веществ. Разработана методика определения аристолохиевой кислоты с помощью варианта ПФИА. При разработке методики ПФИА для определения аристолохиевой кислоты использовали трейсер на основе этилендиаминтиокарбомоилфлуоресцеина (ЭДФ) в качестве метки.

Были подобраны условия проведения конкурентного поляризационного флуоресцентного иммуноанализа: рабочие разведения трейсеров: 1/10000, рабочие разведения антител: 1/200.

Разработанный вариант иммуноанализа позволил определять аристолохиевую кислоту в линейном диапазоне концентраций 10^{-11}-10^{-7} М с $C_н$ 7×10^{-12}М.

Для определения аристолохиевой кислоты разработаны биосенсоры на основе графитовых планарных электродов, модифицированные восстановленным оксидом графена (ВГО) и иммобилизованного фермента тирозиназы. Изучение действия аристолохиевой кислоты на иммобилизованную тирозиназу, входящую в состав биочувствительной части амперометрического биосенсора на основе печатных модифицированных и немодифицированных электродов показало, что аристолохиевая кислота является ингибитором ферментативного превращения фенола, т.е. в ее присутствии наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала в области концентраций 1×10^{-10} - 1×10^{-8} М ($C_н$ 5×10^{-11}М), от 1×10^{-11} до 1×10^{-8} М ($C_н$ 8×10^{-12}М) для немодифицированного и модифицированного биоснсоров соответственно.

По результатам кинетических исследований при действии аристолохиевой кислоты на иммобилизованную тирозиназу наблюдается двухпараметрически рассогласованное ингибирование

Из литературных данных известно, что аристолохиевые кислоты содержатся в копытне европейском, который часто можно встретить в составе травяных сборов для лечения от алкоголизма и диареи. Поэтому разработанные методики были апробированы на образцах травяных отваров на основе копытня европейского и позволили определять аристолохиевую кислоту на уровне и ниже диапазона определяемых концентраций с Sr не более 0.066

Сессия: 27-Ст/39 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 564 / Стендовый

Количественное определение натамицина в продуктах питания в непрямом конкурентном ИФА

Мощева А.Г.[1,2], Гальвидис И.А.[1], Буркин М.А[1]

[1] *Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, Москва, mech.inst@mail.ru*

[2] *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, hse@hse.ru*

Полиеновый противогрибковый антибиотик натамицин (НАТ) применяется в медицине в качестве средства для лечения грибковых инфекций, а также в качестве консерванта Е235 для предотвращения роста плесени и дрожжей в различных продуктах питания, таких как сыры, колбасы, йогурты, соки, вина и хлебобулочные изделия. Использование НАТ в пищевой промышленности считается безопасным при поверхностной обработке сыров и колбас, однако применение растворимых форм НАТ увеличивает доступность препарата, что может приводить к превышению допустимой суточной дозы (0.3 мг/кг/сут). Особенно это актуально для продуктов повышенного потребления и напитков. В данной ситуации возрастает риск развития резистентности патогенной микрофлоры к НАТ и другим полиенам, таким как амфотерицин В и нистатин. В связи с этим создание соответствующего метода анализа позволит контролировать содержание антибиотиков в продуктах питания.

Иммуноферментный анализ (ИФА) простой и надежный метод, позволяющий с высокой чувствительностью и специфичностью выявлять остаточные количества низкомолекулярных соединений в сложных матриксах. Его преимуществом является также удобство выполнения скрининговых исследований, что выгодно отличает этот метод от недостаточно специфичных микробиологических тестов и трудоемких и дорогостоящих физико-химических методов.

Целью данной работы являлось создание непрямого конкурентного ИФА для количественного определения НАТ. Данный метод предполагается использовать для выявления НАТ в продуктах питания и исследования распространённости применения этого консерванта.

В ходе работы были синтезированы два варианта иммуногенов на основе НАТ, конъюгированного со столбнячным анатоксином по разным сайтами присоединения. По аналогичным сайтам получены твердофазные антигены — конъюгаты желатина-НАТ. Антитела получали в результате иммунизации кроликов. В ходе анализа свойств антител в динамике иммунного ответа была выбрана пара иммунореагентов, показавшая наилучшую степень связывания и чувствительность определения НАТ.

Разработанная система анализа показала высокую специфичность и не проявляла перекрестных реакций с другими полиенами. Также в ходе исследования были рассмотрены и выбраны способы наиболее оптимальной пробоподготовки. Разработанный твердофазный ИФА был протестирован на 106 образцах различных пищевых продуктов. В результате удалось обнаружить 3 йогурта с незаявленным присутствием НАТ в качестве консерванта, а также было выявлено, что НАТ способен проникать вглубь твердых сыров (>1 см), что не допускается. Анализ обладал высокой чувствительностью (IC_{50} = 0,12 нг/мл) и позволял выявлять следовые количества НАТ в различных продуктах питания (хлебобулочные изделия, вина, пиво, соки, соевый соус, йогурты и твердые сыры).

Сессия: 27-Ст/40 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 599 / Стендовый

Импринтированные белки для обнаружения овальбумина

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

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

Аллергические реакции на яичный белок являются вторыми по распространенности у младенцев и детей до трех лет. Исследования показывают, что аллергические реакции возникают у 0,5–2,5% детей этих возрастных групп [1]. Стоит обратить внимание на то, что даже незначительное количество яичного материала, присутствующего в готовом продукте, с недостоверной или ошибочной маркировкой упаковки, может привести к серьезным нарушениям в функционировании организма или даже смерти [2]. К аллергенам, содержащимся в яичном белке, относят овомукоид (Gal d 1), овальбумин (Gal d 2), овотрансферрин (Gal d 3), лизоцим (Gal d 4). Овальбумин (OBA) является основным белком (около 58%, масс.) в яичном белке и одним из белков, приводящих к IgE-опосредованной аллергии на яйца. Наиболее распространёнными методами определения OBA в составе пищевых продуктов в настоящее время являются: хроматография, капиллярный электрофорез и различные типы иммуноанализа. Применение антител обладает неоспоримыми преимуществами в чувствительносте и селективносте к молекуле мишени. Однако эффективность применения антител зависит от специальных условий хранения, а для производства поликлональных антител используются лабораторные животные. Эти недостатки антител вызывают широкий интерес в области разработки их синтетических аналогов, в частности, молекулярно импринтированных полимеров (МИП). При синтезе МИП матричный полимер может быть как искусственного, так и природного происхождения. Метод, основанный на применении биологических белковых матриц в том числе белков, называется биоимпринтинг.

В данной работе [3] нами предложена методика синтеза импринтированных белков для обнаружения гликопротеинов (пероксидазы хрена и OBA). В качестве белковой матрицы использована глюкозооксидаза (ГО). Разработана эффективная методика очистки импринтированных белков от молекул-шаблонов на основе комбинирования диализа и гель-фильтрационной хроматографии. Синтезированные импринтированные белки характеризуются высокой сорбционной емкостью к молекулам-мишеням (импринтинг фактор 4.7). Определение OBA проводили конкурентным иммуноанализом анализом с использованием коньюгата OBA-ФИТЦ и импринтированных белков в качестве элемента распознавания. Определены аналитические характеристики определения OBA в модельных растворах (диапазон определяемых концентраций 10–2000 нг/мл, предел обнаружения 6 нг/мл) и проведен анализ реальных образцов (яичного белка и кондитерского изделия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия № СП-1690.2022.4).

Список литературы:

1. *Caubet J.C., Wang J. Current understanding of egg allergy // Pediatr. Clin. North. Am. 2011. V. 58, P. 427.*
2. *Diaz-Amigo C. Towards a Comprehensive Validation of ELISA Kits for Food Allergens: Case 1—Egg // Food Anal. Methods. 2009. V. 34, № 3. P. 344–350.*
3. *Pidenko P., Presnyakov K., Beloglazova N., Burmistrova N. Imprinted proteins for determination of ovalbumin // Anal.Bioanal.Chem. 2022. V. 414. P. 5609–5616.*

Сессия: 27-Ст/41 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 10 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение фенола в объектах природной среды методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием

Халиков И.С.

ФГБУ "НПО "Тайфун", Обнинск, E-mail:khalikov@rpatyphoon.ru

Фенол является весьма распространенным экотоксикантом и относится к одному из приоритетных загрязняющих веществ, который подлежит обязательному контролю в объектах природной среды (вода, почва, донные отложения и др.) во многих странах. Определение фенола в объектах является актуальной задачей аналитической химии из-за низких значений ПДК и трудностей при концентрировании, связанных с высокой гидрофильностью. Из современных методов фенол чаще всего определяют методом газовой хроматографии с предварительной дериватизацией или более удобным для полярных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Фенол способен флуоресцировать при возбуждении УФ-излучением, поэтому для его определения возможно использование флуориметрического детектора с высокой чувствительностью и селективностью. Хроматографический анализ проводили на хроматографе "LC-20 Prominence" (Shimadzu) с флуориметрическим детектором "RF-20A" и применением программного обеспечения "LC Solution". Для разделения веществ применяли обращенно-фазовую колонку "Envirosep PP" (125 х 3,2 мм, 5 мкм) с защитным картриджем C_{18} (4 х 2 мм) производства фирмы Phenomenex, в условиях изократического элюирования смесью ацетонитрила и 0,1% раствора фосфорной кислоты (20 % ацетонитрила по объёму), при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40 °С [1,2]. Следует отметить, что с использованием условий флуориметрического детектора (E_{ex}(275 нм)/E_{em}(300 нм)) можно определять кроме самого фенола также метилированные производные, такие как крезолы и ксиленолы.

Нами реализовано сочетание сорбционного концентрирования фенола из водных растворов в динамических условиях сорбентом на основе сверхсшитого полистирола (ССПС, 100 мг, размер частиц 50-100 мкм) и анализа полученных концентратов методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Степень извлечения фенола составила около 95-100% [1].

Предложен способ определения фенола в почве и донных отложениях с использованием метода ВЭЖХ и флуориметрического детектирования и подобраны оптимальные условия проведения измерений, который был успешно апробирован в морях и озерах [2,3]. Правильность и воспроизводимость определения фенола подтверждено методом "введено-найдено", степень извлечения фенола из почвы и донных отложений составила 90-100%.

Список литературы

1. Халиков И.С., Баранов В.И. Определение фенола в воде с использованием динамической сорбции и метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием // Вода: химия и экология. - 2018. - №10-12. -С.146-150.

2. Халиков И.С., Баранов В.И. Определение фенола в донных отложениях Баренцева и Карского морей с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии и флуориметрического детектора // Системы контроля окружающей среды. - 2018. - №12(32). - С.65-70.

3. Халиков И.С., Баранов В.И. Применение флуориметрического детектора в жидкостной хроматографии для контроля фенола в донных отложениях озера Байкал // Вода: химия и экология. - 2019. - №1-2. - С.143-147.

Сессия: 27-Ст/42 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 221 / Стендовый

Применение цифровых технологий для экспресс-определения β-лактамов

Тумская А.В., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, marakaeva_anastasiya@mail.ru, i_kosyreva@mail.ru

Интенсивное развитие вычислительной техники и информационных технологий способствует широкому внедрению для решения задач аналитической химии подходов метода цифровой цветометрии, суть которого заключается в определении цвета анализируемого объекта, т.е. в вычислении цветовых координат. Для описания цвета могут быть применены различные цветовые модели: RGB, CMYK, HSV, Lab. К преимуществам применения метода цифровой цветометрии можно отнести простоту выполнения, возможность хранения информации в электронном формате, проведение анализа как жидких, так и твердых образцов.

В качестве объекта, в настоящем исследовании, выбраны β-лактамные антибиотики, которые являются одним из наиболее распространенных классов лекарственных препаратов с широким спектром антибактериальной активности в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. В качестве тест-средств предложены индикаторные бумаги с иммобилизованными органическими и неорганическими реагентами: п-диметиламинобензальдегидом, нингидрином, реактивом Фелинга и сульфатом меди (II).

Получены цветовые шкалы для визуально-колориметрического и цветометрического определения амоксициллина (АМК), цефалексина (ЦФЛ), цефуроксима (ЦФР), цефазолина (ЦФЗ) и цефотаксима (ЦФТ). Цветометрическую обработку полученных тест-средств осуществляли с применением цифровых технологий, в том числе программы Adobe Photoshop CS5®, а также разработанного авторского приложения по обработке изображений для смартфона, позволяющего исследователю в режиме реального времени получать результат количественного определения аналита. Для получения градуировочных зависимостей в приложении необходимо загрузить изображение стандартной цветовой шкалы, после выбора окрашенной области тест-средства, автоматически происходит расчет концентрации аналита. Оптимальным цветовым параметром из всех рассчитанных параметров цветности для системы β-лактам – иммобилизованный реагент был выбран цветовой параметр Blue. В разработанном приложении получены зависимости интенсивностей параметра Blue от *lgc* антибиотика, для системы β-лактам – иммобилизованный реактив Фелинга: $y = -3.9x + 2$; $r^2 = 0.99$ (АМК, диапазон определяемых содержаний (ДОС) – 0.25-16 мг/мл), $y = -2.6 \cdot x + 1$; $r^2 = 0.99$ (ЦФЛ, ДОС – 0.25-16 мг/мл), $y = -3.4x + 3$; $r^2 = 0.97$ (ЦФР, ДОС – 1-16 мг/мл), $y = -4.0x + 3$; $r^2 = 0.96$ (ЦФЗ, ДОС – 1-16 мг/мл).

Построены профили лепестковых диаграмм в координатах цветовых моделей RGB, CMYK, HSV. Показано, что индивидуальный геометрический профиль позволяет проводить качественную идентификацию исследуемого β-лактама. Также получены линейные зависимости геометрических параметров площади ($S_{лд}$) и периметра ($P_{лд}$) лепестковых диаграмм от концентрации аналитов. Так, например, зависимость $S_{лд}$ от *lgc* для системы АМК – иммобилизованный нингидрин (в координатах цветовых параметров R, G, B,C, M, K, V): $y = -39849x+67814$; $r^2 = 0.98$; зависимость $P_{лд}$ от *lgc*: $y = -291x + 837$; $r^2 = 0.98$ (ДОС – 0.125-16 мг/мл).

Полученные результаты могут быть применены для полуколичественного определения β-лактамных антибиотиков.

Иследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00420).

Синтез и применение пара-диметиламинокоричного альдегида для тест-определения цефотаксима

Кожинова Е.С., Тумская А.В., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов,
marakaeva_anastasiya@mail.ru, i_kosyreva@mail.ru

В настоящее время цефалоспорины (β-лактамные антибиотики) занимают ведущее место при лечении различных инфекций, а также используются для улучшения качества кормов и при производстве пищевых изделий.

Для определения β-лактамных антибиотиков применяют спектроскопические, хроматографические и электрохимические методы. Однако такие методы непригодны для проведения экспресс-оценки качества лекарственных препаратов и при определении содержания основного вещества. Поэтому разработка экспрессных методик определения лекарственных препаратов является актуальной задачей.

В настоящей работе проведен синтез пара-диметиламинокоричного альдегида (п-ДМАКА), а также предложены тест-средства на его основе для определения β-лактамного антибиотика – цефотаксима.

Методами ИК-спектроскопии (C(O)H 1715-1695 $см^{-1}$, NCH_3 2820-2730 $см^{-1}$ и 1426 $см^{-1}$, C=C 3040-3010 $см^{-1}$, замещенное бензольное кольцо 1600-1575 $см^{-1}$, 1525-1475 $см^{-1}$, 1590-1575 $см^{-1}$ и 1465-1440 $см^{-1}$, $N(CH_3)_2$ 1360-1310 $см^{-1}$), спектрофотометрии (λ_{max} 391 нм), а также метода тонкослойной хроматографии (R_f = 0.17 (хлороформ – гексан (2:1)), R_f = 0.75 (этанол – гексан (1:1); с проявлением хроматограммы парами йода) проведена характеризация синтезированного соединения.

Для получения индикаторных бумаг фильтр с синей лентой обрабатывали раствором п-ДМАКА (0.005М) при pH = 3 и высушивали при температуре 20-25°C.

При тест-определении каплю анализируемого раствора антибиотика наносили на поверхность бумаги и отмечали появление красной окраски. Изображения тест-средств регистрировали камерой смартфона в фотографическом боксе (размером 22x23x24 см с двумя полосками светодиодного освещения). Обработку изображений проводили в программе GIMP (GNU Image Manipulation Program) 2.10, а также в авторском приложении для смартфона, позволяющего исследователю в режиме реального времени получать результат количественного определения аналита.

Получена цветовая шкала для визуально-колориметрического и цветометрического определения цефотаксима. Построены зависимости интенсивностей цветовых параметров моделей RGB, HSV и CMYK от *lgc* цефотаксима. Линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров от *lgc* получены для параметра G ($y = -13.1x + 62.9$, $r^2 = 0.97$); параметра H ($y = -14.7x + 44.9$, $r^2 = 0.99$) и M ($y = 13.8x + 9.4$, $r^2 = 0.97$). Диапазон определяемых содержаний (ДОС) составил 1-64 мг/мл.

Построены профили лепестковых диаграмм в координатах цветовых параметров R, G, B, H, S, V, C, K, Y, M. Количественную оценку осуществляли по линейным зависимостям параметров периметра ($P_{лд}$) и площади ($S_{лд}$) лепестковых диаграмм от десятичного *lgc* цефотаксима (модель R, G, B, H, S, V; $S_{лд}$: $y = -69.7x + 554$; $r^2 = 0.98$; $P_{лд}$: $y = -35.5x + 336$; $r^2 = 0.98$).

Предложенная методика может быть применена для полуколичественного определения цефотаксима.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00420).

Сессия: 27-Ст/44 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 229 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Оценка полноты переноса и равномерности распределения масляного раствора витамина Е методом экспресс-окситермографии

Волошина Е.С., Зуев Б.К.

ГЕОХИ РАН, Москва, peunkova.el@yandex.ru

Эффективность воздействия на кожу, в т.ч. косметических средств, во многом определяется ее типом. Определение органического вещества на поверхности кожи лица приведено в работе [1], где показано, что участки кожи лица одного человека могут относится к разным типам жирности кожи.

Витамин Е (α-токоферол) – один из самых распространенных косметических активов для ухода за кожей, что делает актуальным изучение его трансдермальных характеристик, при этом необходимым условием является равномерное распределение вещества на выбранном участке кожи, имеющем минимальное количество выделений на своей поверхности. Данная работа посвящена оценке количественной потери аналита при нанесении и распределении его на коже.

Для решения проблемы количественного переноса α-токоферола на кожу был использован метод гравиметрии. Он позволил оценить потерю вещества на этапах дозации (отбор вещества дозатором Ленпипет 100-1000 мкл) и распределении витамина Е на невпитывающей упругой поверхности (для распределения использовали спонж, обмотанный пленкой). Полученные результаты показали, что потеря вещества на этапе подготовки к анализу равномерного распределения большая и равняется 59,5 мкл, что составило почти 30 % от начального количества.

Равномерность распределения вещества изучалась на выбранном участке имитатора кожи: невпитывающей упругой поверхности (квадрат 10х10 см) методом окситермографии. Метод основан на высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарного газа (кислород - инертный газ) и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление [2]. Точки отбора проб определены по методу конверта. Пробоотбор производился прижатием кварцевого пробоотборника с диаметром шероховатой поверхности 6,7 мм с примерно одинаковым усилием (около 150 г). Результаты анализа получены в виде окситермограмм.

При расчете среднего количества α-токоферола, отобранного в точке учтена потеря вещества на этапе подготовки образца. В результате полученные экспериментальные данные в среднем совпали с расчетными теоретическими.

Разброс данных окситермограмм для отдельных точек показал, что методика равномерного распределения вещества требует доработки. Выявленный факт, что при анализе масляных растворов необходимо учитывать потерю вещества при его нанесении, можно отнести к важным результатам исследования.

Список литературы:

1. Пеункова Е.С., Зуев Б.К., Моржухина С.В. Изучение распределения органических веществ на поверхности лица методом окситермографии. Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1 — стр.253 [Электронный ресурс].

2. Сараева А. Е. и др. Определение" жирности" кожи человека методом окситермографии //Евразийский Союз Ученых. – 2014. – №. 6-4. – С. 65-68.

Сессия: 27-Ст/45 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 297 / Стендовый

Определение концентрации сахаров в водных растворах методом оптической микрометрии на основе кинетики набухания сшитого импрегнированного поливинилового спирта

Щемелев И.С.[1], Иванов А.В.[1,2]., Ферапонтов Н.Б.[1]

[1] МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет;
[2] ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН; E-mail: shchemelev_93@mail.ru

Для современного химического анализа актуальна задача разработки простых и дешевых методов и способов, не требующих сложной пробоподготовки. К таковым относится метод оптической микрометрии, основанный на измерении объема сферических полимерных гранул при их перемещении из чистого растворителя в раствор пробы. Основное ограничение подхода при использовании систем «полимер – растворенное вещество – растворитель» состоит в значительном, иногда больше часа, времени установления равновесной степени набухания геля гидрофильного полимера. Одним из возможных путей повышения экспрессности анализа служит использование кинетических данных о набухании исследуемого полимера в анализируемом растворе. Кроме того, с помощью информации о кинетике набухания становится возможным анализировать многокомпонентные системы без их предварительного разделения или маскирования.

Для установления возможности одновременного определения фруктозы и глюкозы в водном растворе был применен сшитый поливиниловый спирт (ПВС), импрегнированный раствором тетрабората натрия с концентрацией 0,05 моль/дм^3, который был приготовлен в фосфатном буферном растворе (pH 6.5). Кинетику набухания полимерных гранул изучали путем непрерывного контроля объема гранул в исследуемых растворах с помощью цифровой видеокамеры (частота 1 кадр в 30 с). Установлено, что при перемещении гранул ПВС из воды в раствор тетрабората их объем уменьшается на 40 % в течение 1 ч. Данный эффект свидетельствует об образовании эфирных хелатов бора с ПВС состава 1 : 2, что приводит к образованию дополнительных поперечных сшивок в полимерной сетке. При перемещении гранул ПВС, выдержанных до состояния равновесия в фоновом растворе, в раствор, содержащий глюкозу или фруктозу в диапазоне концентраций от 0 до 40 ммоль/дм^3, происходит увеличение их объема. Для достижения равновесного объема гранул в растворах глюкозы требуется около 1.5 ч, в растворах фруктозы – около 1 ч. Такое длительное время установления равновесия можно объяснить вероятным образованием смешаннолигандных эфирных хелатов состава «ПВС – бор – углевод», которое требует внедрения в фазу полимерного раствора геля ПВС достаточно крупных молекул исследуемых углеводов. При этом увеличение равновесного объема гранул наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций для раствора глюкозы и от 0 до 30 ммоль/дм^3 для раствора фруктозы. По значениям равновесного объема гранул установлено, что предел обнаружения глюкозы составляет около 15 ммоль/дм^3, а фруктозы – около 5 ммоль/дм^3.

На основании полученных результатов можно построить градуировочные матрицы для определения глюкозы и фруктозы при их совместном присутствии в случае применения алгоритмов множественной градуировки и оценки размера анализируемой пробы в зависимости от ее природы при условии аддитивности аналитического сигнала. В дальнейшем планируется разработать методики селективного определения глюкозы и фруктозы в натуральном меде с использованием модифицированных гранул полимера.

Сессия: 27-Ст/46 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 123 / Стендовый

Гранулированный импрегнированный поливиниловый спирт как сенсорный элемент для определения восстанавливающих сахаров методом оптической микрометрии

Щемелев И.С.[1], Хасанов Д.С.[1], Иванов А.В.[1,2], Ферапонтов Н.Б.[1]

[1] МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет; [2] ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова; Москва, shchemelev_93@mail.ru

Одной из ключевых задач современной аналитической химии является разработка и применение простых и дешевых методов анализа, не требующих сложной пробоподготовки анализируемых объектов и высокой квалификации оператора. К настоящему времени при решении задач подобного рода было разработано много электрохимических, оптических и прочих сенсоров, которые уже нашли свое применение в тех или иных областях жизнедеятельности человека. Среди них большой интерес представляют сенсоры, принцип действия которых основан на изменении степени набухания чувствительного полимера.

Метод оптической микрометрии основан на непосредственном измерении степени набухания сенсорных элементов - сферических гранул из чувствительного полимера. Установка для измерений состоит из оптического микроскопа, снабженного цифровой видеокамерой, подключенной к персональному компьютеру с установленным пакетом программ для получения и обработки фотоизображений гранул. Метод оптической микрометрии прост в применении, не требует применения длительной пробоподготовки, а также позволяет определять несколько растворенных веществ одновременно.

В качестве чувствительного элемента для определения восстанавливающих сахаров предложен поливиниловый спирт, импрегнированный раствором тетрабората натрия с концентрацией 0.05 моль/дм^3. Установлено, что оптимальным значением pH для суммарного определения глюкозы и фруктозы служит диапазон от 8.5 до 10.0, где глюкоза и фруктоза неразличимы между собой, однако при значении pH 6.5 наблюдается максимальный отклик на фруктозу, превышающий отклик на глюкозу почти в 3 раза. Для достижения равновесного объема гранул в растворе углеводов требуется около 30 мин, при этом полимер обратимо реагирует на изменение концентрации глюкозы. Предел обнаружения глюкозы и фруктозы составляет около 7 ммоль/дм^3, что почти в 30 раз ниже, чем для немодифицированного поливинилового спирта. Таким образом, модификация поливинилового спирта борсодержащими группами приводит к повышению чувствительности и селективности полимера к 1,2- и 1,3-диолам. Следует отметить отсутствие отклика на сахарозу, что связано с отсутствием в молекуле последней цис-диольных фрагментов, способных к комплексообразованию с бором.

Подход проверен при определении суммарного содержания глюкозы и фруктозы в образцах меда. Во всех случаях относительное стандартное отклонение не превышает 6 %. Анализ тех же образцов методом иодометрического титрования подтвердил правильность метода оптической микрометрии. Следовательно, метод оптической микрометрии может быть применен для анализа меда в лабораториях, осуществляющих ветеринарно-санитарную экспертизу продуктов животноводства.

Сессия: 27-Ст/47 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 362 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Гидрохимический состав и токсичность пресных подземных вод юга Тюменской области

Ермакова Н.А., Кашевская А.О., Соколовская К.С., Шаматова З.О.

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень,
n.a.ermakova@utmn.ru

Перевод питьевого водоснабжения на защищенные от загрязнения подземные источники является одним из путей решения проблемы обеспечения населения качественной питьевой водой. При отсутствии централизованного водоснабжения широко используются индивидуальные источники подземных вод хозяйственно-бытового назначения.

В работе исследован гидрохимический состав, определены содержания макро- и микрокомпонентов и проведена токсикологическая оценка качества проб подземных вод, отобранных из 40 источников нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения юга Тюменской области.

Определение ионного состава подземных вод проводилось методом капиллярного электрофореза, содержания цинка, меди, кадмия и свинца - методом инверсионной вольтамперометрии, количества общего, органического и неорганического углерода, общего связанного азота проводилось с помощью анализатора элементного состава, концентрацию гидрокарбонат-ионов определяли методом потенциометрического титрования. По стандартным методикам проводили определение pH, удельной электропроводности, общей минерализации, общей жесткости, перманганатной окисляемости, ХПК, содержания общего железа и марганца в исследуемых пробах.

Установлено, что большинство образцов (более 90 %) по общей минерализации относятся к весьма пресным и пресным (до 1000 мг/дм3). По преобладающим ионам подземные воды относятся к гидрокарбонатным кальциево-магниевым и гидрокарбонатным кальциевым, также представлены гидрокарбонатные натриево-кальциево-магниевые, гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциевые, гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциево-магниевые, гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магниевые подземные воды.

Показано превышение предельно допустимых концентраций по содержанию общего железа, марганца, нитрат-ионов, нитрит-ионов, ионов натрия, хлорид-ионов, общей жесткости, перманганатной окисляемости, ХПК подземных вод. Содержание цинка, меди, кадмия, свинца в пробах подземных вод не превышает ПДК.

Для оценки токсичности пресных подземных вод применяли методы биотестирования с использованием в качестве тест-объектов зеленую водоросль Chlorella vulgaris Beijer и низшее ракообразное Daphnia magna Straus (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04/ Т 16.1:2:2.2:2.3:3.7-04, ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06/ Т 16.1:2:2.2:2.3:3.9-06). Установлено, что методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла для определения токсичности природных вод имеет более высокую чувствительность, и может использоваться для оценки качества пресных подземных вод. Анализ экспериментальных данных показал, что все исследованные пробы воды без разбавления оказывают острое токсическое действие. Значение индекса токсичности зависит от химического состава пробы, на токсичность подземных вод оказывает влияние общая минерализация, содержание металлов, солей жесткости.

Результаты исследований получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» и лаборатории экологических исследований Тюменского государственного университета.

Сессия: 27-Ст/48 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 459 / Стендовый

Применение цифрового капельного анализа материалов живописи в реставрации

Иноземцева Ю.П.[1], Марченко Д.Ю.[2]

[1]*АО «МНРХУ», Москва, jpi1980@mail.ru*
[2]*Институт им. Мельникова РАН, Москва, dmitrismailr@mail.ru*

В реставрационном химическим анализе существует целый ряд характерных особенностей, отличающих его от других направлений химического анализа. Все пробы являются уникальными, как правило, не однородными и весьма небольшими по массе. Очень часто масса проб составляет менее 1 мг и ее точное определение взвешиванием на аналитических весах на практике представляется невозможным. Как правило, анализируемые вещества материалов живописи – это смесевые и многослойные пробы из органических и неорганических соединений. Кроме того, наряду с основными веществами в пробах присутствуют множественные продукты деструкции, копившиеся несколько столетий и соединения, добавленные в ходе реставрационных «поновлений» с «классическими» или «инновационными» подходами.

Нами разработана методология анализа микропроб материалов живописи, основанная на использовании цифрового капельного анализа. Примененые нами современные технологии визуализации и цветометрической идентификации при сочетании с известными приемами капельного анализа позволяют с достаточной точностью проводить не только идентификацию пигментов, наполнителей и связующих, но и в ряде случаев проводить полуколичественный анализ покрытий, однородных микрочастиц вещества и даже отдельных слоев многослойной живописи. В большинстве случаев количество получаемой информации лимитируется объемом отобранной пробы. Для повышения эффективности аналитического использования вещества проб, нами разработаны специальные приемы микроанализа с применением твердофазных хромогенных реагентов в виде индикаторных бумаг, индикаторных нитей и гранул. Наблюдения за изменениями и цветометрические измерения проводятся в режиме реального времени непосредственно во время добавления реагентов и при развитии аналитического эффекта. Для этого нами была сконструирована установка на основе зеркального полнокадрового фотоаппарата с разрешением 50 мегапикселей с оптической системой, позволяющей получать высококачественное цветное изображение и видеоряд при увеличениях 50-400 крат. Для обеспечения возможности проведения цветометрических измерений, нами была разработана уникальная методика цветокалибровки процесса получения цветных изображений. В сочетании с использованием цветных капельных реакций, примененый подход позволяет получать количественную информацию при анализе объектов, геометрические размеры которых менее 1 мм^3.

Сессия: 27-Ст/49 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 560 / Стендовый

Разработка методики контроля кислорода во фторидных солях щелочных металлов методом восстановительного плавления

Карташова Е.С., Данилов Д.А., Ившина А.А., Половов И.Б.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, k543lena5@yandex.ru

В современном мире принято два основных фактора, в соответствии с которыми развивается мировая энергетика:

• получение недорогостоящей и чистой энергии

• борьба с изменением климата.

Ядерная энергетика в перспективе тоже может удовлетворить этим факторам. Сейчас атомная энергетика, основанная на открытом ядерном топливном цикле, связана с: низкой производительностью, отсутствием способов эффективной переработки отработавшего ядерного топлива, недостаточной безопасностью. С целью решения этих проблем, а также для снижения стоимости использования атомной энергетики идет разработка реакторов IV поколения, с помощью которых будет разработан замкнутый топливный цикл. Представителем таких реакторов является жидко-солевой реактор (ЖСР).

В качестве теплоносителя в ЖСР предполагается использовать смеси фториды щелочных металлов (FLiNaK) из-за их физических и химических свойств. Эффективность работы жидко-солевого реактора зависит от примесного состава теплоносителя. Коррозионная активность соли по отношению к конструкционным материалам реактора – важное свойство системы и определяется содержанием кислорода.

Для определения содержания кислорода был применен метод восстановительного плавления в токе газа-носителя. Кислород пробы при высоких температурах взаимодействует с углеродом тигля, образуя монооксид углерода, который транспортируется к ИК-детектору инертным газом.

Ряд экспериментов по подбору параметров для контроля кислорода во FLiNaK выполнялся на газоанализаторе HORIBA EMGA-620W/C. Навески смеси фторидов запечатывались в оловянные капсулы в условиях инертной атмосферы. Измерения осуществлялись в дважды дегазированном графитовом тигле (1 - при 3000°C; 2 - 2800°C). Проба сбрасывалась в режиме автоматической в предварительно разогретый до 2800°C тигель и анализировалась. В режиме ручной загрузки проба помещалась в графитовый тигель, оснащенный крышкой

Проведено исследование влияния температуры, массы навески и графитовой крышки на результаты определения содержания кислорода во FLiNaK.

Также в работе определена эффективность применяемой защиты газовой линии и идентифицирован состав газового потока, исходящего из печи экстракции методом ГХ-МС.

Сессия: 27-Ст/50 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 566 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Опыт аттестации методики измерения набухания и ползучести глин и аргиллитов

Лосев А.П., Савельева Я.Л., Елизаров А.С., Бачурин И.И.

ООО НИИЦ «Недра-тест», Москва, info@nedratest.ru
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, lossef@yandex.ru

В докладе описан опыт разработки и аттестации методики ФР.1.28.2022.41903 "Методика определения времени устойчивого состояния при одноосном сжатии и деформации при набухании искусственных кернов в жидкой среде" (Свидетельство №222.0093.RA.RU.311866/2021 от 02.08.2021 г.). Методика помогает ранжировать буровые растворы по крепящим свойствам по отношению к горным породам, слагающим стенки скважины. Испытания проводятся на искусственных (рекомбинированных) кернах, изготовленных из кусков или шлама обвальной горной породы. Измеряемыми параметрами являются время устойчивого состояния и относительная вертикальная деформация при набухании.

Метрологические характеристики методов определения набухания (увеличения объема при поглощении жидкостей) и ползучести (деформаций при постоянной механической нагрузке в среде технологической жидкости) горных пород глин и аргиллитов, как ни странно, не были ранее установлены в нормативно-технической документации, несмотря на давнии традиции производства соответствующих приборов. Единственный номативный документ, где была описана процедура измерений, но не затронуты метрологические характеристики, это РД ВНИИКрНефть (Краснодар) 2004 года на измерение характеристик буровых промывочных жидкостей в промысловых условиях.

Отработка собственной методики велась совместно с кафедрой физики РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина с 2011 г. Промежуточные результаты докладывались на научном семинаре кафедры физики в 2017 году. Был разработан лабораторный комплекс для выполнения измерений по новой методике. Комплекс включает оптоэлектронные датчики перемещений, устройтва нагружения, термостатирующее оборудование, гидравлический пресс, персональный компьютер и программу для ЭВМ "Программа регистрации линейных деформаций TLD10", зарегистрированную в ФИПС и Реестре российских программ Минцифры РФ.

Метрологическая экспертиза методикик проводилась путем статистического обосновывания величин расширенной неопределенности определяемых характеристик по методу А в 3 диапазонах измерения параметров. Варьирование производили по параметрам среда, оборудование, оператор, время.

Хотелось бы отметить оригинальный способ решения вопроса прослеживаемости измерения времени. Поскольку отсчет времени, выполняемой люой программой на ЭВМ, опрелеляется возможностями операционной системы и точностью кварцевого генератора в микросхеме ЭВМ, использование системного времени не соотвествует требованиям прослеживаемости. Было реализовано решение, обеспечивающее прослеживаемость к эталонным атомным часам ВНИИФТРИ – путем обращений по сети Интернет программы к NTP-серверам точного времени РФ, имеющим сертификат типа.

Сессия: 27-Ст/51 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 576 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Цветометрия фармацевтической продукции

Рудакова Л.В.[1]Рудаков О.Б.[2], Ветрова Е.Н[1]., Никитина Т.Н.[1]

[1]*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет» 394000, Воронеж, ул. Студенческая, д.10, e-mail: vodoley65@mail.ru*
[2]*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, e-mail: robi57@mail.ru*

Цветовая цветометрия (ЦЦМ) в аналитической химии *п*олучила широкое развитие в связи с прогрессом цифровой фототехники и программного обеспечения (ПО) для получения и обработки электронных изображений. В последнее время для получения электронных изображений активно и эффективно применяют смартфоны, которые имеют камеру, по своим свойствам мало уступающую камерам цифровых фотоаппаратов. Авторами ЦЦМ использована для контроля качества фармпрепаратов и лекарственных субстанций по цветным реакциям, контроля белизны таблетированных форм лекарственных средств. В цветовой системе RGB с помощью смартфона получены цветометрические характеристики образцов растительных масел, применяемых в качестве БАД: жирных масел абрикосовой косточки, касторового, репейного, расторопши и облепихи и растворов образцов сравнения (водные растворы йода с иодидом калия), используемых для визуальной оценки цветных чисел по йодной шкале. Показано, что определение цветных чисел масел с применением мобильных цветорегистрирующих устройств пригодно для внелабораторного контроля по параметрам цветности электронных изображений, полученных фотокамерой смартфона. ЦЦМ-методика контроля цветности с применением смартфонов отличается простотой регистрации видеосигнала, доступностью ПО для обработки электронных изображений, низкой себестоимостью, экспрессностью единичного анализа, возможностью не только оперативной обработки результатов анализа, но и хранения и передачи полученной информации по мобильной связи. Проведено сравнение методики ЦЦМ с применением смартфона и стандартным визуальным способом, а также с помощью спектрофотометра. Показано, что ЦЦМ-методика более точно регистрирует цветные числа, чем визуальная, и пригодна для их регистрации в более широком диапазоне, чем спектрофотометрический способ. Установлено, что воспроизводимость методик ЦЦМ становится лучше, если использовать образцы сравнения. Например, при оценке белизны в качестве образца сравнения применима соль сульфата бария, для оценки цветности масел в качестве образца сравнения подходит вазелиновое масло. Относительные величины компонент RGB в меньшей степени зависят от аппаратуры и условий регистрации видеосигнала. Испытана ЦЦМ и для установления подлинности и качества препарата для субстанций и их производных, обладающих флуоресценцией. Ниже приведены публикации, в которых отражены некоторые результаты исследований по теме доклада [1-3].

Список литературы:

1. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. 3-е изд. стер. С.-П.: Лань. 2022. -364 с.

2. Рудакова Л. В., Ветрова Е. Н., Рудаков Я.О., Шевелев П.С. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2021. – № 2. – С. 14-19.

3. Рудаков Я.О., Мохамед А., Рудаков О.Б. [и др.] // Химия, физика и механика материалов. – 2022. – № 1(32). – С. 120-128.

Сессия: 27-Ст/53 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 380 / Стендовый

Применение ультразвукового поля стоячей волны для проточного фракционирования частиц силикагеля

Дженлода Р.Х., Кирьянов С.О., Шкинев В.М.

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

Решение большинства задач экологического мониторинга невозможно без получения надежной информации о количественном содержании загрязнителей в объектах окружающей среды, дисперсности, природе и составе взвешенных частиц.

Например, одной из важных характеристик тяжелых металлов, определяющих гидрохимическое и биологическое поведение, является распределение их между взвешенными, ультрадисперсными и растворенными формами.

В настоящее время существует большое число различных методов для решения данных задач, например, фильтрация, фракционирование в гравитационном и центробежном поле и другие, но все они имеют разные ограничения.

В докладе предложен подход к проточному фракционированию водных суспензий с использованием ультразвуковых стоячих волн. Предложена схема установки для проведения процесса фракционирования. Определены параметры ультразвука для разделения смеси частиц силикагеля в колонке на размерные фракции (<150 нм, 200–900 нм, 2-5мкм).

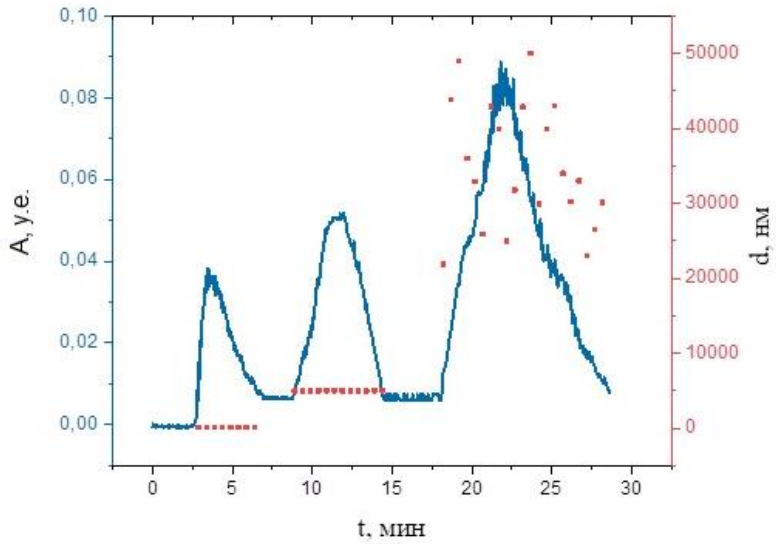


Рис. Фракционирование частиц силикагеля в потоке при действии ультразвуковых стоячих волн

Установлены зоны удерживания, разделения и вымывания частиц силикагеля при различных значениях интенсивности ультразвука (2–20 Вт/см^2), скорости потока жидкости (0,5–5 мл/мин) и частот ультразвука (2,5–2,9 МГц).

Проведенные исследования позволяют качественно планировать эксперименты по фракционированию частиц.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН.

Сессия: 27-Ст/54 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 418 / Стендовый

Многоступенчатые мембранные методы в экологических и геохимических исследованиях

Трофимов Д.А., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Дину М.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, vshkinev@mail.ru

Для решения экологических задач применяются различные методы физико-химического анализа, позволяющие получить информацию о содержании, природе и формах сосуществования размерных форм элементов в объектах окружающей среды: воды, почвы, вулканической пыли, глины, промышленных образцах. В настоящее время особенно актуально развитие методов, направленных на определение форм нахождения элементов в водной среде как показатели ее качества. Наиболее важным в использовании этих методов является правильный выбор системы пробоотбора и фракционирования образца. Мембранные методы часто используются для решения данных задач как оптимальные для многокомпонентных сложных объектов.

Комбинация мембранных методов и проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке дает возможность изучить распределение металлов между микро и наночастицами, содержащимися в природных объектах, водах, почвах, вулканической пыле.

Показано, что сочетание мембранных методов с другими методами разделения, такими как жидкостная экстракция, в двухфазных водных системах с полиэтиленгликолем, гельпроникающая хроматография и другие методы дает возможность получить информацию о распределение макро- и микроколичеств элементов между вещественными формами различного размера.

Метод последовательной мембранной фильтрации позволяет проводить последовательное фракционирование заданного объема пробы. Установка содержит ряд связанных между собой дисков, в которые помещаются мембраны диаметром 47 мм с порами, в диапазоне от 1 мкм (нижний фильтр) до 0.01 мкм (верхний фильтр). Общий внутренний объем установки и подводящих шлангов составляет 15 мл, габаритные размеры установки с насосом малы и составляют порядка 300х300х200мм. Система включает резервуары для отбора проб и промывной жидкости. Кроме этого, установка может использоваться для пробоподготовки анализируемых вод, как на месте отбора проб в полевых условиях, так и в лаборатории непосредственно перед анализом.

Представлены примеры использования проточных многоступенчатых мембранных методов фильтрации проб для изучения форм сосуществования элементов, объектами исследования являлись воды озер, лизиметрические (почвенные воды) и воды атмосферных выпадений. Нами был исследован район, расположенный в северной и центральной части Валдайской возвышенности. Рядом с исследуемыми озерами были установлены осадкосборники, для учета влияния химического состава атмосферных осадков на состав вод озер и лизиметры под-гумусовым горизонтом. Отбор проб атмосферных осадков, вод озер и почвенных вод производился в период устойчивого сохранения положительных температур воздуха и жидких выпадений атмосферных осадков с конца марта по ноябрь (в среднем 1 раз в 1,5 месяца) для определения изменения химического состава в сезонном срезе.

Сессия: 27-Ст/55 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 509 / Стендовый

Сравнительное изучение динамического фракционирования редкоземельных элементов в почвах с использованием вращающейся спиральной колонки и микроколонки

Шатрова Ю.Н.[1], Дженлода Р.Х. [1], Федюнина Н.Н. [2], Карандашев В.К. [3], Федотов П.С. [1]

[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва.
[2]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва
[3]Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, E-mail: shatrovajun@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время используются в качестве удобрений, однако их поведение в системе «почва-растение» остается малоизученным. Важной задачей остается оценка связывания РЗЭ с различными органоминеральными фазами почв. Для фракционирования форм РЗЭ в почвах обычно применяют последовательное экстрагирование в статическом режиме, что приводит к реадсорбции элементов и перекрывания выделяемых фракций. Экстрагирование в динамическом режиме позволяет избежать таких проблем, так как высвобождение элементов происходит в проточном режиме, то есть, в условиях близких к природным.

В настоящей работе на примере фоновых незагрязненных почв - дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема было проведено сравнительное изучение динамического фракционирования РЗЭ с использованием вращающейся спиральной колонки (ВСК) и микроколонки (МК).

Были выделены следующие пять фракций: обменная, специфически сорбированная, связанная с оксидами марганца, связанная с органическим веществом, связанная с аморфными и слабоокристаллизованными оксидами железа и алюминия с применением, соответственно, 0.05 М $Ca(NO_3)_2$, 0.43 М CH_3COOH, 0.1 М $NH_2OH{\cdot}HCl$ (pH=3.6), 0.1 М $K_4P_2O_7$ (pH = 11.0) и 0.1 М $(NH_4)_2C_2O_4$ (pH=3.2).

Согласно полученным данным, в обоих случаях основная часть экстрагируемых РЗЭ высвобождается в виде металлорганических комплексов, извлекаемых 0.1 М пирофосфатом калия. Важную роль в связывании элементов играют аморфные и слабоокристаллизованные оксиды железа и алюминия.

На примере La, Ce, Nd проведено сравнение данных, полученных при использовании ВСК и МК. Показано, что для почв, богатых органическим веществом (типичный чернозем) оба способа являются приемлемыми, и полученные результаты сопоставимы. В случае дерново-подзолистой почвы получены практически одинаковы результаты для фракций, связанных с органическим веществом и слабоокристаллизованными оксидами железа и алюминия. Для обменной, специфически сорбированной и связанной с оксидами марганца фракций наблюдаются заметные отличия, что требует проведения дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-50016). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.

Сессия: 27-Ст/56 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 536 / Стендовый

Распределение платины и палладия между различными фракциями дорожной пыли

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

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

Элементы платиновой группы (ЭПГ), такие как Pt, Pd и Rh, являются активными компонентами автомобильных каталитических нейтрализаторов, применяемых для снижения выбросов вредных веществ (монооксида углерода, оксидов азота, углеводородов и др.) из выхлопной системы. Процессы старения каталитических нейтрализаторов неизбежно приводят к выбросу ЭПГ в окружающую среду, при этом дорожная пыль для них является основным резервуаром. ЭПГ содержатся в каталитических нейтрализаторах в виде нанопокрытия толщиной порядка 10 нм, что может приводить к выбросу в окружающую среду наночастиц ЭПГ. В настоящей работе проведена оценка содержания в дорожной пыли наночастиц Pt и Pd как основных активных компонентов каталитических нейтрализаторов. Помимо этого, изучено распределение Pt и Pd в пыли между фракциями нано- и микрочастиц, а также водорастворимой фракцией. Исследования проведены на примере образцов дорожной пыли Москвы, отобранных на дорогах с различной интенсивностью движения автотранспорта. Для выделения фракций пыли использовали комплекс таких методов разделения, как просеивание, центрифугирование и мембранная фильтрация. Содержание Pt и Pd в исходных образцах дорожной пыли и в различных её фракциях определяли с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, в том числе в режиме анализа единичных частиц. В результате проведенного исследования установлено, что среднее содержание Pt и Pd в исходных образцах пыли составило 0.035 и 0.24 мкг/г, соответственно. При этом показано, что в среднем в дорожной пыли в виде наночастиц содержится только 1-2% Pt и Pd от их общего содержания в исходных образцах. Средний размер наночастиц Pt и Pd, определенный методом масс-спектрометрии в режиме анализа единичных частиц, составил 7 и 13 нм, соответственно. Также выявлено, что содержание водорастворимой фракции Pt и Pd в дорожной пыли Москвы в среднем находится на уровне 4-10% от их общего содержания в пыли. Таким образом, показано, что основная доля Pt и Pd в дорожной пыли Москвы ассоциирована с микрочастицами пыли размером 1-100 мкм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00316).

Сессия: 27-Ст/57 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 438 / Стендовый

Об организации модуля по спектроскопическим методам анализа и проведении контрольных работ у студентов-химиков Московского университета в 2020–2022 годах

Михеев И.В., Проскурнин М.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, mikheev.ivan@gmail.com

Одним из направлений совершенствования преподавания аналитической химии в вузах требует разработки новых подходов в промежуточном контроле знаний студентов. Весенний (четвертый) семестр в курсе аналитической химии в Московском университете посвящен изучению инструментальных методов анализа (электрохимических, спектроскопических, хроматографических). По каждому из этих модулей предусмотрена рубежная контрольная работа, проводимая одновременно для всех студентов потока. Баллы за контрольную учитываются в общем рейтинге, который позволяет студентам получить оценку, не сдавая экзамен.

Курс лекций по спектроскопическим методам анализа (СМА) включает пять основных лекций: (1) введение в СМА, (2,3) молекулярная спектроскопия — спектрофотометрия, люминесцентная спектроскопия, (4, 5) атомная спектроскопия — ААС, АЭС. В конце блоков (2,3) и (4,5) проводится сравнение общих принципов методов, а также подходов к выбору метода в решении практических задач. Вопросы и проблемы этого блока 5 лекций входят в программу контрольной работы. Параллельно проводятся четыре семинарских занятия, которые позволяют обсудить дополнительные вопросы, неохваченные в рамках лекционного материала, а также подготовиться к контрольной работе. Особенности проведения практических работ блока СМА в докладе обсуждены не будут. Дополнительные лекции затрагивают вопросы ИК-, КР-спектроскопии, спектроскопии рассеяния, рентгеноспектральных методов, а также элементной масс-спектрометрии. Контроль знаний по этим темам проводится только в рамках теоретических вопросов экзамена и не включены в вопросы и задачи контрольной работы.

Традиционно контрольная работа по СМА включает в себя теоретические вопросы и задачи, причем до 2020 г. включительно доля каждого раздела составляла 50%. В 2020 г. ввиду временных учебных ограничений, связанных с COVID-19, контрольная работа не претерпела значительных изменений, но ее формат проведения стал дистанционным. Стоит отметить, что при этом средние значения баллов выросли с традиционных 10 до 12 из 20, такая же ситуация наблюдалась в 2021 г. В 2021 г. в контрольной работе появился раздел «тестовые задания». Распределение баллов: тесты (25%), вопросы (30%), задачи (45%). Формат тестовых заданий в контрольной работе следует признать неудачным решением, хотя с 2008 по 2014 г. вопросы этих тестов успешно применялись для оценки остаточных знаний после курса лекций по СМА. Примеры заданий и особенности проведения проверки работ студентов будут обсуждены в докладе.

В 2022 г. решено увеличить долю задач до 70%. Причем внедрить задачу с проверкой элементов практических навыков и оценить способность студентов к принятию решений. В основном, такие задачи связаны с выбором оптимальной методики проведения количественного спектрофотометрического анализа на основании критериев селективности и чувствительности методики. Успешно внедрены задания, связанные с оценкой пределов обнаружения или определения в СМА.

Также следует отметить, что в контрольной работе постепенно исключаются вопросы, связанные с приведением графического ответа, а также сложные составные вопросы, которые успешно могут быть применены в практике коллоквиумов и зачетов.

Сессия: 27-Ст/58 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 571 / Стендовый

Термооптическая спектроскопия объектов сложного состава

Хабибуллин В.Р., Вырко Е.А., Волков Д.С., Проскурнин М.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,химический факультет, Москва, Россия, E-mail: proskurnin@gmail.com

Во многих исследовательских и прикладных задачах, включая биомедицинские и технологические, размер объекта или его характеристической части определяет его свойства. Это требует чувствительных методов обнаружения и определения как множественных, так и единичных объектов нанометрового размера. Такие задачи возникают при анализе и диагностике наноматериалов на основе металлов и их оксидов, углеродных наноматериалов, квантовых точек и др., а также при исследовании живых систем. Во всех этих случаях необходимо одновременно определять различные поглощающие соединения с учетом дисперсного состояния вещества и оценивать, в т.ч. в динамике, теплофизические характеристики этих объектов.

Для решения таких задач использована термооптическая спектроскопия как группа методов молекулярной абсорбционной и одновременно тепловой спектроскопии. В их основе лежит превращение поглощенного излучения в тепло за счет безызлучательной релаксации возбужденных состояний. Это приводит к возникновению оптической анизотропии, т.е. в исследуемом объекте образуется индуцированный тепловым полем оптический элемент. Связь оптических характеристик этого термооптического элемента и количества вещества составляет основу применения термооптической спектроскопии в химическом анализе: измерения светопоглощения на уровне оптических плотностей до 10^{-7} и до пикомолярных концентраций в объемах до фемтолитров и в поверхностных слоях. При этом термооптическая спектроскопия является и фототермическим методам, т.е. сигнал зависит от теплофизических характеристик объекта (температуропроводности, теплопроводности и др.), определяющих динамику достижения теплового стационарного состояния под действием излучения и само это стационарное состояние. Таким образом, термооптические методы предоставляют информацию как о светопоглощении, так и о теплофизических свойствах исследуемых объектов.

Разработан спектрометр для термооптических измерений и исследованы его чувствительность и прецизионность. Проведено моделирование теплопереноса для формирования фототермического сигнала в поверхностно- и объемно-поглощающих твердых телах и показаны ограничения метода. Предложен подход к описанию фототермических эффектов в дисперсных системах и неравномерно поглощающих объектах, в частности в твёрдых телах с поглощающей поверхностью, растворах наночастиц, белков и их комплексов. Показано, что вместе с количественным определением целевых веществ возможно с достаточной точностью определять как температуропроводность и теплопроводность объекта в целом, так и оценивать тепловые характеристики дисперсных частиц. Это возможно за счет одновременного анализа динамических (времяразрешенных) и стационарных сигналов. Первая задача важна для использования растворов наночастиц как теплопроводящих материалов (наножидкостей). Решение второй задачи имеет значение для использования наночастиц и наноматериалов в медицинских технологиях (лазерная терапия, тераностика, и др.). Этот подход применен для оценки характеристик водных дисперсий фуллеренов и наноалмазов, растворов белков (альбуминов, каротеноидов и гемовых белков), а также для некоторых неорганических наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 21-33-70143 мол_а_мос.

Сессия: 27-Ст/59 Симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации

Рег. № 480 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Дистанционное обучение в химическом образовании

Канатьева А.Ю.[1], Поначугин А.В.[2]

[1] *ИНХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru*
[2] *НГПУ им. К. Минина, г. Нижний Новгород,*

Глобальный переход образовательных учреждений на дистанционное обучение, вызванный пандемией COVID-19, начавшийся в 2020 году, привел к кардинальным изменениям в образовательной механике. Участники образовательного процесса впервые массово столкнулись с необходимостью реализации совершенно нового подхода к массовому образованию, включая не только техническое, но и организационные трудности при проведении образовательных онлайн-сессий, таких как вебинары, стриминговые лекции, семинарские занятия. Однако наиболее серьезные методические сложности, связанные в первую очередь с проблемами организации эффективной работы в удаленном режиме, возникли в областях знания, изучение которых неотрывно связано с практической работой в лаборатории – в естественно-научной области, и коснулись в том числе и научных организаций, участвующих в профориентации обучающихся школ и учреждений СПО, сопровождающих проектную и исследовательскую деятельность школьников и студентов. Сохранение и оценка опыта организации удаленной работы в области химического образования позволит улучшить доступность образования, в том числе не только в период пандемии, но также и сохранить доступ к качественным образовательным материалам для обучающихся, оказывающихся по той или иной причине на надомном обучении, расширить географию доступного образования, дать обучающимся возможность работы в областях, которые недоступны им в соответствии с требованиями техники безопасности. В работе описан опыт организации образовательной деятельности, включая индивидуальную исследовательскую деятельность на базе лабораторий научного учреждения, в дистанционном формате, показаны возможности удаленной работы с оборудованием, а также варианты организации отчетного мероприятия – конференции в дистанционном формате, для участия в которой было заявлено 27 работ 34 авторов в области химии и науки о материалах, 17 из которых были успешно представлены на дистанционном он-лайн заседании. Показана возможность успешного проведения в дистанционном формате практических исследовательских работ в реальной лаборатории с использованием удаленного доступа, а также с участием лаборантов с использованием видеосвязи.

Сессия: 27-Ст/60 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 120 / Стендовый

Синтез и определение лизинатов меди и цинка методом инфракрасной Фурье-спектроскопии

З.Н. Никифорова, А.Д. Прийма, А.Ю. Хрущев, Ю.С. Орлова, К.А. Диас Хименес, А.А. Сарханова, К.А. Бакай, Т.Д. Пеньков, Коновалова Г.В., Токарь В.В., В.А. Грицюк

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, z.nikiforova@vgnki.ru

Хелатирование – это процесс, в ходе которого минеральные вещества преобразовываются до легко усвояемых организмом форм, которые дают быстрый транспорт этих элементов в клетки [1]. Целью исследований являлось разработать методику определения качественного содержания хелатированных микроэлементов в кормовых добавках для животных с использованием инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС).

Материалы и методы. Гептагидрат сульфата цинка, х.ч.; пентагидрат сульфата меди (II) х.ч.; гидроксид натрия, х.ч.; L-лизин, 99,0%; спирт этиловый; многоэлементный стандартный раствор высокой степени чистоты. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 с приставкой НПВО на кристалле алмаза.

Результаты и обсуждение. Были отработаны и оптимизированы методики синтеза хелатов, учитывающая все необходимые условия (температура реакции 55-60 °С, время 20-25 минут, слабощелочная среда). В мягких условиях реакции получали комплексные соединения высокой степени чистоты с выходом целевых продуктов 87-98,9 %.

Хелатные соединения исследовали методом ИКФС в диапазоне волновых чисел 4000-500 $см^{-1}$ с последующим контролем качества базовыми методами. Медь и цинк обладают достаточными физико-химическими свойствами для образования ковалентно-координационных связей с аминокислотами. В этом случае образуются стабильные органические комплексы микроэлементов, нейтральные по заряду. L-лизин и их соответствующие хелатные комплексы микроэлементов имеют различные друг от друга ИК-спектры, что было показано в данном исследовании. Образование связи иона металла с карбоксильной и аминогруппой глицина приводит к смещению характеристической полосы в область более высоких волновых чисел, что связано с образованием стабильной пятичленной кольцевой структуры хелатного комплекса.

Таблица 1. *Характеристики синтезированных хелатных комплексов*

№	Наименование образца и его молекулярная формула	Полоса вибрации υ (N-H), $см^{-1}$	Полоса вибрации υ (N-H_3^+), $см^{-1}$	Полоса вибрации υ (C=O), $см^{-1}$	Полоса вибрации υ (COO^-), $см^{-1}$	Полоса вибрации υ (O-H), $см^{-1}$
1	L-лизин гидрохлорид CH_3NH_3Cl	-	1623,96 1597,65	-	1496,30	2856,22 2934,03
2	лизинат меди $[C_6H_{13}O_2N_2]_2Cu \cdot 2H_2O$	3240,72; 2938,64	-	1615,00	1397,97	-
3	лизинат цинка $[C_6H_{13}O_2N_2]_2Zn \cdot 2H_2O$	3325,85	-	1585,23 1507,52	1410,94	-

Список литературы:

1. Hill G. M., Shannon M. C., Biological Trace Element Research,2019, 188:148–15; 2.Joëlle De Meutter, Erik Goormaghtigh. European Biophysics Journal, 202, 50:613–628

Сессия: 27-Ст/61 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 119 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Исследование флуоресцентных свойств телмисартана

М.М. Алексеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, E-mail: mma20@tpu.ru

Актуальной группой для исследования флуоресцентных свойств лекарственных препаратов являются непептидные селективные блокаторы AT_1-рецепторов. Препараты этой группы относятся к антигипертензивным средствам, применяемым для лечения высокого артериального давления.

Телмисартан представляет наибольший интерес для исследований, ввиду доступности и широкого применения в терапии тромбозов. Для контроля качества препаратов, содержащих телмисартан, наиболее часто используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Однако, разработка новых альтернативных методов количественного определения телмисартана в лекарственных препаратах является достаточно актуальной задачей.

В данной работе были исследованы флуоресцентные свойства телмисартана с целью разработки методики его количественного определения в лекарственных препаратах методом флуоресценции, который отличается высокой чувствительностью, низкой себестоимостью анализа и экспрессностью.

Исследованы флуоресцентные свойства субстанции телмисартан и лекарственного препарата «Телмиста», эмпирическим путем определены условия регистрации аналитического сигнала: растворитель - 0,01 М NaOH, длина волны возбуждения 290 нм, длина волны люминесценции 365 нм, параметры строба – задержка сигнала 0,70 мкс, длительность сигнала 4,70 мкс. На основе полученных спектров простроена градуировочная зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества, а также рассчитан относительный квантовый выход.

Изучено влияние растворителей разной природы на интенсивность аналитического сигнала в модельном растворе. Установлено, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается в 0,01 М NaOH.

Количественное определение лекарственного препарата «Телмиста» в модельном растворе проведено флуориметрическим методом. Данный метод отличается высокой селективностью, точностью и чувствительностью. Низкий уровень спектральных помех позволяет детектировать слабые аналитические сигналы.

Установлено, что вспомогательные вещества меглюмин, повидон-К30, лактозы моногидрат, сорбитол (Е420), магния стеарат, входящие в состав препарата «Телмиста» не оказывают мешающего влияния на интенсивность сигнала, так как спектры поглощения данных вспомогательных веществ находятся в области 500 нм.

Сессия: 27-Ст/62 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 310 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Лазерная десорбция/ионизация с переносом электрона на поверхности оксидов молибдена и вольфрама для определения дитиокарбаматов

Лаптинская П.К.[1], Кузьмин И.И.[2], Симановский Я.О.[1], Гречников А.А.[2]

[1]*Институт общей физики им. А.М. ПрохороваРоссийской академии наук, Москва, E-mail: polinalaptinskaya@gmail.com*
[2]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва*

Метод лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью (метод SALDI), основан на использовании неорганических материалов в виде наночастиц или подложек со специально приготовленным поверхностным слоем в качестве средства для ионизации нанесенных на поверхность химических соединений. Физико-химические свойства материала являются одним из ключевых факторов, определяющих эффективность ионизации соединений различных химических классов.

В докладе представлены результаты исследования нового варианта метода SALDI, в котором ионизация химических соединений реализуется путем лазерно-индуцированного переноса электрона с молекул аналита в подложку (laser-induced electron transfer desorption/ionization, LETDI). В качестве материала подложек предложены и изучены поверхностные слои оксидов молибдена и вольфрама, сформированные путем термического окисления молибденовых и вольфрамовых пластин на воздухе. Показано, что такие подложки эффективно ионизуют ряд комплексных соединений металлов.

На основе полученных данных разработан высокочувствительный и селективный способ определения химических соединений, принадлежащих к классу дитиокарбаматов. Способ основан на комплексовании аналитов с ионами металлов, нанесении полученных комплексов на поверхность оксида молибдена или оксида вольфрама, воздействии импульсным излучением Nd:YAG лазера с длиной волны 355 нм и последующим масс-спектрометрическим детектированием образующихся ионов. Аналитические возможности разработанного способа продемонстрированы на примере определения тетраметилтиурамдисульфида (пестицида «Тиурам»), тетраэтилтиурамдисульфида (действующего вещества медицинского препарата «Тетурам») и диэтилдитиокарбамата (органического аналитического реагента). Все исследованные комплексы регистрируются в масс-спектрах в виде молекулярных ионов (катион-радикалов), без фрагментных ионов. В качестве элементов-комплексообразователей исследованы ртуть, медь, серебро и золото. Установлено, что максимальной чувствительностью характеризуются комплексы дитиокарбаматов с золотом. Проведено сравнение ионизационных свойств оксидов молибдена и вольфрама с нанокристаллическим кремнием и металлами. Установлено, что эффективность ионизации на поверхностях оксидов металлов более чем на два порядка величины выше, чем на кремнии и на четыре порядка величины выше, чем на металлах. Рассмотрен возможный механизм лазерной десорбции/ионизации комплексов.

Для каждого аналита построены градуировочные зависимости и найдены основные аналитические характеристики. Пределы обнаружения исследованных дитиокарбаматов составляют 1-2 нг/мл. Разработанный способ апробирован для экспрессного определения пестицида тиурама в соках.

Сессия: 27-Ст/63 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 312 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Аналитические характеристики метода ионизации APLPI

Лаптинская П.К.[1], Бухарина А.Б.[1], Пенто А.В.[1]

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва,
E-mail: polinalaptinskaya@gmail.com

Масс-спектрометрический анализ летучих органических соединений (ЛОС) в последнее время становится одним из широко применяемых методов исследования в биологии и медицине [1]. ЛОС — это широкий класс органических соединений, которые отличаются потенциалом ионизации, спектром поглощения оптического излучения, энергией сродства к протону и электрону. В силу огромного разнообразия физико-химических свойств ЛОС, одной из основных проблем при разработке методов анализа становится процесс получения ионов в ионном источнике масс-спектрометра. Для решения этой проблемы авторами был предложен метод получения ионов органических соединений при атмосферном давлении - Atmospheric pressure laser plasma ionization (APLPI) [2,3], основанный на использовании УФ излучения лазерной плазмы, которая создается импульсным лазером на поверхности металлической мишени. Такой подход позволяет одновременно обеспечить фотоионизацию как молекул воды, кислорода, азота, аргона так и любых органических соединений, не приводя к их значительной фрагментации и дает возможность анализировать объекты «как они есть», то есть отказаться от предварительной подготовки образцов и использовать масс-анализатор с непосредственным вводом ионов из атмосферного давления, что позволяет сократить время анализа

Для предложенного метода были получены чувствительность, вероятность образования иона, пределы обнаружения для нескольких типов соединений – спиртов, кетонов, аминов и терпенов с потенциалом ионизации 7.7–12.2 эВ и сродством протону в диапазоне 673–980 кДж/моль. Было проведено сравнение чувствительности метода APLPI с методами Selected Ion Flow Tube и Proton Transfer Reaction.

Показано, что предложенный метод APLPI может быть успешно использован для анализа ЛОС, выделяемых биологическими жидкостями животных и человека в диагностических целях.

Список литературы:

1. *Bukharina A.B. et al. Mass spectrometry of volatile organic compounds ionised by laser plasma radiation // Quantum Electron. 2021. Vol. 51, № 5. P. 393–399.*
2. *Пенто А.В. et al. Лазерная абляция и ионизация излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении в масс-спектрометрии органических соединений. 2013. P. 6.*
3. *Pento A.V. et al. Laser-induced plasma on a metal surface for ionization of organic compounds at atmospheric pressure // International Journal of Mass Spectrometry. 2021. Vol. 461. P. 116498.*

Сессия: 27-Ст/64 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 457 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Скрининг димерных фенольных соединений в растительном сырье методом графито-активируемой лазерной десорбции/ионизации на углеродном нанопокрытии

Аникеенко Е.А., Чернобельская С.А., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Онучина А.А.

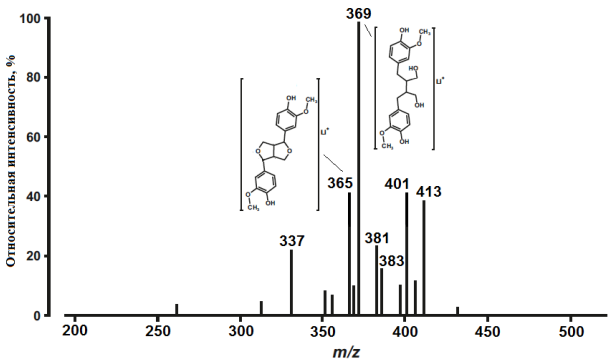
ФГАОУ ВО Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, a.anikeenko@narfu.ru

Лигнаны — это димерные полифенольные соединения, состоящие из двух фенилпропановых звеньев, которые широко распространены в растительном мире. Соединения данного класса характеризуется широким спектром биологической активности: обладают антиоксидантными, антимикробными свойствами, снижают риск сердечно-сосудистых заболеваний и рака, являются известными фитоэстрогенами. Это способствует развитию исследований, направленных на разработку новых способов и подходов к идентификации и определению лигнанов в растительном сырье, а также поиску новых природных источников и технологий получения таких ценных веществ.

Существующие в настоящее время хроматографические способы определения и идентификации лигнанов характеризуются сложной пробоподготовкой и значительной продолжительностью анализа. Нами предложен подход к скринингу димерных фенольных соединений в экстрактах растительного сырья методом графито-активируемой лазерной десорбции/ионизации (ГАЛДИ) на углеродном нанопокрытии при добавлении катионирующего агента.

На семи модельных соединениях, представляющих собой наиболее распространенные лигнаны (секоизоларицизинол, пинорезинол и т.д.) проведена оптимизация условий получения масс-спектров, в том числе тандемных (МС/МС). Углеродное нанопокрытие позволяет исключить матричные сигналы в области низких масс (200-700 Да), по сравнению с традиционными кристаллическими кислотами, применяемых в условиях МАЛДИ.

Уникальный характер диссоциации, активированный соударениями, катионированных литием молекул аналитов открывает существенные перспективы для проведения экспрессного скрининга лигнанов в растительном сырье. Предложенный подход был апробирован на экстрактах, полученных из компрессионной древесины хвойных пород (сосна, пихта, ель, лиственница). Показано присутствие в исследуемых образцах в качестве доминирующих таких лигнанов, как секоизоларицирезинол, пинорезинол, 5-гидроксиматаирезинол, нортрахелогенин и др.



Масс-спектр ГАЛДИ экстракта пихты

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009) и Российского научного фонда (грант № 22-13-20071

Сессия: 27-Ст/65 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 372 / Стендовый

Идентификация побочных продуктов трансформации амброксола и бромгексина при процессах водного хлорирования

Сыпалов С.А., Варсегов И.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия.
E-mail: sypych.one@yandex.ru

Обычно во время сезонных заболеваний сильно увеличивается потребление муколитических фармацевтических препаратов. Наибольшей популярностью среди таких обладают препараты с действующими веществами бромгексин и амброксол. Несмотря на высокую степень метаболизма (порядка 90%), высокое потребление приводит к поступлению значительных количеств неизмененных препаратов на муниципальные очистные сооружения. В результате процессов дезинфекции воды могут образовываться побочные продукты, предположительно обладающие высокой экотоксичностью. Целью данной работы является исследование процессов трансформации амброксола и бромгексина в результате процессов дезинфекции сточных вод активным хлором.

В исследовании было проведено модельное водное хлорирование растворов амброксола и бромгексина гипохлоритом натрия. При этом варьировали концентрацию активного хлора, а также продолжительность взаимодействия. После выдерживания в течение заданного времени реакционную смесь анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Детектирование проводилось в режиме информационно зависимого эксперимента. Затем проводили идентификацию и определение структуры на основе тандемных масс спектров.

Было обнаружено 14 продуктов трансформации амброксола и 29 продуктов трансформации бромгексина. Установлено, что варьирование концентрации активного хлора влияет только на соотношение продуктов, а не их общее количество. На основании полученных результатов предложены схемы трансформации амброксола и бромгексина (рис.). Основная доля при этом приходится на побочные продукты трансформации, образование которых происходит за счет: замещения атомов брома на атомы хлора или гидроксильные группы; отщепления циклогексанола или метильной группы. При этом большее количество продуктов трансформации бромгексина связано с образованием нового гетероцикла с двумя азотами. Несмотря на преобладание процессов окисления, было обнаружено 12 хлорсодержащих побочных продуктов трансформации бромгексина.

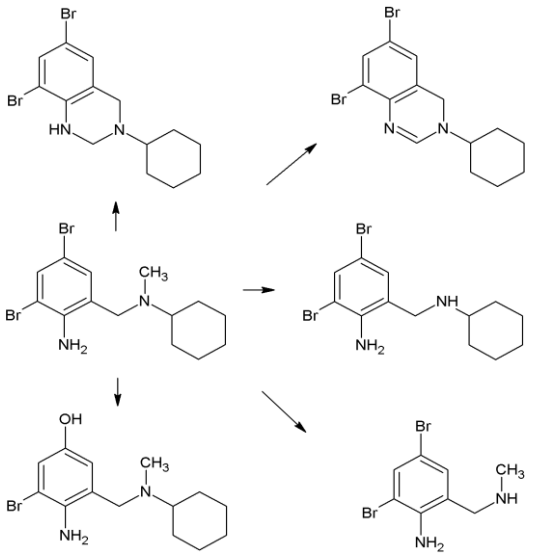


Рисунок – Побочные продукты трансформации бромгексина

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00377) и Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007).

Сессия: 27-Ст/66 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 373 / Стендовый

Определение бромсодержащих фармацевтических препаратов в отходах муниципальных очистных сооружений методом ВЭЖХ-ИСП-МС

Сыпалов С.А., Данилова Э.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия.
E-mail: sypych.one@yandex.ru

Во время эпидемий и сезонных заболеваний значительно увеличивается потребление фармацевтических препаратов. Многие препараты усваиваются не полностью в результате чего частично выводятся из организма в неизмененном виде. Попадая вместе со сточными водами на муниципальные очистные сооружения, они могут накапливаться в активном иле и донных отложениях, образовывать различные продукты трансформации. Особый интерес представляют бромсодержащие фармацевтические препараты. Наличие атомов брома в структуре соединений позволяет использовать метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для чувствительного и селективного определения данных фармацевтических препаратов в объектах окружающей среды со сложной матрицей.

В исследовании на примере трех широко распространённых бромсодержащих фармацевтических препаратов (амброксол, бромгексин и умифеновир) показана возможность применения метода ВЭЖХ-ИСП-МС для проведения экологического мониторинга. Для извлечения бромсодержащих фармацевтических препаратов нами был предложен метод жидкостной экстракции под давлением, степень извлечения препаратов из образцов активного ила составила более 60%. В сочетании с высокочувствительным и селективным методом ВЭЖХ-ИСП-МС нижние пределы обнаружения бромсодержащих фармацевтических препаратов составили 0,1 мкг/кг. Разработанный подход был апробирован на образцах активного ила, депонированных в разное время, отобранных с иловых карт очистных сооружений г. Архангельска, результаты приведены в таблице.

Таблица – Содержание фармацевтических препаратов в активном иле (мкг/кг)

Образец	Амброксол	Бромгексин	Умифеновир
2019 г	30 ± 3	6,7 ± 0,7	770 ± 80
2020 г	63 ± 6	1,0 ± 0,1	1450 ± 150
2021 г зима	71 ± 7	2,6 ± 0,3	1450 ± 150
2021 г весна	26 ± 3	2,0 ± 0,2	1400 ± 140
2021 г лето	38 ± 4	6,0 ± 0,6	960 ± 100

Представленные результаты демонстрируют высокое содержание фармацевтических препаратов в активном иле, содержание варьируется от 1,0 до 1450 мкг/кг. Соответственно активный ил обладает высокой способностью к аккумуляции амброксола, бромгексина и умифеновира. Это представляет потенциальную угрозу экологического состояния поверхностных водоемов в результате их загрязнения неочищенными сточными водами или в результате вторичного загрязнения при вымывании бромсодержащих фармацевтических препаратов из иловых карт.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00377) и Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007).

Сессия: 27-Ст/67 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 463 / Стендовый

Применение времяпролетной масс-спектрометрии с ионизацией в импульсном тлеющем разряде для определения летучих органических соединений

Кравцов Д.В[1,2,3], Ганеев А.А.[2,1], Губаль А.Р.[1,2], Чучина В.А.[2 1], Строганов А.А.[2]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санк-Петербург*
[2]*ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург*
[3]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
kravtsovdv@lumex.ru

Традиционно ионизация в тлеющем разряде применялась для целей элементного и изотопного анализа твердых проб. Однако, как было показано, данный метод может быть применен для определения летучих органических соединений (ЛОС) и неорганических соединений в воздухе. Данный подход открывает новые возможности для анализа в сфере экологического контроля и медицины, например, для диагностики рака легких по его маркерам в выдохе человека. Ионизация в тлеющем разряде, в отличие от электронной ионизации, обладает сравнительно низкой фрагментацией молекул аналита и, зачастую, доминированием пика молекулярного иона. Помимо этого, могут происходить процессы образования ассоциатов с различными молекулами и ионами (N_2, NO, H_2O), что открывает новые возможности для идентификации и определения содержания ЛОС [1-4].

В ходе представленного исследования были получены масс-спектры ряда органических соединений (ароматические соединения, галогенуглеводороды, карбоновые кислоты и их эфиры, спирты) с использованием времяпролетного масс-спектрометра с микросекундным импульсным тлеющим разрядом Люмас-960 с разрешением 4000 (Люмэкс, Санкт-Петербург). В качестве катода использовались полый и плоские катоды из меди и плоские графитовые катоды. Были разработаны подходы к определению ЛОС в воздухе и оптимизированы параметры измерения: давление, разрядный газ (воздух/аргон, воздух), задержка выталкивающего импульса, длительность и период разрядного импульса. Были обнаружены процессы образования ассоциатов вида $[M+N_2]^+$ и $[M+NO]^+$ для спиртов и эфиров карбоновых кислот, соответственно и проведено сравнение процессов фрагментации при ионизации в тлеющем разряде и электронной ионизации.

Работы по разработке методических подходов к определению содержания ЛОС в воздухе проводились при поддержке гранта РНФ (грант No. № 22-23-00636).

Список литературы:

[1]. A. Gubal, V. Chuchina, Y. Lyalkin, N. Ivanenko, N. Solovyev, A. Stroganov, and A. Ganeev. Atomic Spectroscopy. 42. (2021), 120-127.

[2]. A. Gubal, V. Chuchina, N. Ivanenko, R. Qian , N. Solovyev, A. Ganeev. Spectrochimica Acta Part B. 173 (2020), 105986.

[3]. Y. Nunome, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, K. Wagatsuma, Talanta, 204 (2019) 310-319.

[4]. J. Fandino, M. Bouza, J. Pisonero, D. Blanco, A. Sanz-Medel, N. Bordel. Analytica Chimica Acta, 1038 (2018), 59-66.

Сессия: 27-Ст/68 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 93 / Стендовый

Комбинированный мембранно-окситермографический метод и его особенности

Роговая И.В., Зуев Б.К.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, smile_mail@mail.ru

Для исследования особенностей процессов миграции органического вещества (ОВ) в волжской воде при сбросе через Иваньковскую ГЭС в районе города Дубна была применена комбинация методов мембранной фильтрации и окситермографии [1]. Разделение ОВ на фракции осуществляется методом ультрафильтрации на одноступенчатой установке. Используются мембраны с последовательно уменьшающимся размером пор: 0,22 мкм, 500 кДа, 200 кДа, 100 кДа с применением компрессора в качестве источника давления и магнитной мешалки для перемешивания раствора. Метод окситермографии позволяет определять количественное содержание ОВ в единицах ХПК (мгО/л).

Первый же эксперимент показал, что при ультрафильтрации происходит увеличение значений ХПК всех растворов, профильтрованных через мембраны практически на порядок. В поисках ответа на вопрос, почему ХПК увеличивается, были сделаны три предположения:

1. первое предположение возникло исходя из того, что некоторые авторы [2], [3] утверждают, что ультрафильтрация органического вещества малореальна ввиду трансформация молекул вещества;

2. второе предположение связано с утверждением в литературе [4], что при ультрафильтрации происходит концентрирование органического материала (вследствие различной скорости прохождения компонентов смеси через мембрану происходит так называемая концентрационная "поляризация");

3. третье предположение связано с тем, что дополнительное органическое вещество вымывается самими мембранами, поскольку они сделаны на основе смеси ацетатов целлюлозы и ароматического полисульфонамида.

В результате дополнительного исследования было выяснено, что дополнительное органическое вещество вымывается самими мембранами. Поэтому проводили подготовку мембран непосредственно перед фракционированием с помощью ультразвука, последовав методики, предложенной авторами [5]. Были подобраны оптимальные условия работы ультразвуковой ванны без разрушения самих мембран, что немаловажно, и проверена достаточность применения этой процедуры.

Список литературы:

1. Роговая И.В. Оценка фракционного распределения органических веществ природных вод. Мембранно-окситермографический метод/ ЖАХ, 2018, Т.73, № 6, С. 403-416

2. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) / Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 4–26

3. Лазарев С.И. Методы электробаромембранного разделения растворов: учебное пособие / Лазарев С.И. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 84 с.

4. Jianxin Li, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs. Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent/ Journal of Membrane Science 205 (2002) 247–257.

Сессия: 27-Ст/69 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 37 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Окситермография и ИК-спектрометрия как информативные методы системного исследования сложного органического вещества

Зуев[1] Б.К., Фадейкина[2] И.Н., Михайлова[1] А.В., Линник[1] В.Г.

[1]ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, zubor127@yandex.ru
[2]Государственный университет «Дубна» г. Дубна, i.fadeikina@yandex.ru

Для исследования сложных объектов в настоящее время все чаще используются комбинированные или дополняющие друг друга методы, что позволяет повысить достоверность анализа. Методом окситермографии возможно быстро регистрировать органический (ОУ) и неорганический углерод разными датчиками в твердых образцах различного состава при использовании навески 3-5 мг. Калибровка прибора, а также построение калибровочных графиков для количественного определения углерода, проводится с использованием либо чистых органических соединений, либо чистых веществ, подобных определяемым, с известным содержанием углерода. Например, для образцов почв и торфа – это могут быть препараты гуминовых кислот (ГК, 42.4% ОУ).

Для подтверждения идентичности калибровочного и исследуемого образцов использовали метод ИК-спектроскопии [1]. Спектры инфракрасного поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTIR IRAffinity (Shimadzu, Япония) с приставкой НПВО Miracle 10, в интервале частот 700-4000 $см^{-1}$, с разрешением 4 $см^{-1}$. Для этого твердые сухие образцы почв, торфа и ГК в виде порошка (0.5-1 мг) тщательно перемешивали с бромидом калия (100 мг). Затем спрессовывали в специальном устройстве под давлением до $4 \cdot 10^8$ Па в тонкую пластину. Для образцов низинного торфа (≥47% ОУ) и ГК показано, что их ИК-спектры практически идентичны и существенной разницы в составе функциональных групп нет [2], что подтверждает наличие органических веществ такой природы в исходном торфе (табл.).

Исследовали бедные (подзолистые, <5% ОУ) почвы и чернозем обыкновенный (целина, 10-14% ОУ). ИК-спектры чернозема наглядно демонстрируют общность строения ГК. В целом же содержание и состав органического вещества в различных образцах почв существенно отличается.

Таблица – Результаты ИК-спектрометрии

Функциональная область, $см^{-1}$	**Группа**	**Сигнал**	**Наличие характеристических полос**			
			ГК	**Торф низинный**	**Почва подзол**	**Чернозем**
3440	OH…H	средний	+	+	+	+
2920-2860	CH_2, CH_3	средний	+	+	-	+
2400-2250		средний	-	-	следы	+
1650-1600	N=C; C=C	сильный	+	+	-	+
1225	COOH	сильный	+	+	следы	+
1025	COH углеводы	сильный	+	+	+	+

Таким образом, на примере ГК торфа и почв показана перспективность предварительного исследования природного органического вещества методом ИК-спектроскопии для последующей разработки аттестованных образцов для метрологического обеспечения методов определения углерода и, прежде всего, метода окситермографии.

Список литературы

1. Фадейкина И.Н., Пеункова Е.С., Зуев Б.К. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 2. С. 130.

2. Зуев Б.К., Сараева А.Е., Фадейкина И.В., Ахметьева Н.П., Федотова О.В., Грехова И.В., Фатюшина Е.В., Михайлова А.В. // Геохимия. 2022. Т.67. № 4. С. 394.

Сессия: 27-Ст/70 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 71 / Стендовый

Особенности химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью систем микроволнового разложения

Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, shev@igc.irk.ru

Элементный состав растений, произрастающих в диких или контролируемых условиях, является отражением состояния окружающей их среды. В связи с этим анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья. Наиболее часто используемыми для этого аналитическими методами являются АЭС-ИСП и МС-ИСП благодаря их многоэлементности и производительности. Однако количество определяемых элементов и точность результатов, получаемых этими методами, зависит от качества приготовления растворов.

Особенность химического состава растений заключается в наличии высокого содержания органических соединений (не менее 90 мас. %) при невысоком уровне (микро-, ультра- и следовые) содержания неорганических элементов. Всё чаще аналитики для приготовления растворов используют разнообразные системы микроволнового разложения образцов из-за увеличения скорости реакции, улучшения окислительной способности реакционных смесей при повышенных температурах и давлениях, связанных с микроволновым нагревом, а также минимизации неконтролируемых загрязнений и потерь летучих элементов [1, 2].

При получении растворов растительных материалов важным оказывается состав реакционных смесей и температурные режимы для интенсификации окислительных процессов. Изучение мирового опыта химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью систем микроволнового разложения выявило ряд проблем: создание и использование процедур разложения для заведомо непредставительных навесок растительных материалов; применение стандартизованных методик разложения, которые ограничивают круг необходимых для определения элементов. Наиболее типичным примером в российской аналитической практике является методика НСАМ № 512-мс.

В докладе показана серия экспериментов по усовершенствованию процедуры химической пробоподготовки растительных материалов для элементного анализа с помощью микроволновой системы туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада). Изучено влияние реакционных смесей (HNO_3+HF, HNO_3+H_2O_2+HF, HNO_3+H_2O_2+HF+HCl, HNO_3+HF+HCl) с вариациями температурных режимов работы микроволновой системы на полноту и скорость растворения навесок от 0,1 до 0,5 г порошков стандартных образцов разновидовых растений, а также на стабильность получаемых растворов, остаточную кислотность и содержание остаточного углерода.

Литература

1. Deaker M., Maher W. Determination of arsenic in arsenic compounds and marine biological tissues using low volume microwave digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry // Journal of analytical atomic spectrometry, 1999. Vol. 14, № 8. P. 1193–1207. https://doi.org/10.1039/a903790j

2. Nóbrega J.A., Pirola C., Fialho L.L., Rota G., De Campos Jordão C.E.K.M.A., Pollo F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? // Talanta, 2012. Vol. 98. P. 272–276. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.079

Сессия: 27-Ст/71 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 261 / Стендовый

Комплект стандартных образцов почв Свирской природно-техногенной территории

Васильева И.Е., Пастухов М.В., Шабанова Е.В., Шакирова А.А., Суслопаров Д.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, vasira@igc.irk.ru

Оценка степени загрязнения окружающей среды токсичными элементами и получение экологически чистых продуктов питания – тесно связанные между собой глобальные проблемы агрохимии и геоэкологии. О плодородии почв и безопасных условиях выращивания растений делают заключение по соотношению элементов и форм их присутствия в почвах. Изучение межэлементных отношений в почвах и растениях предусматривает разработку необходимых для этого инструментов, таких как: современные методики химического анализа для определения валовых содержаний элементов и их подвижных форм в почвах; стандартные образцы (СО) состава почв и растений для обеспечения достоверности результатов химического анализа сопряженных сред "почва–растение". В настоящее время список российских СО ограничен, в нём отсутствуют комплекты СО почв разной степени техногенной нагрузки, химический состав которых представлен одновременно аттестованными биофильными и токсичными элементами и их формами присутствия. В связи с этим начата разработка комплекта почв с разной степенью техногенной нагрузки.

Почвы – кандидаты в стандартные образцы – отобраны в окрестностях г. Свирска (Черемховский р-н, Иркутская обл.). Загрязнение почвенного покрова Свирской природно-техногенной территории связано с деятельностью Ангарского металлургического завода, производившего мышьяк для нужд оборонной промышленности СССР в 1934-1949 годах, и аккумуляторного завода, действующего по настоящее время. Мероприятия по ликвидации очагов токсичного загрязнения включают геоэкологический мониторинг, выбор наиболее эффективных способов рекультивации почв, агрохимическую оценку их безопасности и плодородия. Для этого используют различные аналитические методы (методики), для верификации и контроля качества результатов которых применяют СО. Целью исследования является разработка комплекта стандартных образцов почв для применения в геоэкологии и агрохимии.

Территория отбора материала для шести СО представлена агроландшафтами, техногенными комплексами и характеризуется неблагоприятной экологической обстановкой при прочих равных условия почвообразования (климатические, геологические). Коренными породами являются доломитизированные известняки ангарской свиты нижнего кембрия, а также юрские песчаники. Почвообразующие породы представлены элювием известняков и делювием песчаников. Одна из проб, фоновая (наименее загрязненная) почва, представляет собой верхнюю часть почвенного профиля чернозема в 8.5 км ниже по течению р. Ангары от г. Свирска. Вес каждой пробы 15-20 кг. На примере фоновой и одной из загрязненных проб почвы опробованы две схемы пробоподготовки, при которых выход фракций частиц диаметром ≤0.08 мм составил более 95 %. Оценены содержания 45 макро- и микроэлементов, в т.ч. органического углерода, исследована однородность их распределения. Содержания токсичных элементов As, Hg, Cd, Bi, Pb, Ag, Sb, Tl, Cu, Zn, W и Mo варьируют от 3 до 400 раз, превышая допустимые значения для сельскохозяйственных почв в образцах с загрязненных территорий.

В ближайших планах ИГХ СО РАН – проведение межлабораторной аттестации (МЛА) комплекта СО почв с разной степенью техногенной нагрузки. Участие в ней заинтересованных аналитиков из различных организаций приветствуется.

Сессия: 27-Ст/72 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 320 / Стендовый

Спектральные и матричные помехи в анализе с индуктивно связанной плазмой. Трансформация случайных погрешностей в систематические

Гребнева-Балюк О.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия E-mail: grebneva@geokhi.ru

Вероятность получения ошибочных значений результатов анализа увеличивается при переходе к уровню следовых и ультраследовых концентраций элементов (нг/г и ниже). Причиной такого положения является наличие систематических погрешностей, роль которых возрастает при определении всё более низких содержаний элементов. Источники систематических погрешностей имеют комплексную природу и поэтому распознаются с большим трудом.

Аргоновая индуктивно связанная плазма (ИСП) является высокотемпературным источником и характеризуется высокой концентрацией электронов и ионов аргона. В связи с этим происходит практически полная атомизация/ионизация легкоионизируемых элементов и частичная - остальных элементов. С одной стороны, это позволяет определять аналиты, с другой стороны, способствует возникновению межэлементных и матричных влияний.

В качестве инструмента для решения проблем, связанных с выявлением спектральных влияний, а также для минимизации случайных погрешностей и исключения трансформации случайных погрешностей в систематические, нами предложен простой и быстрый способ нахождения экспериментального значения предела определения (эПО) [1]. Способ базируется на расчете эПО аналита при различных концентрациях. Сравнение значений эПО позволяет сделать вывод о наличии или отсутствии интерференций.

Применимость предложенного метода продемонстрирована на анализе многоэлементных водных растворов и растворов, содержащих неорганическую или органическую матрицу, методами атомно-эмиссионной спектрометрии с ИСП (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с ИСП (МС-ИСП). Полученные экспериментальные данные подтверждаются теоретическими расчетами, выполненными с использованием уравнения ионизации Саха и закона распределения Больцмана. Показано, что при наличии помех для исключения систематических ошибок, связанных с перекоррекцией, следует рассчитывать и использовать коэффициенты межэлементной коррекции только в пределах одного порядка концентраций аналита. Предлагаемый метод позволяет оценить допустимый уровень концентраций мешающих элементов при определении следовых и ультраследовых концентраций аналитов.

Список литературы:

1. О. Н. Гребнева-Балюк. Новый способ нахождения пределов определения элементов, оценки динамического диапазона определяемых содержаний и выявления матричных и межэлементных влияний в спектральном анализе (атомно-абсорбционная спектрометрия и ИСП-методы анализа) //ЖАХ. 2022. Т.77. № 1. С. 53.

Сессия: 27-Ст/73 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 13 / Стендовый

К вопросу определения кремния в сталях инструментальными методами

Кривенкова[1] Н.П., Михайлова[2] А.В., Сенин[2] В.Г., Геллер[1] А.Б., Ригина Л.Г.[1]

[1]АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Москва, alexgeller@yandex.ru
[2]ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, xemafiltra@yandex.ru

К качеству современных материалов тяжелого машиностроения всегда предъявлялись высокие требования [1, 2]. Эти материалы, как правило, имеют сложный состав. При их создании возникают методические трудности в получении содержаний нужных компонентов в готовой продукции в пределах допустимых норм от заданного (расчётного) количества, а также – в последующем анализе полученных сплавов. В последнее время при разработке составов конструкционных сталей используют композиции, содержащие кремний в количествах >1.5% мас. Исследуя результаты анализа таких высококремнистых сталей спектральными методами, заметили, что количественные показатели содержания кремния, полученные на одном и том же образце могут отличаться от ожидаемого на ±(0.3-0.4)% мас. Причем, при анализе стали с содержанием кремния до 0.7% мас., таких значительных отклонений не наблюдали. Поэтому авторы попытались разобраться, почему так происходит. Кремний – постоянный компонент металлов черной металлургии, попадающий в них в небольших количествах из чугуна или как добавка в качестве раскислителя. При определении кремния недеструктивными методами встречаются трудности, обусловленные строением его атома, формой нахождения элемента, отсутствием номенклатуры аттестованных стандартных образцов, адекватно отражающих вариации химического состава [3] и др.

Мы исследовали образцы (например, ГСО монолит, аттестованное значение Si – 0.87% мас., образец выпуска ~1990-ых гг.) высоколегированной стали на однородность распределения кремния недеструктивным методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приборе CAMECA SX100 с кристалл-дифракционными спектрометрами. Визуальное изучение поверхности образца ГСО в режиме растрового электронного микроскопа в отражённых электронах позволило установить неоднородность образца по содержанию никеля и кремния. Неоднородность содержания кремния подтверждена количественными данными, полученными с прицельно выбранных точек поверхности образца в различных фазах: серой (основа), белой (произвольной формы) и темной (мелкие включения). Содержание кремния в разных точках составляло (% мас.): 0.75, 1.06, 0.84, 0.7, 1.2, 0.95, 0.75, 0.76, 0.67.

Можно сделать заключение, что на сегодняшний день применение недеструктивных методов локального анализа сталей сдерживается отсутствием однородных образцов сравнения, что связано с трудностями их получения, а также с отсутствием полной (100%-ой) информации о содержании всех элементов в них.

Список литературы

1. Свиткин М.З., Мацута В.Д., Рахлин К.М. Международные стандарты ИСО серии 9000. Методика и практика применения. – М.: НИИТехим, 1991. 202 с.

2. Кривенкова Н.П., Новиков С.В., Бурмий Ж.П., Кузьмин И.И., Михайлова А.В. // Тяжелое машиностроение. 2019. № 1-2. С. 7-10.

3. Ефименко С.А., Портнов В.С., Турсунбаева А.Ж., Маусымбаева А.Д., Умбетова А.Т. // Фундаментальные исследования. 2012. № 6-1. С. 96-100; URL: https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=29903 (дата обращения: 22.04.2022).

Сессия: 27-Ст/74 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 86 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Обнаружение продуктов трансформации высших ипритов, бис(2-гидроксиэтилтио)алканов, в природных водах жидкостной хроматомасс-спектрометрией высокого разрешения

А.В. Браун[1], И.А. Родин[1], М.Ф. Вокуев[1], И.В. Рыбальченко[1]

[1]. МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Россия
E-mail: avbraun@yandex.ru

Бис(2-хлорэтил)сульфид (иприт) и бис(2-хлороэтилтио)алканы (n=1-5, высшие иприты) — отравляющие вещества кожно-нарывного действия, относящиеся к классу сернистых ипритов и внесенные в запретительный Список 1 Конвенции о запрещении химического оружия (КЗХО) [1]. Первоначально, большое количество иприта производилось и накапливалось в период Первой мировой войны, однако известны случае его применения в конце 20-го века, а именно в годы ирано-иракского конфликта. Не меньшую угрозу представляют аналоги иприта – ряд высших ипритов, которые, несмотря на то, что не использовались в вооруженных конфликтах, однако потенциально несут большую угрозу в случае их использования в качестве химического оружия. Известно, что большое количество боеприпасов, содержащих различные рецептуры сернистых ипритов, были захоронены и затоплены в разных частях мира в течение всего 20-го века, что не исключает возможности их попадания в объекты окружающей среды, в первую очередь, в водные объекты. Важнейшим инструментом при расследовании фактов возможного воздействия химического оружия является отложенный по времени лабораторный анализ в местах вероятного воздействия химического оружия, в том числе объектов окружающей среды и выявление характерных маркеров ряда сернистых ипритов. В рамках этого актуальной задачей является поиск комплексных подходов, позволяющих устанавливать характерные продукты трансформации сернистых ипритов в объектах окружающей среды.

В качестве объектов исследования выбраны продукты гидролиза ряда высших ипритов - 1,2-бис(2-гидроксиэтилтио)этан (БГЭТЭ), 1,3-бис(2-гидроксиэтилтио)-n-пропан (БГЭТПр), 1,4-бис(2-гидроксиэтилтио)-n-бутан (БГЭТБ) и 1,5-бис(2-гидроксиэтилтио)-n-пентан (БГЭТПе). В рамках данной работы исследовано масс-спектрометрическое поведение БГЭТЭ, БГЭТПр, БГЭТБ и БГЭТПе в режиме высокого разрешения в варианте электрораспылительной ионизации. Удалось установить особенности масс-спектров фрагментации соответствующих маркеров, в том числе характерные ион-продукты, и выбрать критерии для их надежной идентификации. Выбраны условия подготовки водных проб и разделения БГЭТЭ, БГЭТПр, БГЭТБ и БГЭТПе в варианте обращено-фазовой ВЭЖХ-МС/МС, позволяющие проводить их экспрессное обнаружение в водных объектах с пределами обнаружения на уровне 10 нг/мл для каждого выбранного маркера.

Апробацию разработанного подхода проводили в рамках анализа проб воды (озерная, речная, сточные), искусственно загрязненными БГЭТЭ, БГЭТПр, БГЭТБ и БГЭТПе. Удалось надежно установить факт присутствия выбранных маркеров высших ипритов в зашифрованных пробах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-33-70002 мол_а_мос.

Список литературы:

Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, 1997, accessible through internet http://www.opcw.org.

Сессия: 27-Ст/75 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 308 / Стендовый

Формы нахождения благородных металлов в природных органических средах

Набиуллина С.Н., Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В.

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

Чрезвычайно актуальное для геохимии изучение форм и путей переноса благородных металлов (БМ) в природных условиях сильно затруднено ультранизкими содержаниями этих элементов; по этой причине основным инструментом исследования становится экспериментальное и термодинамическое моделирование.

В работе приведены результаты изучения поведения модельных молекулярных и наноразмерных форм БМ (на примере золота и палладия) в углеродсодержащих природных флюидах, которые могут участвовать в переносе и накоплении металлов.

Считается, что транспорт растворенных форм БМ осуществляется в основном путем переноса их хлоридных форм кислыми водными флюидами на основе NaCl. Естественно предположить, что если в системе присутствуют углеродсодержащие вещества (фазы), БМ могут взаимодействовать с ними, образуя формы, растворимые в неполярных средах. В связи с этим в работе исследован характер распределения хлоридных форм БМ между солевыми водными растворами и несмешивающейся с ними органической фазой. На примере золота установлена возможность перехода большей части растворенных форм в слабополярную среду.

Изучено влияние температурных условий на состояние БМ в органических растворах. Показано, что при температурах выше 150^0C возможно восстановление комплексных форм БМ и образование наноразмерных частиц (НЧ), которые обеспечивают более эффективный (в сравнении со слаборастворимыми молекулярными формами) массоперенос этих элементов природными флюидами.

Получены и охарактеризованы (методами СФМ и ПЭМ) НЧ золота и палладия, стабилизированные низко- и высокомолекулярными лигандами, характерными для природных сред. Отмечено, что наиболее устойчивые частицы образуются в присутствии высокомолекулярных полифункциональных N-,O-,S-содержащих соединений - асфальтенов, концентрирующих ЭПГ и золото в некоторых природных обстановках. Показано, что такие НЧ стабильны до 200°C и, следовательно, могут участвовать в высокотемпературных процессах, связанных с рудообразованием.

Продемонстрирована возможность ВЭЖХ разделения (в нормально-фазовом режиме) растворенных и наноразмерных форм металлов в органической среде, что позволяет, в сочетании со спектрометрическим определением, выявить изменение вклада индивидуальных форм в зависимости от среды и физико-химических условий переноса.

Полученные результаты подтверждают возможность образования наноразмерных форм БМ в природных условиях и обеспечивают проведение экспериментального моделирования переноса этих элементов углеводородными жидкостями, входящими в состав мантийных флюидов.

Список литературы:

1. Kubrakova I. V., Nabiullina S. N., Tyutyunnik O. A. Noble metal nanoparticles functionalized by natural asphaltenes as model phases for geochemical research // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 815–816.

2. Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Пряжников Д.В., Киселева М.С. Органическое вещество как формирующий и транспортирующий агент в процессах переноса ЭПГ и золота // Геохимия 2022. № 8.

Сессия: 27-Ст/76 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 138 / Стендовый

Использование метода одной стандартной добавки в спектрометрическом анализе растворов сложного состава

Тютюнник О.А.[1], Кубракова И.В[1]., Садагов А.Ю.[2]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, Москва, NMlab@geokhi.ru*
[2]*ООО "Кортэк", Москва*

К числу приемов, обеспечивающих учет матричных влияний при инструментальном определении следов элементов, относится использование метода добавок. Его широкое применение в серийном анализе ограничено тем, что число анализируемых растворов в этом случае увеличивается в несколько раз. В работе [1] обосновано применение в спектрометрических методах способа учета матричных влияний с использованием одной стандартной добавки.

Возможности такого подхода рассмотрены на примере решения двух задач. Первая заключается в определении содержаний, близких к пределам обнаружения элементов. В этом случае матричные влияния проявляются в наибольшей степени, однако градуировочный график линеен. Вторая задача – применение метода в условиях выраженной нелинейности градуировочной зависимости. На примере определения Te, Se, Sb, As, Pb в растворах образцов BIM-1, NES-1 (илистые почвы), SBC-1 (сланец) установлено, что значения S_r для прямого анализа полученных растворов и для анализа с использованием одной стандартной добавки в обоих случаях сопоставимы, т.е. случайная погрешность метода одной стандартной добавки ненамного выше погрешности прямого определения. Систематическая погрешность при этом снижается.

Расчет концентрации «методом одной добавки» проводили по формуле $C_x=C_\Delta/((A_{x+\Delta}/A_x)-1)$, где C_x – концентрация элемента в растворе пробы; C_Δ – концентрация добавки элемента в растворе пробы (в пересчете на весь объем); $A_{x+\Delta}$ – аналитический сигнал элемента для раствора пробы с добавкой; A_x – аналитический сигнал элемента для раствора пробы. В качестве примера на рисунке приведены результаты определения Sb и Te.

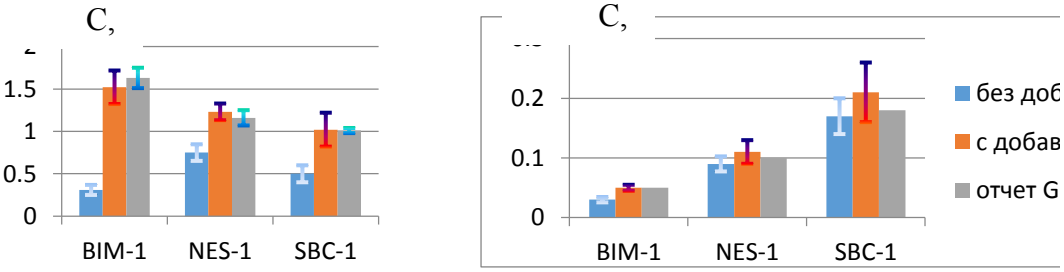


Рис. Содержания элементов, полученные с внешней градуировкой и методом «одной стандартной добавки» в сравнении с данными международной программы GeoPT.

Способ полезен для учета матричных влияний (систематической погрешности) при определении следов элементов в сложных объектах, особенно при одновременном анализе образцов различного состава. Предлагаемый подход позволяет заменить определение с использованием градуировки по стандартным образцам состава анализом раствора пробы с добавкой на основе одноэлементного раствора.

Список литературы:

1. Садагов Ю. М., Тютюнник О. А., Кубракова И. В., Садагов А. Ю. Учет матричных эффектов при спектрометрическом определении следов элементов с использованием метода одной стандартной добавки // Ж. аналит. химии, 2022, том 77, № 6, с. 563–568.

Сессия: 27-Ст/78 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 151 / Стендовый

Определение токсичных металлов в лекарственном сырье и лекарственных препаратах с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Бардюгов Н.С., Дронова Е.К.. Небера Е.А., Пеньков Т.Д.

ФГБУ «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов», г. Москва, Россия, n.bardugov@vgnki.ru

Лекарственные растительные препараты (ЛРП) и лекарственные средства (ЛС) широко используются в ветеринарной практике для повышения эффективности лечения вследствие их доступности, удобства применения и относительно безопасного фармакологического воздействия [1].

Однако лекарственные растения способны аккумулировать токсичные элементы. Разработка единых подходов к анализу содержания токсичных элементов, планомерный переход к использованию количественных методов анализа, а также разработка отдельных норм содержания токсичных элементов в ЛРП и ЛС позволяет обеспечить достоверную оценку содержаний токсичных элементов и минимизировать риск попадания в организм при применении препаратов на основе лекарственного растительного сырья.

На сегодняшний день, при контроле качества лекарственных средств применяются преимущественно методики определения отдельных групп элементов, основанные на методах атомной абсорбции, спектрофотометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, флуориметрии, титрования и качественных реакций.

Разработка методики определения токсичных элементов методом ИСП-МС позволит проводить одновременное определение нескольких элементов, что существенно упрощает задачу проведения широкомасштабного мониторинга, а также является экономически более эффективным по сравнению с проведением исследований токсичных элементов по отдельности.

Отобраны и приготовлены лекарственные растительные препараты и средства разных фармакологических форм. Для оценки показателей точности методики анализировали две формы матрицы лекарственных растительных препаратов и лекарственных средств: твердую (таблетки, порошки) и жидкую (спиртовые и инфузионные растворы) с различным известным содержанием токсичных элементов.

Отобраны варианты схем подготовки проб к анализу и подобраны параметры для разложения проб методом минерализации при повышенном давлении в микроволновых системах разложения проб Mars-5 (CEM, США) с 40 автоклавами и микроволновой системе Ethos Up (Milestone, Италия) с 44 автоклавами.

Оптимизированы параметры работы масс-спектрометров с индуктивно-связанной аргоновой плазмой Varian 820-MS и Agilent 7900 для всех определяемых элементов (необходимость использования CRI и KED ячеек), оценена абсолютная чувствительность, специфичность, воспроизводимость методики относительно всех определяемых элементов. Проведена оценка чувствительности и воспроизводимости методики относительно всех определяемых токсичных элементов. Диапазон измерений массовой доли определяемых элементов (As, Cd, Hg, Pb, Cr, Mn, Co, Ni, Cu) составил от 50 до 50000 мг/кг.

Список литературы:

1. Галенко М.С., Гравель И.В., Вельц Н.Ю., Аляутдин Р.Н. Нормирование содержания тяжелых металлов и мышьяка как фактор безопасности использования лекарственных растительных препаратов. Безопасность и риск фармакотерапии. 2021;9(2):61–68.

Сессия: 27-Ст/79 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 192 / Стендовый

Определение микроэлементов в стандартном образце меймечита (ДВМ) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Жилкина А.В., Тюрин Д.А, Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 19, avzhilkina@gmail.com

Для контроля правильности анализа горных пород, минералов, руд и других материалов используются стандартные образцы. Точность соответствия состава стандартного образца (СО) с анализируемой горной породой дает возможность подобрать оптимальную методику химической пробоподготовки, а также метода определения химического состава исследуемого объекта.

В настоящее время, в связи с разработкой новых методик, а также развитием высокоточных методов, информация по содержаниям микроэлементов в СО горных пород периодически обновляется и дополняется.

Стандартные образцы магматических горных пород дальневосточной серии (ДВ) были аттестованы в 1988 г. Довольно большое количество элементов в сертификате на СО меймечита (ДВМ) указано с погрешностью определения больше 15% и выше, из редкоземельных элементов (РЗЭ) определен только La, а Hf, W, Zr, Tl, Th и U и вовсе не определены.

Целью данной работы являлось получение дополнительной информации по СО ДВМ- меймечит, входящий в серию ДВ, по широкому кругу микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Пробоподготовку проводили методами кислотного разложения с использованием системы кислотной минерализации проб в отрытой системе и модернизированном в ИПТМ РАН автоклавном комплексе. По каждой методике было выполнено 5 параллельных разложений. Многоэлементный анализ выполняли на квадрупольном масс-спектрометре X Series2 (Thermo Scientific), обработку данных, получаемых с квадрупольного масс-спектрометра, проводили с помощью разработанной в лаборатории ГЕОХИ РАН программы iPlasmaProQuad.[1].

Оценка средних содержаний исследуемого СО ДВМ проводилась для 40 микроэлементов, среди которых были все РЗЭ и др. элементы. Полученные результаты определения 40 микроэлементов методом МС-ИСП были сопоставлены с сертифицированным значениями и результатами определения, опубликованными в статье [2]. Анализ результатов показал, что с погрешностью определения менее 10 % определено 32 элемента. Полученные содержания микроэлементов могут быть использованы в качестве промежуточных для переаттестации СО ДВМ в серии ДВ.

Список литературы:

[1] Kolotov V.P. iPlasmaProQuad: A Computer System Based on a Relational DBMS for Processing and Monitoring the Results of Routine Analysis by the ICP-MS Method. //в книге Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, Springer, 2022, //Kolotov V.P., Bezaeva N.S. (eds)

[2] Ясыгина Т.А., и др. Определение РЗЭ, Y, Zr, Nb, Ta, Th В стандартных образцах серии ДВ методом МС-ИСП// Заводская лаборатория диагностика материалов Т81. №2.2015. С.10-20

Сессия: 27-Ст/80 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 194 / Стендовый

Определение микроэлементного состава ультрамафитов и базитов рудоносного мончегорского плутона методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Жилкина А.В.[1], Рудая М.И.[1,2], Колотов В.П.[1], Арискин А.А.[1,2]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, avzhilkina@gmail.com*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

Оценка элементного состава руд и горных пород, перспективных для последующей разработки и добычи полезных ископаемых, является важной аналитической и геохимической задачей. Большим потенциалом по запасам элементов платиновой группы (ЭПГ) является месторождение Мончеплутон, входящее в состав рудоносного Мончегорского комплекса. Природа такого обогащения связана с наличием в породах сульфидов, которые являются носителями ЭПГ в магматических процессах. Оценка условий зарождения сульфидов в исходных магмах и конкретизация их геохимических характеристик требует сведений о содержании в породах не только ЭПГ, но и ряда других элементов, включая РЗЭ, а также другие несовместимые (Ba-Ce-Cs-Li-Nb-Rb-Sr-Ta-Th-Ta-U-W-Y-Zr) и “рудные” (Ni-Co-Cu-Cr-Mo-Pb-V-Zn) элементы. Для аналитических исследований было выбрано 15 представительных образцов, включая гарцбургиты, ортопироксениты, нориты, габбро-нориты и пегматоидные габбро из контактовой зоны, вскрытой штольней г. Травяной на глубину 100 м. Для определения использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), который обладает широким диапазоном определяемых элементов и отличается ультранизкими пределами обнаружения (10^{-6}-10^{-8} масс. %).

Сложность пробоподготовки магматических пород заключается в том, что в присутствии труднорастворимых минералов, таких как шпинель и циркон, проба может быть вскрыта неполностью. По этой причине мы провели сравнение результатов МС-ИСП с применением двух способов пробоподготовки, которые включали кислотное разложение с использованием системы кислотной минерализации проб в отрытой системе и в автоклавной системе, модернизированной ИПТМ РАН. Многоэлементный анализ выполняли на квадрупольном масс-спектрометре X Series2 (Thermo Scientific). Обработку данных, получаемых с квадрупольного масс-спектрометра, проводили с помощью разработанной в лаборатории программы iPlasmaProQuad.

Правильность пробоподготовки и проведения анализа оценивали при помощи сравнения результатов с аттестованными значениями, полученными для международного стандартного образца базальта BCR-2 (USGS), а также близкого по составу образца пикродолерита из Йоко-Довыренского массива (DV30-4), ранее изученного в трех лабораториях – ACMELAB и GEOLABS (Ванкувер и Садбери, Канада) и Аналитическом центре Тасманийского университета (UTAS, Хобарт, Австралия). Полученные данные по большинству элементов указывают на хорошую воспроизводимость результатов анализа при разных способах разложения. Это позволяет использовать микроэлементный состав пород для петрологических реконструкций условий зарождения протосульфидных расплавов.

Сессия: 27-Ст/81 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 332 / Стендовый

Определение изотопного состава Sm-Nd в растворах карбонатных пород магнезит-сидеритового состава ТИМС-методом

Солошенко Н.Г., Червяковская М.В, Крупенин М.Т., Вотяков С.Л.

ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, soloshenko@igg.uran.ru

Изотопный состав Sm-Nd в минералах ряда магнезит-сидерит – широко-используемый петрогенетический индикатор для оценки связи источника гидротермальных флюидов с различными природными резервуарами (коровый, мантийный) и уточнения возраста гидротермально-метасоматических процессов [Крупенин и др., 2021]. Однако карбонаты Fe и Mg содержат крайне мало РЗЭ (Nd и Sm не выше 0.5-3.5 и 0.6-2.5 ppm, соответственно), что вызывает методические трудности при их анализе. Цель работы - разработка и апробация на геологическом объекте Урала методик растворения карбонатных пород магнезит-сидеритового состава, хроматографического выделения и термо-ионизационного масс-спектрометрического анализа (ТИМС) изотопного состава Sm-Nd.

Растворение проб. Порошковые пробы карбонатных пород массой 1 г, содержащие наряду с магнезитом (сидеритом) фазовые примеси кварца, плагиоклаза, хлорита, мусковита и других минералов, промывались при постоянном перемешивании в 0.01M HCl; после 30 минутной выдержки при 20 °C для прохождения реакции смесь центрифугировалась в течении 30 мин; раствор над осадком сливался. Описанная процедура повторялась трижды; после чего образцы сушились при 105 °C; к сухому остатку добавлялась смесь 0.1 HCl и 1 M HCl; раствор выдерживался несколько суток при периодическом перемешивании. Процедура повторялась до прекращения реакции газообразования. Пробы центрифугировались; раствор над осадком декантировался и выпаривался до сухих солей (далее «карбонатная вытяжка»); нерастворенная часть, связанная с некарбонатными примесями, сушилась при 105 °C и взвешивалась.

Хроматографическое выделение. В карбонатную вытяжку добавлялась концентрированная HNO_3 и выдерживалась при 120 °C в течение 24 часов; в последующем она выпаривалась до сухих солей; добавлялось 1 M HNO_3 и трассер ^{149}Sm-^{150}Nd; после 75 часовой выдержки проводилось двухстадийное хроматографическое выделение Sm и Nd на смолах TRU- и LN-spec.

ТИМС-определение изотопных отношений $^{147}Sm/^{144}Nd$, $^{143}Nd/^{144}Nd$ из раствора 3 % HNO_3 выполнялось на масс-спектрометре Triton Plus в статическом режиме работы прибора; правильность измерений контролировалась по стандарту JNdi-1(GSJ), для которого измеренное отношение $^{143}Nd/^{144}Nd$ составляло 0.512111±9 (2 SD, N=12); неопределенность отношения $^{147}Sm/^{144}Nd$ - 0.3 % (2σ). Апробация методик выполнена на примере сидеритов Бакальского магнезитового месторождения, Урал [Крупенин и др., 2021]: уточнен изохронный возраст сидеритового метасоматоза; показано, что сидериты существенно обогащены «коровым» Nd; полученные аналитические данные согласуются с аналитическими данными, представленными в литературе по этому объекту, и геологическими моделями его генезиса.

Работа выполнена в ЦКП "Геоаналитик" в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие ЦКП осуществляется при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-680).

Список литературы:

Крупенин М. Т., Кузнецов А. Б., Червяковская М. В., Гуляева Т. Я., Константинова Г. В. (2021) Источник рудных флюидов и Sm–Nd возраст сидеритов крупнейшего Бакальского месторождения, Южный Урал // Геология рудных месторождений. 63(4). 334–363

Сессия: 27-Ст/82 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 460 / Стендовый

Времяпролетная масс-спектрометрия с микросекундным импульсным тлеющим разрядом как эффективный инструмент для элементного, изотопного и послойного анализа твердофазных материалов

Губаль А.Р.[1,2], Ганеев А.А.[1,2], Чучина В.А.[1 2], Кравцов Д.В.[1,3]

[1]*ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*
[3]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
gubalar@lumex.ru

Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом – один из наиболее универсальных методов элементного и изотопного анализа твердофазных образцов [1]. Его отличает высокая чувствительность и точность анализа, низкие матричные эффекты, возможность проводить как валовый, так и послойный анализ с высокой скоростью и послойным разрешением. Метод успешно применяется для анализа металлов и сплавов, полупроводников, многослойных покрытий. Одними из наиболее важных ограничений этого метода, существенно сужающих области его применения, являются сложности с распылением непроводящих материалов, а также количественное определение трудноионизуемых элементов (фтор, кислород, хлор, азот). Использование микросекундного импульсного тлеющего разряда в ячейке комбинированного полого катода с времяпролетным детектированием ионов позволило в значительной степени решить эти проблемы и существенно расширить тем самым возможности метода.

Настоящая работа отражает возможности данной аналитической системы, описывает разработанные методические подходы в области элементного, изотопного и послойного анализа твердофазных материалов различной проводимости и дисперсности. Отдельный акцент сделан на особенностях распыления непроводящих образцов, послойном анализе [2], а также различных подходах к определению трудноионизуемых элементов [3]. В частности, рассмотрено использование режима высокоэффективной электронной ионизации в бесстолкновительном пространстве между сэмплером и скиммером, а также использование неона в качестве разрядного газа. Предложенные подходы были апробированы на ряде практических задач (элементный и изотопный анализ U- и Th-содержащих минералов, изотопный анализ микрочастиц [4], элементный анализ сталей, оптических кристаллов, почв и геологических образцов, послойный анализ тонких пленок и многослойных покрытий). Несмотря на многолетнюю историю аналитического тлеющего разряда, в последнее время удалось выявить ранее неизвестные особенности и аналитические возможности.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».

Список литературы:

[1]. Ganeev, A., Gubal, A., Potapov, S., Agafonova, N., Nemets, V. Russ. Chem. Rev., 85, (2016), 427-444.

[2]. Gubal, A., Chuchina, V., Lyalkin, Y., Mikhailovskii, V., Yakobson, V., Solovyev, N., Ganeev, A. J. Anal. At. Spectrom, 35, (2020), 1587-1596.

[3]. Gubal, A., Chuchina, V., Sorokina, A., Solovyev, N., & Ganeev, A. Mass Spectrom. Rev., 40, (2021), 359–380.

[4]. Ganeev, A., Gubal, A., Korotetski, B., Bogdanova, O., Burakov, B., Titova, A., Solovyev, N., Ivanenko, N., Drobyshev, E., Iakovleva, E., Sillanpää, M. Microchem J., 132, (2017), 286-292.

Сессия: 27-Ст/83 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 554 / Стендовый

Использование метода ЭРИАД (электроспрей с атомизацией в источнике) для изотопного анализа

А.А.Дьяченко[1], Л.Н.Галль[1], Н.М.Блашенков[2], Н.Р.Галль[2]

[1] ИАП РАН, Санкт-Петербург, 198095 ул. Ивана Черных, 31-33
[2] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

ЭРИАД – это электрораспыление растворов в атмосферных условиях, ввод образующихся ионов в вакуум через газодинамический интерфейс с одновременной атомизацией. Данный метод ионизации пригоден для большинства элементов, обладает высокой чувствительностью, позволяет проводить анализ в реальном времени, что делает его особенно ценным при решении технологических задач или научных задач по отработке технологии разделения изотопов.

Литий – один из наиболее востребованных промышленностью элементов, применяемый для повышения стабильности работы атомных реакторов. При этом ключевую роль играет изотопный состав лития: ^{6}Li (~7%) и ^{7}Li (~93%). Первый является сильным поглотителем нейтронов, в отличие от второго. Настоящая работа посвящена описанию измерения изотопного состава лития с помощью метода ЭРИАД. Спецификой изотопных измерений лития является значительный вклад рассеяния его ионов на сравнительно более тяжелых молекулах остаточного газа, поэтому для определения изотопного состава лития желательно создание масс-спектрометров с коротким ионно-оптическим трактом.

Измерения проведены на компактном специализированном масс-спектрометре МИ-20 LowMass, построенном по геометрии типа Маттауха-Герцога с постоянным магнитом. Источником ионов служил источник ЭРИАД, описанный в работе [2]. Регистрация сигнала проводилась с помощью приемника на вторично-электронном умножителе ВЭУ-7 в спектрографическом режиме с одновременной регистрацией обоих изотопов Li на двух коллекторах. В таком случае удается достичь как максимального использования пробы, так и нивелировать возможные нестабильности источника ионов и системы регистрации, т.к. они одновременно воздействуют на оба измеряемых изотопа.

В качестве объектов исследования использовались LiCl с природным содержанием изотопов (лабораторный стандарт) и образцы краун эфиров, способные к изотопно-избирательной сорбции лития. И соли лития, и краун эфиры хорошо фрагментировались в интерфейсе, давая на выходе атомарные ионы. Относительная точность определения изотопного отношения для стандарта с учетом дрейфа прибора составила ~0,03%. Для проб краун эфиров, обозначенных N1 и N2 получены следующие данные:

N1; $\delta = (Rst - R7Li)/Rst * 1000 = -3.04 \pm 0.23^{0}/_{00}$

Т.е. видно, что имеется статистически достоверное обеднение пробы изотопом 7Li на уровне ~ $3^{0}/_{00}$

N2 $\delta = (Rst - R7Li)/Rst * 1000 = 0.2 \pm 0.8^{0}/_{00}$

Видно, что нет статистически значимой разницы со стандартом в пределах ошибки лучше чем $1^{0}/_{00}$.

Т.о. показано, что масс-спектрометрия ЭРИАД является очень удачным решением для изотопного анализа лития, обеспечивая высокую точность и быстроту смены пробы без потери точности. Можно ожидать, что метод ЭРИАД будет столь же эффективен и для измерения изотопного состава других элементов.

Сессия: 27-Ст/84 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 601 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Использование флуоресценции ассоциатов пирена для определения следовых количеств наночастиц серебра

Королева М.В., Романовская Г.И.

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

Наночастицы (НЧ) серебра, обладающие поверхностным плазмонным резонансом (ППР), в последнее время широко применяются в аналитической химии в качестве реагентов, причем рабочий диапазон используемых в спектрофотометрии концентраций лежит в интервале 10^{-6}–10^{-4} М. Нами был обнаружен [1] эффект влияния НЧ серебра на флуоресценцию пирена (Pyr) в водных растворах, который может быть применён для люминесцентного определения следовых количеств этих НЧ (10^{-8}–10^{-6} М), что позволит значительно снизить предел определяемых концентраций. Были изучены процессы, лежащие в основе усиления флуоресценции пирена в присутствии НЧ серебра и найдены оптимальные условия определения НЧ.

В экспериментах использовали цитратные НЧ серебра (AgNPs), полученные в результате фотохимического восстановления нитрата серебра по ранее разработанной нами методике [2]. Установлено, что спектры флуоресценции водных растворов пирена при возбуждении на длине волны 337 нм не изменяются в присутствии НЧ серебра. Однако, при введении в раствор, содержащий пирен и цитратные НЧ серебра, катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМАБ) в спектре появляются характерные интенсивные полосы флуоресценции с максимумами при 405, 425 и 455 нм. Обнаружено, что при возбуждении на длине волны 355 нм возникает новая флуоресценция с теми же максимумами, характерными для ассоциатов пирена.

Показано, что данный эффект проявляется только в трехкомпонентной системе Pyr–ЦТМАБ–AgNPs сразу после приготовления раствора, причем порядок введения компонентов в систему не влияет на спектр и интенсивность возникающей флуоресценции. Появление в спектре возбуждения флуоресценции полосы с λ_{max}= 355 нм и возникновение полос флуоресценции с λ_{max}= 405, 425 и 455 нм связано с образованием в системе ассоциатов пирена и флуоресценцией высокоэнергетических эксимеров пирена, для которых характерны полосы, смещенные в коротковолновую область по сравнению с полосой обычного эксимера пирена (λ_{max}= 470 нм).

На поверхности отрицательно заряженных цитратных НЧ серебра при добавлении избытка катионного ПАВ образуются ионные ассоциаты аниона цитрата и катиона $ЦТМА^+$, возникает гидрофобный слой адмицелл, при этом НЧ перезаряжаются и стабилизируются. В гидрофобном слое адмицелл на поверхности серебряных НЧ происходит солюбилизация молекул пирена, их ассоциация с последующим образованием высокоэнергетических эксимеров. Появление новых полос в спектрах флуоресценции (λ_{max}= 405, 425 и 455 нм) обусловлено плазмонным усилением люминесценции ассоциатов пирена, расположенных вблизи поверхности НЧ серебра.

Установлено, что интенсивность флуоресценции высокоэнергетических эксимеров пирена зависит от содержания НЧ серебра в системе Pyr–ЦТМАБ–AgNPs в широком диапазоне концентраций (10^{-8}–10^{-6} М), что дает возможность проводить их определение люминесцентным методом.

Список литературы:

1. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95, №1. С. 113–117.

2. Романовская Г.И., Королева М.В. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95, №8. С. 1237–1240.

Сессия: 27-Ст/85 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 602 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Фотохимический одностадийный синтез анизотропных наночастиц серебра

Королева М.В., Романовская Г.И.

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

Наноструктуры на основе серебра, характеризующиеся наличием у них поверхностного плазмонного резонанса (ППР), представляют определенный интерес для различных приложений в аналитической химии. ППР серебряных наночастиц (НЧ) приводит к появлению в их оптических спектрах интенсивных полос поглощения, положение и форма которых зависят от размера, состава, морфологии НЧ, степени агрегирования, поляризуемости и диэлектрической проницаемости окружающей среды. Особо следует отметить широкое применение в последние годы анизотропных НЧ для анализа различных объектов.

Варьируя состав реакционной смеси, можно получать НЧ серебра с заданной морфологией. Обычно этого трудно добиться, используя только химический синтез. Решение данной проблемы возможно с помощью фотохимического синтеза при воздействии электромагнитного излучения определенной длины волны. Установлено, что облучение НЧ серебра светом с длиной волны несколько меньшей по сравнению с длиной волны максимума ППР индуцирует образование и рост НЧ определённой морфологии. Обычно фотохимическое получение анизотропных НЧ серебра проводят в две стадии: предварительно синтезируют зародыши НЧ, восстанавливая ионы серебра боргидридом натрия в присутствии стабилизатора, затем с помощью светодиодов облучают полученный золь светом определённой длины волны.

Для проведения фотохимического одностадийного синтеза НЧ серебра нами была использована ртутная лампа высокого давления (ДРК-120), что позволило в одну стадию проводить как фотохимическое восстановления ионов серебра, так и плазмон-индуцированное формирование НЧ. Излучение ртутной лампы в УФ-диапазоне необходимо для фотохимического восстановления ионов серебра и образования зародышей. В видимой и ближней УФ-области положение максимумов линейчатого спектра излучения ртутной лампы (365, 405, 436, 546, 578 нм) хорошо согласуется с характерными для анизотропных НЧ серебра (декаэдров, треугольных нанопризм) полосами ППР, поэтому облучение в данном диапазоне приводит к росту НЧ серебра определённой формы.

Ранее нами был разработан одностадийный фотохимический синтез анизотропных НЧ серебра – декаэдров. Обнаружено, что при проведении фотохимического восстановления ионов серебра (10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (10^{-3} М) дополнительное введение в систему в начале фотохимического синтеза пероксида водорода (10^{-4} - 10^{-3} М) сначала приводит к образованию НЧ декаэдрической формы (с максимумами полос ППР при 398 и 480 нм), а затем при дальнейшем облучении нефильтрованным светом ртутной лампы к последовательному превращению декаэдров в треугольные нанопризмы, характеризующиеся максимумами полос ППР при 450 и 640 нм. Можно предположить, что пероксид водорода влияет на все стадии образования треугольных нанопризм в предлагаемом нами фотохимическом синтезе: как во время формирования зародышей, так и в процессе травления или блокировки тех или иных граней декаэдрических НЧ.

Показана возможность использования ртутной лампы высокого давления (ДРК-120) для проведения фотохимического одностадийного синтеза анизотропных НЧ серебра (декаэдров и треугольных нанопризм).

Сессия: 27-Ст/86 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 260 / Стендовый

Анализ геологических и технических материалов методом АЭС-ИСП после сплавления с гидроксидом лития

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

[1]*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск*
[2]*ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск*
malaeva.tatyana@bk.ru

Для полного разложения геологических и технических материалов исследовали сплавление с гидроксидом лития. Этот реактив, благодаря его использованию в литиевых батареях и благодаря бурному росту производства этих батарей, стал доступным по цене. Также значительно выросло его качество.

Сплавление с гидроксидом лития проводили при температуре 670°С в серебряных тиглях. Такой вариант сплавления по сравнению с популярными вариантами сплавления с $LiBO_2$ или $Li_2B_4O_7$ в платиновых тиглях имеет следующие преимущества:

1. Стоимость тиглей значительно ниже.
2. Выщелачивание плава существенно легче, так как не нужно в раствор переводить большие количества малорастворимой борной кислоты.
3. Появляется возможность определения бора в геологических и технических материалах.

Серебряный тигель с полученным плавом помещали в полипропиленовую пробирку вместимостью 110 $см^3$ и добавляли 70 $см^3$ HCl, разбавленной 1:5 и 0,25 $см^3$ HF. Добавляемый объем разбавленной HCl позволял закрыть тигель сверху раствором. HF использовали, чтобы облегчить растворение кремния и получить стабильные во времени растворы образцов. Пробирку закрывали и помещали в систему HOTBOX 300 производства ООО «Сибирские Аналитические Системы» при температуре 100°С. В течение 20-30 минут происходит полный переход плава в раствор. Полученный раствор переносят в пластиковую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ или в другую полипропиленовую пробирку вместимостью 110 $см^3$, доводят до метки 100 $см^3$ водой и перемешивают.

Такая схема позволила полностью перевести в раствор ГСО горных пород, в том числе содержащих значительные содержания Cr, Sn, Zr.

Этот же способ растворения был использован нами для растворения ильменитовых и цирконовых концентратов, а также для растворения огнеупоров на основе оксида хрома. В случае ильменитовых концентратов и огнеупоров на основе оксида хрома сплавление проводили при температуре 820°С. В противном случае нет полного растворения оксида хрома, который присутствует в ильменитовых концентратах в значительных количествах - на уровне 2-7%.

Определение компонентов в полученных растворах выполняли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометрах iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo производства Thermo Fisher Scirntific (США) или с использованием градуировки по отношениям концентраций, или с внутренним стандартом – скандием.

Выполнен анализ геологических материалов, ильменитовых и цирконовых концентратов, а также огнеупоров на основе оксидов магния и хрома.

Сессия: 27-Ст/87 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 381 / Стендовый

Использование микроволновых систем MARS-5 и UltraWave для разложения геологических образцов с последующим МС-ИСП анализом.

Николаева И.В., Палесский С.В.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
inikol@igm.nsc.ru, stas@igm.nsc.ru

Применение для многоэлементного анализа геологических образцов метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) требует переведения всех определяемых элементов в раствор, что является достаточно сложной задачей на этапе пробоподготовки, особенно для пород, содержащих трудновскрываемые минералы. Микроволновое кислотное разложение за счет быстрого и равномерного нагрева реакционной смеси и автоматизации процесса позволяет значительно сократить время разложения, улучшить воспроизводимость, снизить пределы обнаружения за счет использования небольших количеств специально очищенных реактивов и проведения процедуры в одном сосуде (герметичном автоклаве). Появившиеся на рынке микроволновые системы реакторного типа (UltraWave) обеспечивают достижение более высокого давления в сосудах для разложения по сравнению с микроволновыми системами камерного типа (MARS-5). Несмотря на открывающиеся возможности разложения образцов при более высокой температуре и давлении, публикации по использованию таких систем именно для геологических образцов крайне немногочисленны и ограничены определением после разложения всего нескольких элементов, вероятно в связи с особенностями конструкции сосудов для разложения, которые не позволяют отгонять избыток HF, традиционно используемой для разложения силикатной матрицы.

В настоящей работе проведено сравнение эффективности двух микроволновых систем и их сочетания для кислотного разложения стандартных геологических образцов разного состава (основные, ультраосновные, осадочные породы, золы углей) с последующим МС-ИСП определением широкого набора элементов.

Измерения выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat, Германия) в ЦКП Института геологии и минералогии СО РАН. Для расчета концентраций определяемых элементов применяли внешнюю градуировку по многоэлементным растворам CMS-1, IV-ICPMS-71B, CMS-5 и IV-STOCK-10 фирмы Inorganic Ventures в сочетании с внутренним стандартом In.

Для оценки правильности МС-ИСП анализа после микроволнового разложения образцов полученные концентрации сравнивали с аттестованными значениями, либо с литературными данными при отсутствии данных аттестации.

Сессия: 27-Ст/88 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 448 / Стендовый

Разработка методики пробоподготовки образцов почв, загрязненных нефтепродуктами для ИК-спектрометрии

Шумаков Я.И., Мусина Н.С., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, yar1994@mail.ru

Организация мониторинга состояния почв в районах промышленных производств, нефтедобычи и нефтепереработки является актуальной задачей, особенно с учетом увеличения техногенного воздействия на окружающую среду в связи с утечками и авариями нефти и нефтепродуктов. Существующая методика определения концентрации содержания нефти и нефтепродуктов в почвах с применением ИК-спектроскопии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98) на стадии пробоподготовки применяет высушивание образца до сухого состояния, при этом теряется большая часть легких углеводородных компонентов, что не позволяет однозначно судить о качественном составе обнаруженных углеводородов.

В настоящей работе авторами изучены различные по составу и размеру сорбенты и варианты пробоподготовки, позволяющие на стадии высушивания улавливать легкие фракции нефти. Разработка методики пробоподготовки нефтезагрязненных почв проводилась на модельных образцах. Для экспериментов использовали строительный песок и дерново-подзолистую тяжелосуглинистую почву (ДПТС, ГСО 8702-2005, ВНИИА), в которые добавляли бензиновую и дизельную фракции от 1 до 20 % масс. По полученным результатам в качестве сорбентов для улавливания легких фракций нефти были выбраны оксид кремния (Диасорб-100-С18) и кальциевый цеолит (синтетический CaX(10X)). Определена их сорбционная емкость и возможность регенерации. Выявлены зависимости влияния размещения сорбента относительно нефтезагрязненных почв на улавливание им паров легких нефтяных фракций. Изучено влияние физических факторов (температура, давление, скорость насоса и т.п.) на процесс перехода легких нефтяных фракций из почвы в сорбент. А также показано влияние содержания влаги в нефтезагрязненной почве (от 10 до 80 % масс) на определение массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии.

Разработанная методика пробоподготовки нефтезагрязненных почв будет использована для создания нового метода количественного определения концентрации нефтепродуктов в загрязненных почвах, грунтах и донных отложений, а также для оценки загрязнений при проведении экологического контроля.

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

Сессия: 27-Ст/89 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 72 / Стендовый

ЯМР-оценка чистоты никотиноилхлорида

Ходак А.А., Урюпин А.Б., Перегудов А.С.

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

Применение ЯМР-спектроскопии в исследовании состава продукции на основе растения табака Nicotiana tabakum L.может быть расширено при необходимости быстрого контроля производственных процессов превращения окисленного производного никотина – никотиновой кислоты. Синзез ряда перспективных для фармакологии соединений часто проводят ацилированием хлорангидридом никотиновой кислоты. За рубежом он доступен коммерчески, как лабораторный реактив, который легко гидролизуется до гидрохлорида никотиновой кислоты. На практике обрабатывают никотиновую кислоту (или ее соль) хлорирующим агентом и продолжают цепочку реакций in situ, не проверяя чистоту промежуточного продукта. С целью снижения роли возможных побочных процессов нами осуществлялся контроль чистоты промежуточного хлорангидрида, полученного реакцией калиевой соли никотиновой кислоты с дешевым хлористым тионилом в бензоле. После упаривания с защитой от влаги аликвоту образца помещали в ампулу ЯМР-спектрометра и регистрировали спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C-{^{1}H} (прибор Bruker Avance^{TM} 500 МГц, растворитель – ацетонитрил-d3). Спектры ПМР (в м.д. от ТМС): 9.20 д H-2; 8.87 дд H-6; 8.41 ддд H-4; 7.58 ддд H-3. Спектры ЯМР^{13}C (в м.д. от ТМС): 124.58 C-5; 129.50 C-3; 139.13 C-4; 150.96 C-2; 155.01 C-6; 167.12 C(O)Cl. По ЯМР-спектральным данным чистота хлорангидрида никотиновой кислоты не менее 95%.

Сессия: 27-Ст/90 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 346 / Стендовый

Применение двумерной спектроскопии ЯМР для изучение химического состава полифенольных веществ мха *Polytrichum commune*

Фалёва А.В., Онучина А.А., Фалёв Д.И., Ульяновский Н.В.

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, a.bezumova@narfu.ru

В данной работе метод двумерной (2D) спектроскопии ЯМР, являющийся одной из важнейших платформ при исследовании метаболитов, был применен для изучения компонентного состава полифенольных соединений мха кукушкин лен (*Polytrichum commune*). Выбор объекта исследования обусловлен тем что мхи, являющиеся всемирно распространенными многолетними растениями, изучены не столь интенсивно. Известно, что их химический состав значительно отличается от химического состава высших растений и демонстрирует высокую антимикробную активность, в связи с чем является перспективным для поиска новых фармацевтически активных соединений. Выбор именно метода ЯМР связан с тем, что характеристика получаемых экстрактов в первую очередь основывается на определении доминирующих в них вторичных метаболитов, в том числе ранее неизвестных, что может быть успешно решено сочетанием метода 2D ЯМР с экспертными компьютерными системами.

В ходе работы был проведен анализ ряда экстрактов, выделенных в различных условиях: 1) жидкостная экстракция под давлением последовательно 50 и 100% метанолом после предварительной обработки гексаном; 2) жидкостная экстракция под давлением 95% ацетоном после предварительной обработки гексаном; 3) экстракции ацетоном в аппарате Сокслета после предварительной обработки гексаном и горячей водой; 4) ультразвуковая экстракция 50% этанолом; и 5) ультразвуковая экстракция смесью дихлорметан/метанол (1:1). Экстракты № 4 и 5 с целью извлечения фенольных соединений подвергались фракционированию органическими растворителями различной полярности.

Комбинация методов ^{1}H-^{13}C HSQC-HMBC в совокупности с экспертной системой анализа и моделирования ЯМР-спектров (*ACD/Structure Elucidator*) позволила не только установить различия в компонентном составе исследуемых экстрактов, а также впервые идентифицировать в составе основных полифенольных веществ мха *Polytrichum commune* структуру 3-гидроксифлоретина (Рисунок 1), что в дальнейшем было подтверждено методом масс-спектрометрий высокого разрешения.

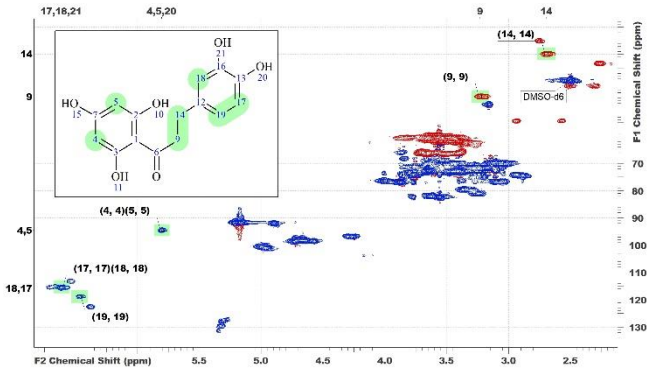


Рисунок 1. ^{1}H-^{13}C HSQC ЯМР спектр исследуемого экстракта. Отмечены кросс-пики, относящиеся к структуре 3-гидроксифлоретина, представитель класса дигидрохалконов

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009)

Сессия: 27-Ст/91 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 632 / Стендовый

Определение метаболического профиля тихоокеанских лососей и рыб семейства тресковых методом спектроскопии ЯМР ^{1}H

Козин А.В, Абрамова Л.С.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», Москва, kozin82a@gmail.com

Достоверная информация о видовом составе и происхождении рыбы является важным условием обеспечения надлежащего контроля качества и оценки продукции заявленным потребительским свойствам. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет получить метаболический профиль рыбного сырья, идентифицировать и количественно определить широкий спектр низкомолекулярных эндогенных метаболитов для характеристики особенностей данного сырья.

Целью работы являлось проведение сравнительного анализа метаболического профиля тихоокеанских лососей и рыб семейства тресковых для оценки их биологической ценности, функциональных особенностей и видовой принадлежности.

В качестве объектов исследования использовали образцы тихоокеанских лососей горбуша *(Oncorhynchus gorbuscha)*, нерка *(Oncorhynchus nerka)*, (кета (*Oncorhynchus keta*), кижуч (*Oncorhynchus kisutch))*и рыб семейства тресковых (треска (*Gadus morhua*), пикша (*Melanogrammus aeglefinus)*, *минтай (Theragra chalcogramma*,. Водорастворимые полярные метаболиты экстрагировали 7,5% раствором трихлоруксусной кислоты, доводили значение pH до 7,8 раствором 9М КОН. Спектры ЯМР регистрировали в ФГБУН ИБХ РАН им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова на приборе Bruker Avance III 800 с рабочей частотой по протонам 800 МГц с внутренним стандартом ТСП (3-триметилсилил[2,2,3,3-2H4]пропионат натрия). Обработку спектров проводили в программе TopSpin 3.5 pl7 и Chenomx NMR suite 9.02.

В качестве основных метаболитов при обработке ЯМР-спектров выбраны имидазольные дипептиды, нуклеотиды и нуклеозидные производные, свободные аминокислоты, а также продукты трансформации, связанные с процессами хранения сырья. Наибольшее содержание триметиламин-N-оксида в метаболическом профиле образцов рыбного сырья, который, как известно, характеризует подвижность рыб и среду их обитания отмечается у рыб семейства тресковых (136-389 мг/100 г), а в лососевых присутствует в меньших концентрациях (16-69 мг/100 г). Для оценки биологической ценности рыбного сырья определенный интерес представляет содержание таурина, как фактора роста, нейромедиатора, осморегулятора. В исследованных образцах из всех свободных аминокислот содержание таурина доминирует и составляет в минтае в среднем 63 мг/100 г, тогда как в кете – 46 мг/100 г. Содержание ансерина в тресковых видах рыб значительно меньше, чем в лососевых и составляет, мг/100 г, в минтае – 62, треске – 52, кете – 376, горбуше – 438. Установленные интервалы содержания ансерина для лососевых и тресковых рыб позволяют выявить их видовую принадлежность. Более насыщенный вкус лососевых рыб, по сравнению с тресковыми, определяется более высоким содержанием в них глутаминовой кислоты, которая является одной из составляющих вкусовых ощущений (умами). Сравнительный анализ метаболического профиля лососевых и тресковых рыб, полученных на основе ^{1}H-ЯМР спектров, позволил охарактеризовать биологическую ценность рыб по содержанию таурина и ансерина, установить интервалы содержания триметиламин-N-оксида, глутаминовой кислоты и ансерина в качестве маркеров межвидовой принадлежности.

Сессия: 27-Ст/92 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 158 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Спектрофотометрическое определение мкг-количеств одноосновных и двухосновных органических кислот в водных растворах

Каранди И.В., Буяновская А.Г.

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

Органические кислоты широко распространены в природе как основные структурные составляющие жиров и фосфолипидов. Известно, что природные свободные органические кислоты в значительных количествах находятся в молоке и молочных продуктах, вине, фруктовых и овощных соках, плазме крови, отходах и побочных продуктах пищевой промышленности, сточных водах, нефти и нефтепродуктах.

Нами исследована возможность спектрофотометрического определения мкг-количеств одноосновных и двухосновных органических кислот в водных растворах на основе реакции выделения иода при взаимодействии иодида и иодата калия в кислой среде.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

По количеству выделившегося иода можно судить о содержании органических кислот в водном растворе. В качестве реагента для фотометрического определения иода был выбран п-фенилендиамин, который в присутствии иода окисляется с образованием хиноидного соединения, давая малиновую окраску.

Закон Бера выполняется в интервале концентраций иода от 10 мкг до 70 мкг в 25 мл раствора. Окраска устойчива в течение 1-1,5 часа. Предложенная методика позволяет определять 5-10 мкг органической кислоты в 25мл раствора.

Иодометрическое определение органических кислот

Образец	Введено, мкг	Найдено, мкг
HOOC–COOH	15,0	16,5±0,23
HOOC–$(CH_2)_2$–COOH	30,0	29,0±0,31
HOOC–$(CH_2)_7$–COOH	25,2	25,5±0,34
HOOC–[CH(OH)]$_2$–COOH	32,6	34,0±0,11
CF_2Br–COOH	16,8	17,5±0,18

Сессия: 27-Ст/93 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 157 / Стендовый

Определение примеси токсичного мономера ДАДМАХ в полимере

Каранди И.В., Буяновская А.Г.

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

Предложена методика определения токсичного мономера диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N^+{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$
$$Cl^-$$

в техническом продукте, представляющем собой раствор ДАДМАХ в поли-ДАДМАХ.

Реагенты на основе поли-ДАДМАХ применяются для очистки питьевой воды от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ в системе водоподготовки. При его применении одновременно снижаются цветность, запах, привкусы и микробная загрязнённость воды. Максимально допустимая доза ДАДМАХ, вводимая в воду, 19 мг/л. Мономер ДАДМАХ является соединением с умеренно выраженной токсичностью, поэтому разработка метода контроля за его содержанием в полиэлектролите ДАДМАХ является актуальной задачей. В соответствии с гигиеническими и технологическими требованиями к составу и условиям применения технологического продукта его ПДК в питьевой воде должно быть не более 0,1 мг/л, а содержание мономера ДАДМАХ в товарном продукте не более 5 г/кг. В настоящее время отсутствуют доступные аналитические методы, позволяющие достоверно определить содержание полимеров и мономеров на уровнях, реально присутствующих в воде после применения синтетических полиэлектролитов в оптимальных дозах.

Нами разработана методика определения мономера ДАДМАХ при содержании его в полимере ДАДМАХ на уровне 0,3 - 0,5%. Методика основана на бромировании образца в уксуснокислой среде избытком бромид-броматной смеси с последующим иодометрическим определением избытка выделившегося брома. Образующийся в результате свободно-радикальной полимеризации поли-ДАДМАХ может содержать до 3% нециклических звеньев с двойной связью в боковой цепи, которая также может реагировать с бромом. Для того, чтобы учесть количество реагента, затраченное на взаимодействие с двойными связями в боковых цепях полимера, одновременно проводили бромирование образца, предварительно обработанного органическим растворителем (ацетонитрил). При этом нерастворённый полимер оставался в осадке, а мономер переходил в растворитель. Раствор сливали с осадка, после чего осадок растворяли в 30 мл концентрированной CH_3COOH, добавляли 5мл 0,1N бромид-броматной смеси, выдерживали 30 мин, прибавляли 5мл 10% KI и титровали выделившийся иод 0,1N раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания раствора.

Содержание примеси мономера, определённое по разности результатов анализа необработанного образца и образца, обработанного растворителем, составляло 0,3-0,5%.

Сессия: 27-Ст/94 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 185 / Стендовый

Иодометрическое определение глюкозы методом твердофазной спектрофотометрии с использованием полиметакрилатной матрицы

Баженова О.А., Бояринцева А.Д., Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, BAZHENOVA2108@mail.ru

Определение содержания глюкозы является одним из самых востребованных видов анализа, поскольку глюкоза является одним из важнейших показателей состояния здоровья человека.

Нами предложена твердофазно-спектрофотометрическая методика определения концентрации глюкозы в биологических жидкостях. В основе методики лежат реакции окисления глюкозы с образованием глюконовой кислоты и пероксида водорода при каталитическом действии фермента глюкозооксидазы (реакция (1)) и реакции взаимодействия пероксида водорода и иодида с формированием иода (реакция (2)) с его последующей твердофазной экстракцией ПММ.

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O \xrightarrow{\text{год}} C_6H_{12}O_7 + H_2O_2 \ (1)$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2 \ (2)$$

Полиметакрилатная матрица представляет собой оптически прозрачные тонкие пластины толщиной 0,5-0,6 мм, полученные радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров с добавлением полиэтиленгликоля для улучшения экстракционных характеристик. В работе были использованы образцы размером 4×4 мм.

Определение глюкозы с использованием ПММ проводили в два этапа. На первом этапе к анализируемой пробе (V=10–50 мкл) добавляли глюкозооксидазу ($C_{ГОД}$ =3,8 мг/мл, pH 7, V=50 мкл), образец нагревали 10 минут при температуре 37 ºС. На втором этапе в растворы добавляли HCl (C_{HCl}=0,1 моль/л, V=20 мкл) и раствор KI (C_{KI}=0,5 %, V=60 мкл), затем доводили объем раствора до 500 мкл дистиллированной водой, опускали образцы ПММ и перемешивали 5-15 минут. Далее пластины ПММ вынимали из растворов и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Образцы ПММ окрашивались в бледно-желтый цвет, интенсивность которого зависела от концентрации глюкозы в анализируемом растворе. Как видно из рисунка, спектры поглощения ПММ после экстракции иода имеют два максимума поглощения при 290 и 365 нм, соответствующие трииодид-иону.

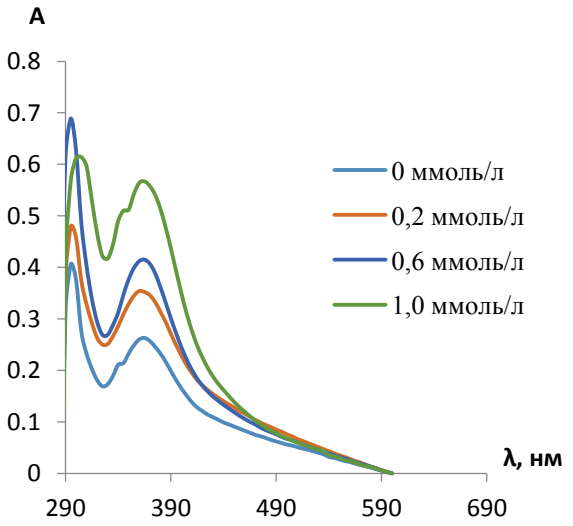


Рис. Спектры поглощения иода в ПММ после ее контакта с раствором, содержащим глюкозу различной концентрации

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00590).

Сессия: 27-Ст/95 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 356 / Стендовый

Спектрофотометрическое определение критической концентрации мицеллообразования полиоксиэтилированных алкилфенолов

Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А

ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, г. Саратов, shestopalovanb@yandex.ru

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) является важной характеристикой поверхностно-активных веществ (ПАВ). Способность ПАВ к образованию мицелл широко применяется в аналитической химии. Мицеллярные системы на основе полиоксиэтилированных алкилфенолов нашли практическое применение в молекулярной и атомной спектроскопии, электрохимических методах анализа, титриметрии, различных вариантах хроматографии, в экстракции и других методах разделения, концентрирования и определения неорганических и органических веществ, а также в пробоподготовке. В связи с этим, важное значение приобретает информация о состоянии ПАВ в растворе, т.к. в области ККМ резко изменяются физико-химические свойства растворов коллоидных ПАВ.

Определение ККМ основано на изучении зависимости какого-либо физического свойства системы (оптическая плотность, поверхностное натяжение, удельная или эквивалентная электропроводность и т.д.) от концентрации ПАВ и регистрации точки перегиба на кривой «физико-химическое свойство – концентрация ПАВ». Анализ литературных данных показал, что несмотря на то, что измерение электропроводности и поверхностного натяжения являются наиболее распространенными методами, они имеют ряд существенных ограничений: продолжительны по времени, применяются только для измерения высоких значений ККМ ионогенных ПАВ. Спектроскопические методы обладают более широкими возможностями. Следует отметить, что в некоторых случаях ККМ, определенные различными методами, не совпадают.

Целью работы явилась оценка возможности применения прямой и производной спектрофотометрии для определения ККМ двух наиболее часто применяемых в анализе оксиэтилированных алкилфенолов Тритона Х-100 и Тритона Х-114. Электронные спектры поглощения растворов ПАВ (0,02 – 0,8 мМ) регистрировали с шагом от 0,1 нм до 1 нм на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (Япония) в диапазоне 200 – 400 нм; производные спектров поглощения получали при помощи программного обеспечения UVProbe-2.31.

Установлено изменение спектральных характеристик полос поглощения растворов при увеличении концентрации ПАВ. На форму спектра и положение максимума поглощения оказывают влияние параметры регистрации и дифференцирования спектров. С помощью производных спектров поглощения первого и второго порядка определены диапазоны концентраций, при которых формы спектров не изменяются и при которых наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения ($\Delta\lambda$=2 нм), сопровождающийся изменением формы спектров.

На основании проведенных исследований предложен способ определения ККМ полиоксиэтилированных алкилфенолов в водных растворах по излому концентрационной зависимости положения максимума поглощения. Определено значение ККМ для растворов Тритона Х-114 – 0,2 мМ, Тритона Х-100 – 0,24 мМ.

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

Сессия: 27-Ст/96 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 547 / Стендовый

Определение титана в угольной золе

Халитова А.И., Валиева Р.М., Баранова О.В., Архипова Н.Н.

Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан, khalfiya2212@inbox.ru

Среди проблем, характерных для развития как казахстанской, так и мировой теплоэнергетики, весьма существенными являются проблемы, связанные с выбросами ТЭЦ (газовые выбросы, жидкие стоки, золы и шлаки).

Вследствие этого, серьезной проблемой является складирование золы вблизи ТЭЦ, оказывающее значительное негативное воздействие на состояние всех элементов окружающей природной среды.

В качестве твердого топлива на ТЭЦ больше всего используется Экибастузский уголь, характеризующийся высокой зольностью (30-40%). Поэтому в настоящее время на территории Казахстана в районе действующих ТЭЦ скопилось огромное количество золы и шлаков. Они занимают огромные площади и негативно действуют на окружающую среду. В настоящее время в нашей стране и за рубежом проводится большая работа по изучению возможности комплексного использования зол в различных отраслях промышленности.

Зола - богатое оксидами алюминия и кремния сырье, которое содержит также ряд элементов периодической системы в виде микродобавок. Доля титана в ней составляет примерно сотые доли процента.

В соответствии с литературными данными зола Экибастузских углей представляет собой сырье, богатое оксидами алюминия, железа, кальция, марганца. Другие элементы периодической таблицы, в частности титан, присутствуют в меньших количествах. Таким образом, определение указанных элементов в золе является весьма актуальным и важным.

Как известно, для определения титана широко используются фотометрические методы. Известен экстракционно-фотометрический метод с применением ацетилацетона (HAA), который является хорошим экстракционным агентом. Его используют для экстракционного выделения элементов и последующего их определения в экстрактах спектрофотометрическим методом. Но экстракционный метод трудоемкий, длительный и предполагает использование токсичных растворителей. Следовательно, разработка безэкстракционного спектрофотометрического метода определения титана в угольной золе является актуальной задачей. В этом случае необходимо использование водно-органических сред.

С этой целью было изучено взаимодействие титана (III, IV) с HAA в различных водно-органических средах. Было обнаружено, что титан (IV) реагирует с ацетилацетоном с образованием желтого комплексного соединения в водно-этанольном растворе. Образование комплекса Ti (IV) с HAA в среде вода – этанол было подтверждено характером электронных спектров поглощения с максимумом при $\lambda = 360$ нм.

Были выбраны оптимальные условия образования комплекса и разработана методика определения титана ацетилацетоном. Установлено, что железо (III) мешает определению титана, так как образует с HAA комплекс красного цвета. Для устранения мешающего влияния железа (III) использовали метод двухволновой дифференциальной спектрофотометрии. Найдено, что содержание титана в угольной золе составляет (0,066±0,007)%.

Сессия: 27-Ст/97 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 135 / Стендовый

Некоторые приемы тест-методов анализа в химмотологии

Островская В.М., Прокопенко О.А., Сергеев С.М., Маньшев Д.А., Маркин В.А., Середа В.В.

ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации", г. Москва, procopenco@mail.ru

Производство и применение компонентов жидкого ракетного топлива (КЖРТ) и горюче-смазочных материалов (ГСМ) сопровождается экологическим контролем безопасности рабочих зон, технологических объектов и окружающей среды. Наряду с физико-химическими методами определения топлив, их компонентов и продуктов разложения оперативная внелабораторная индикация – одно из условий безопасной эксплуатации. Цель настоящей работы – создание тест-систем новых аналитических форматов для чувствительных, селективных и простых тест-методов определения топлив в окружающей среде.

Для определения в водной среде гидразина, диметилгидразина, пероксида, нитрита, нитрата, ионов алюминия и железа (II) и (III) использованы индикаторные полосы (ИП) и индикаторные трубки (ИТ), содержащие невымываемые аналитические индикаторы, закрепленные на твердофазных матрицах методами ковалентной, смешанной (ковалентной и сорбционной) иммобилизацией, а также сорбцией и синтезом в порах и слоях твердофазных модифицированных матриц.

Для определения гидразина, диметилгидразина, аммиака, пероксида, окислов азота в воздухе с помощью ИТ вместо классического линейно-колориметрического метода по 2М-графику предложен трехмерный колористический метод определения этих компонентов с миниаспиратором по трехмерному (3М) градуировочному графику зависимости концентрации от длины окрашенной зоны индикаторной трубки и от времени прокачки через нее анализируемого воздуха, что дало возможность расширить интервал измеряемых концентраций аналита и не разбивать его на несколько подинтервалов. Область плато в 2М-графиках нарушает их линейность, а плато в 3М-графиках позволяет раскрыть или обойти эту область при альтернативном времени прокачки воздуха, что обеспечивает оперативность, быстроту и простоту метода анализа, а также исключает подбор ИТ с заданным временем анализа и числом качков пробного эксперимента.

Селективное определение отдельного углеводородного компонента из группы изомеров или близких аналогов в углеводородном топливе возможно через координацию с ионом металла. Например, для 6-ти изомеров ксилидина создана ИП, в молекулу индикатора которой встроен полидентатный фрагмент краун-эфира. При тест-реакции такого индикатора со всеми изомерами образовывались продукты оранжевых оттенков, а в присутствии кобальта (II) образовывался синий хелат кобальта только с 2,4-ксилидином.

Суммарное групповое определение углеводородных топлив в воздухе, воде, почве, на твердофазной поверхности трудно проводить обычными химическими реакциями. Предложен способ создания тест-средств, включающий закрепление дисперсного жирорастворимого красителя, например, судана IV, в порах и слоях твердофазных матриц. По мере сорбции топлива на такое тест-средство краситель растворяется и окрашивает это тест-средство, примененное для обнаружения утечки ГСМ на твердофазной поверхности и в почве.

Таким образом, предложены новые типы тест-средств и приемы тест-методов, которые могут быть успешно использованы для экологического анализа при эксплуатации КЖРТ и ГСМ на объектах.

Сессия: 27-Ст/98 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 12 / Стендовый

Спектрометрическое определение суммарного содержания однотипных аналитов с помощью многомерных градуировок разного типа

Власова И.В., Вершинин В.И.

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

Для определения суммарного содержания (c_Σ) однотипных аналитов применяют малоселективные методы, в которых измеряются обобщенные сигналы углеводородов, фенолов и других групп аналитов. Простота оборудования, прецизионность измерений, возможность автоматизированной регистрации сигналов на разных длинах волн (λ_j) и легкость последующей обработки данных (Excel и др.) делают спектрометрию удобным инструментом группового анализа. Применение многоволновой спектрометрии и многомерных градуировок позволяет определять суммарные содержания однотипных аналитов точнее, чем с помощью традиционных интегральных показателей. В докладе будут сопоставлены возможности прямых и обращенных многомерных линейных градуировок при проведении группового анализа спектрометрическим методом.

Прямые градуировки вида $(A_\Sigma)_j = \Sigma k_{ij}c_i$ связывают обобщенные сигналы смеси при разных λ_j с концентрациями отдельных компонентов (c_i) и их коэффициентами поглощения k_{ij}. Значения c_i удобно находить методом множественной линейной регрессии (МЛР). Суммирование найденных c_i дает искомое значение c_Σ.

Обращенные градуировки вида $c_\Sigma = \Sigma b_j(A_\Sigma)_j$ связывают суммарное содержание однотипных аналитов с обобщенными сигналами, измеренными при разных λ_j. Регрессионные коэффициенты b_j заранее находят с помощью набора модельных смесей с известными значениями c_Σ (обучающая выборка). Для этого можно решить методом МНК переопределенную систему линейных уравнений, возможны и другие алгоритмы.

В ходе эксперимента мы определяли сумму аренов по их аддитивному светопоглощению в УФ-области [1,2]. Сумму ионов металлов определяли в виде комплексов с ПАР по их неаддитивному светопоглощению в видимой области [3]. При использовании прямых градуировок анализ модельных смесей, содержащих до 6 аренов в н-гексане (c_Σ порядка 0,5 мг/мл), дает погрешности, не превышающие 5 % отн. (при 11 аналитических длинах волн). Введение “лишних” эталонов при построении модели не приводит к росту погрешностей. Примерно такую же точность группового анализа получали, используя обращенные градуировки, но в этом случае измерения можно проводить при меньшем числе длин волн. Разработанную методику применили для экстракционно-спектрометрического определения суммы аренов в сточных водах. Несмотря на потери аренов в ходе их экстрагирования и сорбционной очистки экстракта, погрешности анализа не превышали 20 % отн.

Мы считаем, что прямые градуировки желательно применять для анализа объектов, в которых число однотипных аналитов невелико, а их перечень известен. В других случаях лучше применять обращенные градуировки, так как анализ потребует меньших затрат труда и времени. Обращенные градуировки можно применять и при неаддитивном светопоглощении компонентов пробы. Так, при определении суммы металлов в присутствии ПАР погрешности определения c_Σ в модельных смесях не превышали 2,5 % отн., хотя отклонения от аддитивности сигналов доходили до 30 %.

Список литературы

1. Антонова Т.В., Власова И.В., Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2021. Т.76, № 7. С. 603.
2. Власова И.В., Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2022. Т.77, № 1. С. 20.
3. Власова И.В., Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2022. Т.77, № 10 (в печати).

Сессия: 27-Ст/99 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 164 / Стендовый

Биоиндикация - ГХ/МС диоксинового загрязнения во Вьетнаме

Кудрявцева А.Д., Шелепчиков А.А., Румак В.С., Бродский Е.С.

Институт проблем экологии и эволюции РАН, Москва,
a.kudryavtseva@sevin.ru

Биоиндикация и биомониторинг диоксинового загрязнения позволяет оценивать как степень экспозиции и трансформацию самих организмов, так и качество окружающей среды. Для характеристики воздействия на человека наиболее удобны и информативны его биопробы (кровь, адипозная ткань, грудное молоко, плацента), но ввиду трудности получения таких проб часто используют более доступные, в частности, яйца кур, содержащихся на свободном выгуле. ГХ/МС анализ этих проб позволяет определить не только присутствие и содержание ПХДД/Ф, но и оценить соотношения разных конгенеров (профили), дающие представление об источниках загрязнения.

Нами рассмотрено диоксиновое загрязнение грудного молока, плаценты и яиц кур на свободном выгуле в соседних провинциях Куангчи и Куангбинь (Вьетнам), находящихся соответственно к югу и к северу от демаркационной линии: территория провинции Куангчи подвергалась распылению Оранжевого Агента во время войны во Вьетнаме, провинция Куангбинь – нет. в пробах. Профили конгенеров семнадцати 2,3,7,8-замещенных ПХДД/Ф, нормированные к суммарному содержанию ПХДД/Ф и трансформированные преобразованием log-ratio, анализировали методом главных компонент. Наблюдается четкое разделение точек, соответствующих биопробам человека из разных провинций, по первой ГК, наиболее выраженное в случае грудного молока (рис. 1), что свидетельствует о различиях в характере загрязнения ПХДД/Ф между ними. Точки, соответствующие куриным яйцам, за исключением одной пробы из провинции Куангчи (точка 2), также образуют две группы, разделенные по второй ГК. Яйца кур на свободном выгуле могут являться адекватной альтернативой биопробам человека, отражающей особенности профилей ПХДД/Ф.

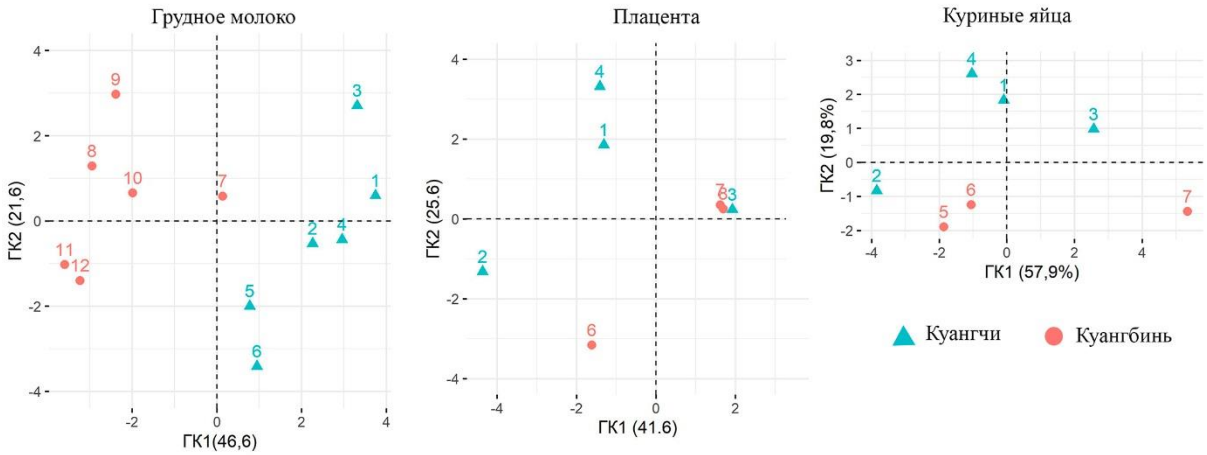


Рис. 1. Плоскость двух первых главных компонент для профилей ПХДД/Ф в грудном молоке, плаценте и куриных яйцах из провинций Куагчи и Куангбинь во Вьетнаме.

Сессия: 27-Ст/100 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 301 / Стендовый

Идентификация и аутентификация продуктов питания животного и растительного происхождения методами цифровой цветометрии и хемометрического анализа

Амелин В.Г.[1,2], Шаока З.А.Ч.[1], Большаков Д.С.[3]

[1]*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, amelinvg@mail.ru*
[2]*Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва*
[3]*Центр гигиены и эпидемиологии во Владимирской области, Владимир*

Актуальность разработки новых подходов для установления подлинности и проведения аутентификации пищевых продуктов обусловлена многообразием подделок и фальсификатов на рынке, которые наносят существенный экономический урон странам-производителям оригинальной продукции. Предложенные в настоящее время стандартизованные методики крайне немногочисленны, достаточно трудоемки, требуют привлечения дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала.

Представлен подход для идентификации и аутентификации продуктов питания животного и растительного происхождения (на примере сухого цельного молока, сливочного и растительного масла) с использованием портативного цветорегистрирующего устройства (смартфона) и хемометрического анализа. Идентификация по региону происхождения и видовой принадлежности, а также аутентификация (подлинность и фальсификация) осуществлены по собственной окраске пищевой продукции (растительное масло) и флуоресценции при облучении образцов монохроматическим ультрафиолетовым светом.

В качестве цветорегистрирующего устройства при регистрации цветометрических параметров в системе RGB использовали смартфоны «iPhone X» и «iPhone XIII» (Apple, США), оснащенные специализированным программным обеспечением «RGBer». Возбуждение флуоресценции проводили посредством источника монохроматического излучения с длиной волны 365 нм, в качестве которого применяли осветитель люминесцентный диагностический «Лампа Вуда ОЛДД-01» (Россия).

Разработано простое и доступное тест-устройство для регистрации цветометрических параметров окраски и флуоресценции анализируемой продукции и способ измерения цветометрических параметров с помощью смартфона и специализированного программного обеспечения. Обработка массива данных (по трём переменным R, G и B) проведена методом главных компонент и иерархического кластерного анализа с использованием программного обеспечения «XLSTAT».

Применение хемометрического анализа позволило:

– установить подлинность растительных масел, провести идентификацию их по региону происхождения, а также выявить факты фальсификации путем разбавления дорогих масел более дешевыми;

– провести идентификацию и аутентификацию сливочного масла по видовой принадлежности (источнику сырьевой базы), содержанию массовой доли жира при цветометрической оценке собственной флуоресценции;

– выполнить графическую дифференциацию сливочного масла по данным жирно-кислотного состава с использованием метода главных компонент и иерархического кластерного анализа;

– разработать способ идентификации (в том числе оценки содержания растительных ингредиентов) и аутентификации сухого цельного коровьего молока.

Сессия: 27-Ст/101 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 303 / Стендовый

Контроль качества лекарственных препаратов с использованием смартфона и хемометрического анализа

Амелин В.Г.[1,2], Шаока З.А.Ч.[1], Большаков Д.С.[3]

[1]Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, amelinvg@mail.ru
[2]Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва
[3]Центр гигиены и эпидемиологии во Владимирской области, Владимир

Фармацевтическая отрасль предъявляет жесткие требования к качеству производимой продукции. Официально признанные методики регламентируют необходимость идентификации действующего вещества лекарственных препаратов (ЛП), оценки его количественного содержания и содержания родственных примесей. Однако, для выполнения подобных исследований необходимо внушительное приборное обеспечение, позволяющее реализовывать значительный спектр методик.

Актуальным и перспективным направлением последних лет является развитие методологии экспресс-анализа, которая позволяет существенно повысить мобильность, уменьшить себестоимость и автоматизировать процесс обработки первичных данных.

Предложен комплексный подход для оценки качества ЛП на основе нестероидных противовоспалительных нестероидных средств (НПВС), антибактериальных веществ пенициллинового (ПЦ), хинолонового (ХН) и тетрациклинового (ТЦ) ряда с использованием смартфона, цифровой цветометрии и хемометрического анализа.

В качестве цветорегистрирующего устройства для измерения оптических и цветометрических характеристик подготовленных экстрактов и тест-устройств использовали смартфон «iPhone X» (Apple, США) с установленным программным обеспечением «RGBer». Возбуждение флуоресценции проводили с помощью источника монохроматического излучения с длиной волны 365 нм осветителя люминесцентного диагностического «Лампа Вуда ОЛДД-01» (Россия). Обработку массива данных проводили методами главных компонент, иерархического кластерного анализа и метода k-средних с использованием программного обеспечения «XLSTAT».

Изучена собственная флуоресценция ТЦ и ХН, сенсибилизированная ТЦ, ХН и НПВС флуоресценция европия (и тербия) на целлюлозной бумаге и тонком слое силикагеля. Представлено тест-устройство для идентификации и определения концентрации ТЦ и ХН, состоящее из четырех индикаторных зон. Для расчета аналитического сигнала (A_r) по базисным компонентам цвета выбрана аддитивная цветовая модель RGB. Диапазон определяемых содержаний ТЦ, НПВС и ХН составил соотвественно 8–500 мкг/мл, 3–500 мкг/мл и 0,5–250 мкг/мл. Апробация рассмотренного в работе подхода проведена на готовых лекарственных препаратах коммерческого производства

Разработан быстрый и простой способ определения ПЦ и ЛП, основанный на дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции ассоциатов ПЦ с метиленовым синим и измерении цветометрических характеристик экстрактов с помощью смартфона и специализированного программного обеспечения. Пределы обнаружения и определения составили 0,2 и 0,6–0,8 мкг/мл соответственно. Проведена идентификация и определение концентрации ПЦ в таблетированных формах с использованием хемометрического анализа.

Данный подход отличает экспрессность, простота аппаратурного оформления, доступность используемых материалов и средств обработки данных. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09.

Сессия: 27-Ст/102 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 394 / Стендовый

Применение метода ^{1}H-^{13}C HSQCcos для идентификации структурных фрагментов лигнина

Гришанович И.А., Фалёва А.В.

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, grilandr@gmail.com

ЯМР-спектроскопия является одним из перспективных методов для анализа компонентного состава сложных органических соединений таких как лигнин. Многие из фрагментов лигнина имеют схожие структуры, что в свою очередь приводит к перекрытию сигналов на спектре и усложняет их идентификацию. Метод HSQCcos [1] позволяет получить больше спектральной информации, чем обычный анализ HSQC спектра, что в свою очередь облегчает идентификацию неизвестных фрагментов. Рассматриваемый метод соотносит данные полученные из определённого количества спектров, преобразуя спектры в вектор-строки из точек данных. Для выбранного кросс-пика на спектре, при определённом коэффициенте корреляции, определяются кросс-пики, имеющие наиболее сильную корреляцию по отношению к выбранной точке, которые после отображаются в виде ЯМР-спектра. Как правило, наиболее сильная корреляция наблюдается между кросс-пиками одного соединения.

Целью данной работы является адаптация метода HSQCcos для идентификации фрагментов лигнина. Адаптация метода HSQCcos осуществлялась путем анализа корреляций для известных фрагментов лигнина. В результате чего, были обнаружены корреляции кросс-пиков для 28 фрагментов, корреляционные спектры которых были получены на основании статистического анализа HSQC спектров 30 препаратов диоксанлигнина, выделенных из древесины хвойных и лиственных пород, стеблей травянистых растений, а также скорлупы орехов.

Корреляционные спектры, рассчитанные при значении коэффициента корреляции 0,80 и выше, в основном содержат требуемое количество кросс-пиков, относящихся к целевым фрагментам структуры. Это позволяет опираться на данный метод при определении корреляций для неизвестных структур. В большинстве случаев можно получить правильное количество кросс-пиков необходимых для идентификации фрагмента. Так с помощью спектра HSQCcos проведена идентификация фрагмента эпи-сирингарезинола.

Показано, что корреляционные спектры также могут содержать кросс-пики, относящиеся к изомерным структурам и фрагментам, имеющим тесную положительную ковариацию с анализируемой структурой, как это обнаружено между кросс-пиками 3,4-дивинилилтетрагидрофурана и метилзамещённого фенилкумарана. Это дает основания полагать, что существует связь между изменением количества этих компонентов. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Возможность получения HSQC спектров для отдельных фрагментов путем статистической обработки имеет ценное практической значения. В дальнейшем из них можно будет построить базу данных модельных спектров кажущихся чистыми соединений или смесей изомерных структур и использовать для быстрого и точного автоматического анализа сложных спектров лигнина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009)

Список литературы:

Öman, T., Tessem, M.-B., Bathen, T.F., et al. Identification of metabolites from 2D ^{1}H-^{13}C HSQC NMR using peak correlation plots (2014) BMC Bioinformatics, 15, art.no. 413.

Сессия: 27-Ст/103 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 543 / Стендовый

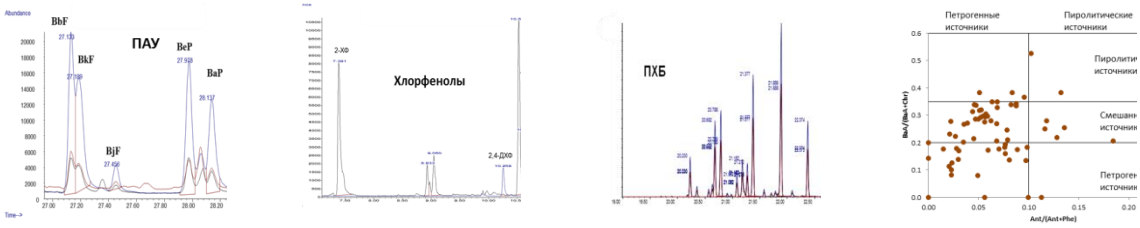
Химическая дактилоскопия загрязнения территорий промышленных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда

Морозов С.В., Черняк Е.И., Ткачева Н.И., Пчельникова Т.Г., Лопатков А.Ю.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, moroz@nioch.nsc.ru

Методом ГХ/МС проведено дактилоскопическое исследование территорий промышленных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда особо опасными экотоксикантами (ПХБ, ПАУ, хлорфенолы) в Иркутской области (гг. Усолье-Сибирское, Байкальск), Новосибирской области (г. Искитим, Горловское антрацитовое месторождение, малые реки и атмосферный воздух г. Новосибирска) и Красноярском крае (г. Норильск).

Для химической дактилоскопии использовались следующие инструменты: многовекторное хроматографическое профилирование (снятие ”отпечатков пальцев”), диагностические соотношения характерных соединений, маркеры происхождения, реликтовые биомаркеры и методы статистического анализа.



Охарактеризованы и дифференцированы источники загрязнения антропогенного (пирогенного, петрогенного), синтетического и природного происхождения.

Предложенный подход позволяет идентифицировать вещества, объекты, процессы, источники загрязнения, маркеры объектов, процессов и происхождения загрязняющих веществ на территориях, подвергшихся техногенным воздействиям.

Разработанный алгоритм эффективно использован для решения фундаментальных и прикладных задач экологической химии, геохимии, охраны окружающей среды, экологической экспертизы источников загрязнения и разработки природоохранных технологий.

Анализ полученных данных позволяет выявлять критические экологические факторы и может служить основой для оценки и управления экологическими рисками для экосистем и населения, а также формирования стратегических направлений природоохранной деятельности.

При поддержке Минобрнауки (ГЗ АААА-А21-121011490018-2), Российского научного фонда (грант 18-19-00165) и Президиума СО РАН.

Сессия: 27-Ст/105 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 436 / Стендовый

Разработка бескалибровочного устройства на основе оптических сенсоров для *in situ* анализа биологических жидкостей: от подбора материалов до аналитического применения

Грязев И.П., Калиничев А.В., Пешкова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
iv.gryazev@gmail.com

Проблема персонализации медицины в последнее время становится все актуальнее. Решением данной проблемы могут стать дешевые экспресс устройства, основанные на полимерных объемных ионоселективных оптических сенсорах (оптодах), применяющиеся во многих областях в качестве инструментов анализа, обладающих низкими пределами обнаружения, нечувствительностью к электрическим помехам и компактностью. Оптический сигнал может быть считан дистанционно как с помощью профессиональной аппаратуры, так и с помощью камеры смартфона [1]. Параллельно ведущиеся работы по созданию безградуировочной шкалы [2] (рис. 1) для оптодного массива, позволят нивелировать влияния освещенности и изменения состава сенсорной фазы со временем. Однако до сих пор не было изучено взаимодействие оптодных составов с материалами, которые могли бы быть использованы для создания аналитических устройств. Инертность материала и стабильность аналитических характеристик сенсоров являются ключевыми аспектами, необходимыми для использования подобных устройств на практике.

В ходе данной работы была изучена применимость безградуировочной шкалы для проведения анализа, а также проведены предварительные эксперименты по изучению взаимодействия оптодных композиций с материалами полимерных подложек (рис. 2), наиболее подходящими для создания экспресс устройства.

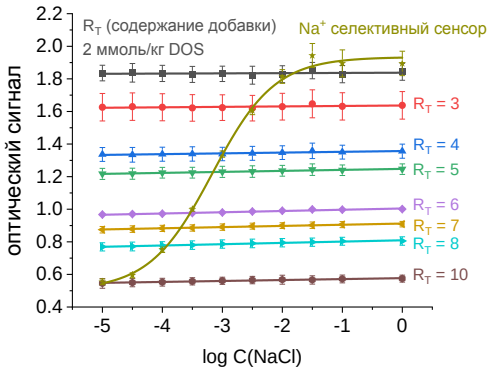


Рис. 1. Кривые отклика сенсорной композиций и элементов шкалы различного состава на натрий

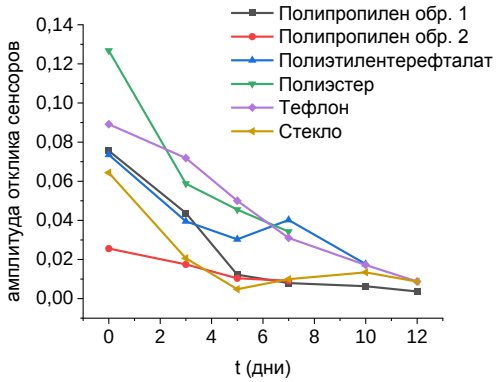


Рис. 2. Временная зависимость амплитуды отклика сенсоров на различных подложках

Список литературы:

1. *D'Andrea A., Pomarico G., Nardis S., Paolesse R., Natale C. Di, Lvova L. Chemical traffic light: A self-calibrating naked-eye sensor for fluoride // Porphyrin Science By Women (In 3 Volumes) World Scientific Publishing Company, 2020. С. 983–990.*
2. *Тюфяков Н.Ю. Разработка и экспериментальная апробация безградуировочных многоцелевых массивов ионоселективных оптических сенсоров. Санкт-Петербург, 2021. 72 с.*

Сессия: 27-Ст/106 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 574 / Стендовый

Определение широкого спектра микотоксинов в виноградных и яблочно-виноградных соках методом ВЭЖХ-МС/МС

Седова И.Б., Чалый З.А., Соколов И.Е.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва;
isedova@ion.ru

Микотоксины (МТ) – вторичные метаболиты плесневых грибов – распространенные биогенные контаминанты продуктов растительного происхождения. Содержание в пищевых продуктах наиболее опасных для здоровья МТ регламентируются. Среди соков, яблочные и мультифруктовые, входят в тройку наиболее популярных у населения России. Они широко потребляются как детьми, так и взрослыми. Виноградный сок занимает восьмое место по популярности. В России установлен максимально допустимый уровень (МДУ) патулина (ПАТ) в продукции из яблок, томатов и облепихи (50 мкг/кг) [1], а в странах ЕС действуют гигиенические регламенты на содержание охратоксина А (ОТА) в виноградных соках, нектарах и концентратах (2 мкг/кг) и ПАТ в фруктовых соках, нектарах и концентратах (50 мкг/кг), в продукции для детей раннего и младшего возраста (10 мкг/кг) [2]. Эти МТ являются одними из наиболее опасных для здоровья человека из нескольких сотен описанных к настоящему времени вторичных метаболитов плесневых грибов. Накопление данных о распространенности и токсическом действии токсинов является основой для регламентирования.

Методы ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрическим (МС) детектированием позволяют проводить одновременное определение в пищевых продуктах целого спектра МТ, начиная от регламентируемых и их структурных производных, до мало изученных, эмерджентых. Целью настоящих исследований было изучение частоты и уровней контаминации виноградных и яблочно-виноградных соков регламентируемыми в пищевых продуктах растительного происхождения (ПАТ; ОТА; АФЛ В1, В2, G1, G2; дезоксиниваленол, фумонизины (ФВ1 и ФВ2), токсин Т-2, зеараленон (ЗЕН)), их структурными аналогами (ниваленол, токсин НТ-2, β-зеараленол), токсинами *Alternaria* (альтернариол (АОН), его метиловый эфир, альтенуен, тентоксин (ТЕН)), цитринин (ЦИТ), пеницилловая кислота (ПК), монилиформин, а также эмерджентными МТ (стеригматоцистин (СТЦ), микофеноловая (МФК) и тенуазоновая (ТНЗ) кислоты, энниатины А и В, боверицин). Были проанализированы 14 образцов соков, виноградный (5) и яблочно-виноградный (9). Для подготовки проб отбирали 10 г гомогенизированного образца, центрифугировали при 3700 об/мин в течение 4 мин. для удаления твердых частиц. Отбирали 0,5 мл аликвоты и растворяли в 0,5 $см^3$ смеси ацетонитрил: метанол (1:1). Далее разбавленный образец центрифугировали при 16000 об/мин, переносили в виалу и использовали для количественного анализа. Подготовленные пробы анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией; разделение аналитов осуществляли на обращенно-фазовой колонке с привитыми группами октадецилсилана Zorbax SB-C18, 150x4,6 мм, 3,5 мкм, размер пор - 80Å. Температура колонки в термостате – 23 ºС; в автосамплере – 5 ºС, в режиме градиентного элюирования смесью вода-метанол, модифицированной 10мМ ацетатом аммония.

Из 27 изученных МТ в исследованных образцах сока чаще всего обнаруживали токсины НТ-2, АОН, Т-2, ТНЗ, реже – МФК, ФВ1, АЛТ, ТЕН, ПАТ, ПК и ОТА. В единичных образцах были найдены также ЦИТ, АФЛ В1 и СТЦ. Следует отметить, что АФЛ В1, СТЦ и ЦИТ были найдены только в образцах виноградного сока. Уровни загрязнения ПАТ, найденные в яблочно-виноградных соках, – от 0,90 до 2,98 мкг/кг, не превышали МДУ токсина (50 мкг/кг).

Научно-исследовательская работа по подготовке рукописи проведена за счет средств субсидии на выполнение государственного задания в рамках Программы Фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

Список литературы:

1. *ТР ТС 021/2011 "О безопасности пищевой продукции", 2011. p. 242.*
2. *COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, 2006. p. 16.*

Сессия: 27-Ст/107 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 575 / Стендовый

ВЭЖХ-МС/МС определение микотоксинов в клубнике

Седова И.Б., Чалый З.А., Киселева М.Г.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва; isedova@ion.ru

Одной из ведущих проблем безопасности пищи является загрязнение продовольственного сырья и пищевых продуктов токсигенными плесневыми грибами и продуцируемыми ими микотоксинами (МТ) - вторичными метаболитами разной химической структуры, которые даже в низких концентрациях способны проявлять канцерогенное, мутагенное, тератогенное, иммуно-, гепато-, нефро- и нейротоксическое действие. Выбор в качестве объектов исследования ягод клубники был связан с тем, что они относятся к широко потребляемым населением пищевым продуктам. Гигиенические регламенты МТ в этом виде продукции отсутствуют.

Целью настоящих исследований было изучение загрязненности клубники регламентируемыми в пищевых продуктах растительного происхождения МТ (патулин (ПАТ); охратоксин А (ОТА); афлатоксины (АФЛ) В1, В2, G1, G2; дезоксиниваленол (ДОН), фумонизины (ФВ1 и ФВ2), токсин Т-2, зеараленон (ЗЕН)), их структурными аналогами (ниваленол, токсин НТ-2, β-зеараленол (β-ЗЕЛ)), цитринин (ЦИТ), пеницилловая кислота (ПК), монилиформин, а также эмерджентными МТ (ЭМТ) (альтернариол (АОН), его метиловый эфир (АМЭ), альтенуен (АЛТ), тентоксин (ТЕН), стеригматоцистин (СТЦ), микофеноловая (МФК) и тенуазоновая (ТНЗ) кислоты, энниатины А и В (ЭНН А и В), боверицин (БО)). Проведено изучение контаминации 27 МТ, включая ЭМТ, в 22-х образцах свежей клубники, и дополнительно 15-ти из них со следами механического повреждения и плесневения.

Для подготовки проб к 10 г измельченного и тщательного перемешанного образца добавляли смесь ацетонитрил/вода (80/20) с 1% раствором уксусной кислоты. Полученный экстракт центрифугировали, отбирали 1 мл экстракта и добавляли 1 мл метанола, перемешивали, вновь центрифугировали. Подготовленные пробы анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией; разделение аналитов осуществляли на обращенно-фазовой колонке с привитыми группами октадецилсилана Zorbax SB-C18, 150 х 4,6 мм, размер частиц – 3,5 мкм, размер пор - 80Å, в режиме градиентного элюирования смесью вода-метанол, модифицированной 10 мМ ацетата аммония.

В визуально доброкачественных образцах клубники наиболее часто обнаруживали ФВ2 (в 59%), АФЛ G2 (55%) и ПК (41%), реже, в 14% проб – Т-2 и НТ-2. Также были обнаружены БО, ТЕН, ДОН, АЛТ, АФЛ В1, В2, G1, ОТА, β-ЗЕЛ и ЭНН В. Токсины ЭНН А, АМЭ, МФК и ЦИТ были обнаружены в следовых количествах. В 55% изученных образцов клубники были найдены одновременно два и более МТ. В одном образце клубники были найдены сразу 13 МТ, при этом уровни загрязнения ОТА (6,55 мкг/кг) превышали установленный в нашей стране МДУ этого токсина в растительных продуктах; содержание АФЛ В1 составило 3,37 мкг/кг, что не превышало МДУ. Однако суммарное содержание канцерогенных токсинов АФЛ В1+В2+G1+G2, составило 42,0 мкг/кг.

В то время как заплесневелые и механически поврежденные образцы клубники были загрязнены ПК (в 69% случаев), АОН (31%), АФЛ G2 (25%), Т-2 (19%). По сравнению с доброкачественными ягодами в плесневелой клубнике частота и уровни загрязнения ПК возрастали. Также был найдены «токсины хранения» АФЛ и ОТА, что свидетельствовало о признаках нарушения условий хранения продукта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-16-00077-П) «Эмерджентные микотоксины в пищевых продуктах растительного происхождения: разработка методов анализа, изучение контаминации, видовая характеристика микромицетов-продуцентов, разработка гигиенических нормативов».

Сессия: 27-Ст/108 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 578 / Стендовый

Анализ загрязненности микотоксинами свежих ягод и плодов

Чалый З.А., Седова И.Б., Соколов И.Е.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва; isedova@ion.ru

К стратегическим задачам обеспечения биобезопасности пищевой продукции в Российской Федерации относится мониторинг новых потенциально опасных загрязнителей химической и биологической природы и своевременное расширение перечня их регламентируемых показателей. Микотоксины (МТ) - токсичные метаболиты микроскопических грибов - наиболее опасные природные контаминанты пищевого сырья и продуктов его переработки, а потому их эффективный контроль в сельскохозяйственной продукции является условием предупреждения недопустимого риска, связанного с вредным воздействием на человека и будущие поколения. К широко потребляемым в РФ продуктам относят свежие ягоды и плоды. В этом виде продукции в РФ регламентируется только содержание патулина (ПАТ) в яблоках и облепихе на уровне 50 мкг/кг. Изучение возможности загрязнения другими МТ, за исключением вышеперечисленных, в РФ практически не проводится. Возможность более глубокого анализа загрязненности данного вида продукции стала возможна благодаря разработке метода ВЭЖХ-МС/МС.

Целью исследований было изучение контаминации натуральных 6 типов свежих плодов и ягод 27 видами МТ (ПАТ; охратоксин А (ОТА); афлатоксины (АФЛ) В1, В2, G1, G2; дезоксиниваленол (ДОН), фумонизины (ФВ1 и ФВ2), токсин Т-2, зеараленон (ЗЕН)), их структурными аналогами (ниваленол, токсин НТ-2, β-зеараленол), цитринин, пеницилловая кислота (ПК), монилиформин, а также эмерджентными МТ (ЭМТ) (альтернариол (АОН), его метиловый эфир, альтенуен, тентоксин), стеригматоцистин (СТЦ), микофеноловая и тенуазоновая (ТНЗ) кислоты, энниатины А и В, боверицин). Всего исследовано 111 образцов, в том числе 65 без видимых признаков порчи и 46 - со следами механических повреждений и плесневения.

Для подготовки проб к 10 г измельченного и тщательного перемешанного образца добавляли смесь ацетонитрил/вода (80/20) с 1% раствором уксусной кислоты. Полученный экстракт центрифугировали, отбирали 1 мл экстракта и добавляли 1 мл метанола, перемешивали, вновь центрифугировали. Подготовленные пробы анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией; разделение аналитов осуществляли на обращенно-фазовой колонке с привитыми группами октадецилсилана Zorbax SB-C18, 150 х 4,6 мм, размер частиц – 3,5 мкм, размер пор - 80Å, в режиме градиентного элюирования смесью вода-метанол, модифицированной 10 мМ ацетата аммония.

Впервые в РФ охарактеризована загрязненность доброкачественных ягод и плодово-ягодной продукции широким спектром МТ и ЭМТ. Для каждого вида ягод был определен спектр характерных загрязнителей. Наиболее загрязненными оказались образцы клубники (земляники), в которых обнаружили 20 МТ, включая ФВ2 (в 59%), АФЛ G2 (55%) и ПК (41%). В пробах малины чаще выявляли ПАТ (23% проб) и ТНЗ (в 15%). Все пробы сливы и терна содержали МО, в крыжовнике выявляли ТНЗ и токсин НТ-2. В ягодах с признаками порчи и плесневения наиболее характерными загрязнителями для клубники оказалась ПК, для остальных видов плодов - ТНЗ. Высокая распространённость и широкий спектр обнаруженных МТ в доброкачественных свежих ягодах и плодах свидетельствует о необходимости мониторинга данных видов продукции на содержание расширенного перечня опасных МТ и эмерджентных МТ. Результаты загрязнения МТ визуально заплесневелых образцов ягод показали, что во всех видах ягод обнаруживали ТНЗ, - от 17 до 100 % в зависимости от вида, за исключением клубники, в которой чаще выявляли ПК (в 69% случаев). О признаках нарушения условий хранения также свидетельствовали наличие ПАТ в малине и сливе, АФЛ, СТЦ и ОТА в клубнике. Во всех заплесневелых пробах красной и черной смородины были найдены ТНЗ, в последней также ДОН (в 50%) и ТЕН (в 25%). В пробах плесневелой сливы наиболее часто, в 83%, обнаруживали МО, в трети изученных проб ПАТ и АОН, в 17% случаев – ТНЗ. В заплесневелой клубнике обнаруживали наряду с ПК, АОН (31%), АФЛ G2 (25%), Т-2 (19%).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-16-00077-П)

Сессия: 27-Ст/109 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 579 / Стендовый

Определение содержания микотоксинов в виноградных винах, потребляемых в России

Чалый З.А., Седова И.Б.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва; tokka66@bk.ru

Вино — древнейший алкогольный напиток с многовековой историей, который по настоящее время считается одним из самых популярных среди потребителей. Существует множество классификаций вина в зависимости от сортов винограда, способов брожения и процента содержания алкоголя. Одним из природных контаминантов вина являются вторичные метаболиты плесневых грибов – микотоксины (МТ). Гигиенические регламенты на содержание МТ в винах в РФ не установлены, в странах ЕС действует ограничение на содержание ОТА (2 мкг/л).

Целью настоящих исследований было изучение загрязненности виноградных вин МТ, регламентируемыми в пищевых продуктах растительного происхождения (ПАТ; ОТА; АФЛ В1, В2, G1, G2; дезоксиниваленол, фумонизины (ФВ1 и ФВ2), токсин Т-2, зеараленон (ЗЕН)), их структурными аналогами (ниваленол, токсин НТ-2, β-зеараленол), альтернариотоксинами (альтернариол, его метиловый эфир, альтенуен (АЛТ), тентоксин (ТЕН)), цитринин (ЦИТ), пеницилловая кислота, монилиформин, а также эмерджентными МТ (стеригматоцистин (СТЦ), микофеноловая (МФК) и тенуазоновая (ТНЗ) кислоты, энниатины А и В, боверицин). В 34 образцах вина: красное (17 образцов), белое (11), розовое (2), десертное (4) и в 2 образцах домашнего вина было изучено содержание 27 МТ. Образцы красного вина включали 15 образцов сухого вина и 2 – полусладкого; образцы белого вина были представлены 9 образцами сухого вина и 2 – полусладкого; образцы розового вина включали по 1 образцу полусладкого и полусухого вина. Из представительной пробы объемом не менее 100 мл, отбирали 5 г вина, добавляла 5 г воды, затем добавляли 10 мл ацетонитрила, содержащего 1% уксусной кислоты, перемешивали в течение 1 мин. при 300 об/мин; после добавляли 3 г $MgSO_4$, немедленно перемешивали. 3 мл аликвоты ацетонитрильного экстракта (верхний слой) переносили в другую центрифужную пробирку, содержащую 450 мг $MgSO_4$, тщательно перемешивали механически в течение 1 мин. Затем центрифугировали при 4000 об/мин при 10 °С в течение 4 мин. К аликвоте экстракта объемом 0,5 мл добавляли 0,5 мл метанола. Определение МТ в вине проводили методом ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией; разделение аналитов осуществляли на обращенно-фазовой колонке с привитыми группами октадецилсилана Zorbax SB-C18, 150х4,6 мм, 3,5 мкм, размер пор - 80Å. Температура колонки в термостате – 23 ºС; в автосамплере – 5 ºС, в режиме градиентного элюирования смесью вода - метанол, модифицированной 10мМ ацетатом аммония.

Частота загрязнения виноградного вина была относительно низкой: в 11% случаев выявляли АФЛ G2 в количестве от 1,01 до 3,05 мкг/кг; 8% случаев - АЛТ и МФК. В двух их 36 изученных образцах вина были найдены ТЕН, ФВ1 и СТЦ в количестве до 0,84, 27 и 1,70 мкг/кг соответственно. В единичных образцах обнаруживали токсины НТ-2 (1,18 мкг/кг), ОТА (0,39 мкг/кг), ЗЕН (5,08 мкг/кг) и ТНЗ (146,5 мкг/кг). Содержание ОТА не превышало величину МДУ, установленного в этом виде продукции в странах ЕС. Следует отметить, что в четырех образцах вина было выявлено одновременное загрязнение несколькими МТ. В двух образцах вина обнаружили СТЦ+ЗЕН, АЛТ+АФЛ G2; один образец вина содержал 4 токсина (АЛТ+МФК+ОТА+СТЦ) и еще один – 5 МТ (ТЕН+АФЛ G2+НТ-2+МФК+ТНЗ). Наиболее часто, в 19% из 21 исследованного образца, обнаруживали АФЛ G2, в 14% случаев выявляли ФВ1 и АЛТ, в 10% случаев – ТЕН и МФК. Остальные токсины обнаруживали в единичных случаях.

Научно-исследовательская работа по подготовке рукописи проведена за счет средств субсидии на выполнение государственного задания в рамках Программы Фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

Сессия: 27-Ст/110 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 521 / Стендовый

Автоматизированная экстракция под давлением в определении хлорорганических пестицидов в почве методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

С.С. Алексенко, В.А. Степанова, С.В. Соломонюк, Ж.В. Смирнова, М.В. Сакович, В.Б. Кондратьев

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») ГНЦ РФ, Москва, E-mail: dir@gosniiokht.ru

Проблема определения остаточных количеств стойких органических загрязнителей в почве, включая хлорорганическиепестициды (ХОП), несмотря на запрещение их использования в сельском хозяйстве, продолжает существовать, в частности, при решении вопросов ликвидации полигонов хранения пестицидов. В настоящее время определение ХОП проводят преимущественно методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС) или с электронно-захватным детектором. Методики анализа почвы на присутствие ХОП: гексахлорбензола, линдана, а также сопутствующих изомеров α-гексахлорциклогексана (ГХЦГ) и β-ГХЦГ включают жидкостную экстракцию со стадией очистки органического экстракта концентрированной серной кислотой, характеризующуюся степенями извлечения, как правило, не превышающими 50–60 %. При этом повышение эффективности извлечения целевых соединений на стадии подготовки пробы является одной из важных задач, в решении которой за последние 25 лет были задействованы современные способы пробоподготовки, в том числе счастичной автоматизацией процесса.

В работе рассмотрены результаты извлечения ХОП из различных матриц (песка, обожжённого грунта, плодородного грунта) с использованием установки ASE 200 Dionex и определением методом ГХ-МС. Среди параметров, влияющих на эффективность процесса, рассмотрены различные растворители (гексан, ацетон, дихлорметан и их смеси), температура (60–120°С), время экстракции (5–15 мин), прилагаемое давление, позволившие повысить степень извлечения ХОП до85–98 %, эффективно очищать экстракты от мешающих примесей, сократить время пробоподготовки и количество используемых реактивов. Проведено сравнение результатов с данными экстракции под действием ультразвука.

Уделено внимание оптимизации параметров ввода пробы в ГХ в режиме без деления потока с целью определения следовых количеств ХОП. Варьирование начальной температуры колонки, времени ее выдержки, а также давления и времени выдержки при инжекции в пульсирующем режиме без деления потока, выбор наиболее подходящего лайнера позволилиувеличить отклик детектора в 4–5 раз. Пределы обнаружения ХОП в растворе гексана в режиме регистрации избранных ионов лежат в интервале 0,03–0,1нг/мл. Надежная идентификация ХОП в экстракте почвы проводится при уровнях содержания 3–5 мкг/кг.

Сессия: 27-Ст/111 Конференция «Экоаналитика»
Рег. № 522 / Стендовый

Экомониторинг почв и донных отложений: последовательная экстракция в определении фенола и бенз[а]пирена методом ВЭЖХ

Киселева М.Г., Вахрамеева Е.С., Новиков Р.И., Новикова И.В., Поваров И.Г., Васильев М.Ю., Смирнова Ж.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») ГНЦ РФ, Москва, E-mail: dir@gosniiokht.ru

Решение задач ремедиации почв и водоемов на территории промышленных предприятий предполагает комплексное исследование загрязненности объектов экотоксикантами: отходами производства, нефтепродуктами, тяжелыми металлами. Одной из важных аналитических задач экомониторинга является определение фенолов и полиароматических углеводородов (ПАУ). Максимально допустимый уровень (МДУ) бенз[а]пирена в почве населенных пунктов составляет 20 мкг/кг. Содержание фенолов в почве не регламентируется, в водных объектах их содержание не должно превышать 100-400 мкг/л. Образцы грунта и донных отложений, поступающих с промышленных площадок, зачастую представляют собой «сложные» для подготовки проб объекты, сильно загрязненные смазочными материалами, гудроном, другими продуктами нефтепереработки. Процедура подготовки пробы должна воспроизводимо обеспечивать приемлемую полноту извлечения аналитов на уровне МДУ, позволять избавиться от мешающих компонентов матрицы а также, по возможности, быть оптимальной с точки зрения затрат времени и расходных материалов.

Фенолы относительно полярные соединения, хорошо экстрагируются водными растворами щелочей. ПАУ, напротив, неполярны и традиционно извлекаются ацетоном, дихлорметаном, этилацетатом. В настоящей работе на примере фенола и бенз[а]пирена нами предложено использовать последовательную щелочную экстракцию фенолов и модифицированный вариант QuEChERS для выделения ПАУ из одной навески образца. На первом этапе пробу экстрагируют щелочным раствором в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. После центрифугирования часть экстракта отбирают для определения фенола методом ОФ-ВЭЖХ с фотометрическим детектированием (λ=280 нм). На втором этапе к оставшейся смеси добавляют ацетонитрил так, чтобы его объемная доля в экстрагенте составляла не менее 2/3. Экстракцию проводят в ультразвуковой ванне в течение 60 минут при 70 ºС. После добавления солей (хлорида натрия и безводного сульфата магния) и центрифугирования отбирают аликвоту ацетонитрильного слоя для определения бенз[а]пирена методом ОФ-ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием (λ_{ex}=290 нм, λ_{em}=430 нм).

На примере искусственно загрязненной пробы показано, что в широком интервале концентраций, от 100 мкг/кг до 200 мг/кг, извлечение фенола достигало 96–100% ($RSD_{n=5}$ 11–5%). Для бенз[а]пирена, при загрязнении на уровне от 10 до 250 мкг/кг, извлечение варьировалось в пределах 74–85 % ($RSD_{n=5}$ 2–6%). Пределы обнаружения составили: для фенола – 40 мкг/кг, для бенз[а]пирена – менее 4 мкг/кг.

Сессия: 27-Ст/112 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 46 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение элементного состава пищевой продукции методом атомно-эмиссионной спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС) с микроволновым разложением

Петухов А.А., Халявин И.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральная научно методическая ветеринарная лаборатория» алтайский филиал г. Барнаул, petyxovalexsandr@mail.ru

Методика предназначена для измерений остаточного содержания кадмия, свинца, мышьяка, меди, железа, цинка, алюминия, кальция, кобальта, хрома, калия, магния, марганца, молибдена, натрия, никеля, селена, олова и фосфора в пищевой продукции, БАД и продовольственном сырье методом атомно-эмиссионной спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС).

Подготовка проб для определения металлов очень важна, чтобы получать наиболее точные результаты анализа, поэтому создание простых, надежных и экспрессных методик, остается очень актуальным в данное время. В пищевых продуктах определяемые металлы находятся в очень малых количествах и связаны с органическими соединениями. Пробоподготовка помогает удалить все мешающие компоненты и сделать пробу пригодную для анализа. Самым распространенным способом подготовки проб к анализу, является минерализация пробы. Минерализация основана на полном окислении и удалении органического вещества в виде летучих продуктов. Методика основана на окислительно - кислотной «мокрой» минерализации проб исследуемых материалов на последующем анализе ее на требуемые химические элементы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием в качестве источника возбуждения высокочастотной индуктивно связанной аргоновой плазмы. Цель пробоподготовки состоит в переведении пробы в растворенную форму, удобную для ввода в спектрометр. Переведение в раствор достигается путем минерализации пробы азотной кислотой в микроволновой системе под давлением.

Взвешивают подготовленную анализируемую пробу в соответствии в зависимости от матрицы. Взвешенную пробу помещают в сосуд для разложения, добавляют 10 см3 азотной кислоты 1:1. Для предотвращения цементирования материала пробы на стенках сосуда и достижения полного смешивания пробы с кислотой добавляют от 0,5 до 1 см3 перекиси водорода. Качественно разложенная проба после отгона окислов азота должна представлять собой бесцветный или желтоватый прозрачный раствор, без не растворившихся частиц на дне и на стенках фторопластового вкладыша. Затем охлажденный до комнатной температуры раствор фильтруют через фильтр синяя лента в мерную пробирку или колбу вместимостью 10 - 100 см3 в зависимости от ожидаемого содержания элемента в пробе, обмывают стенки вкладыша небольшими порциями деионизированной воды, доводят до метки и тщательно перемешивают. Концентрацию элементов в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику, представляющему зависимость интенсивности сигнала от концентрации элемента, построенному по серии градуировочных растворов.

Основными преимуществами данной методики является значительное сокращение времени проведения пробоподготовки, примерно в 5 раз. Масса навески для МВИ в 15-25 раз меньше по сравнению со стандартной методикой пробоподготовки, что позволяет проводить исследования с малыми количеством образца. Добавления микроволнового облучения в процесс подготовки проб для анализа пищевых продуктов очень перспективно, так как его использование способствует ускорению протекания химических реакций и тем самым сокращает, временя подготовки проб, и увеличивает количество проб для анализа.

Сессия: 27-Ст/113 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 48 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Вольтамперометрическое определение карбарила на модифицированном хроматографическим сорбентом электроде

Соломоненко А.Н., Дорожко Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, ans51@tpu.ru

Пестициды различной химической природы для борьбы с сорняками в сельском хозяйстве являются важным источником загрязнения почвы и водной среды, представляя серьезную проблему для общественного здравоохранения. Среди пестицидов карбаматные соединения, в состав которых входит карбарил, широко используются в сельском хозяйстве из-за их меньшей стойкости к воздействию окружающей среды и высокой активности в борьбе с насекомыми. Механизм действия карбарила (КБР) основан на обратимом карбамилировании ацетилхолинэстеразы в нейрональных синапсах и нервно-мышечных соединениях, ингибирующем ферментативную активность, необходимую для гидролиза ацетилхолина.

Несмотря на то, что существует большое количество методов, применяемых для определения различных пестицидов, электрохимические методы анализа вызывают интерес, поскольку они просты, экономически эффективны и достаточно чувствительны.

В данной работе для определения КБР был выбран метод вольтамперометрии. В качестве рабочего электрода использовали углеродсодержащий электрод, модифицированный углеродными чернилами с включением хроматографического сорбента на основе хроматона, полиэтиленгликоля и ацетилацетоната никеля. Использование нами модифицирующей смеси увеличивало чувствительность прямого вольтамперометрического определение КБР за счет добавления ХС, поскольку структура сорбента пористая и возникает сорбция вещества на электроде. Включение ХС в качестве электродных модификаторов открывает возможности безотходного использования сорбента колонки в рамках утилизации материалов.

Электрохимическое поведение КБР на модифицированных электродах изучали методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1 до 1,5 В и спектроскопии электрохимического импеданса в фосфатном буферном растворе pH 6,86.

Аналитический сигнал КБР регистрировали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в фоновом электролите 0,1 М фосфатного буферного раствора.

Поскольку КБР применяется для обработки семян против вредителей хлопчатника, а также плодовых, цитрусовых и овощных культур, т.е. основное место его накопления является почва, предложенный модифицированный электрод был успешно применен для определения КБФ в образцах почв.

Таким образом, предлагаемая методика определения карбарила в почве на модифицированных электродах методом вольтамперометрии может быть использована для эффективного экологического мониторинга различных природных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Сессия: 28-Ст/1 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 619 / Стендовый

Современное состояние и перспективы развития метрологического обеспечения измерений удельной электрической проводимости чистой воды

Беднова М.В., Черников И.Г., Шкулева Е.В.

ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, г. Санкт-Петербург, m.v.bednova@vniim.ru, i.g.chernokov@vniim.ru, e.v.shkuleva@vniim.ru

В настоящее время в связи с широким использованием в энергетике, фармакологии, медицине и лабораторной аналитике воды высокой степени чистоты, к методам и средствам метрологического обеспечения средств измерений основных показателей качества чистой воды выдвигаются высокие требования в части их метрологических характеристик.

Одним из важнейших нормируемых показателей физико-химических свойств воды высокой чистоты является ее удельная электрическая проводимость (далее -УЭП). Требования к значениям УЭП воды для различных степеней ее чистоты и метрологическим характеристиками измерительной аппаратуры устанавливаются рядом международных, национальных нормативных документов и охватывают значения УЭП порядка 10^{-5} -10^{-4} См/м.

В то же время государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018 имеет диапазон воспроизведения единицы УЭП, значение нижней границы которого существенно выше необходимого уровня измерений УЭП чистой воды. Таким образом очевидная необходимость совершенствования эталонной измерительной аппаратуры УЭП чистой воды сопряжена с задачами, связанными с расширением диапазона воспроизведения единицы УЭП в области ее низких значений.

В ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в 2018-2020 годах был проведен ряд работ, направленных на развитие измерительных возможностей эталонной базы измерений УЭП в диапазоне значений от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ См/м. Их итогом стала разработка экспериментального образца кондуктометрического датчика, обеспечивающего измерения УЭП чистой воды. Датчик был успешно опробован в рамках участия ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в сличениях EURAMET Study 1462 «Измерение удельной электрической проводимости чистой воды», результаты которых показали, что представленные ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» измерительные данные соответствуют уровню международных метрологических институтов.

Полученные результаты станут частью работ по планируемому совершенствованию государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018 с целью расширения диапазона воспроизведения единицы УЭП жидкостей в области ее низких значений.

Сессия: 28-Ст/2 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 621 / Стендовый

Разработка стандартных образцов изотопного состава растворов меди и цинка для реализации референтной методики измерений меди и цинка в сыворотке крови методом изотопного разбавления

Востроknутова Е.В., Табатчикова Т.Н., Лебедева Е.Л., Мигаль П.В., Собина Е.П., Собина А.В.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия, e-mail: uniim@uniim.ru

Описана разработка референтной методики измерений меди и цинка в сыворотке крови методом ID-MS.

В основе разработанной методики измерений массовой доли меди и цинка лежит метод изотопного разбавления, признанный Консультативным Комитетом по Количеству Вещества (CCQM) потенциально первичным [1].

Для определения массовой доли меди измеряли изотопное отношение Cu^{65}/Cu^{63}, для определения массовой доли цинка измеряли изотопные отношения Zn^{66}/Zn^{64}, Zn^{67}/Zn^{64}, Zn^{68}/Zn^{64}, Zn^{70}/Zn^{64} в растворе исследуемой пробы, пробы с добавкой и растворе добавки с последующим вычислением. Эффект дискриминации масс был устранен введением корректирующих коэффициентов, установленных при измерении указанных изотопных отношений в стандартных образцах с известным измененным и природным [2] изотопным составом.

Разработанная методика аттестована в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева». Оценку показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности проводили с использованием результатов измерений массовой доли меди и цинка в образцах сыворотки крови производства АО «Вектор-Бест», сыворотки крови производства ООО «БиолоТ» с массовыми долями меди и цинка в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ % в соответствии с алгоритмами, изложенными в РМГ 61-2010 [3]. Показатели прецизионности методики в форме стандартной неопределённости типа А результатов измерений в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рассчитали в соответствии с РМГ 61-2010 [3]. Стандартная неопределенность типа В получена в соответствии с положениями ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 [4].

Разработанная высокоточная методика планируется к утверждению в качестве первичной референтной методики измерений.

Список литературы:

1.EURACHEM/CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition, 2012, 132 p.

2. Commission on isotopic abundances and atomic weight of International Union of pure and applied chemistry (CIAAW of IUPAC). URL: http://www.ciaaw.org/atomic-masses.htm (дата обращения: 22.04.2022).

3. РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки, 2012, 61 с.

4. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения, 2018, 112 с.

Реализация пилотного раунда «Лекарственные средства. Показатели качества» программы проверки квалификации испытательных лабораторий посредством межлабораторных сличительных испытаний.

Осипова Л.В., Вячеславов А.В., Карпова Н.Г.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, info@vniim.ru

Испытательные лаборатории (ИЛ), аккредитованные и работающие в области исследований показателей качества лекарственных средств, в рамках соблюдения требования политики Росаккредитации и ИЛАК заинтересованы в проверках квалификации посредством межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) в связи с необходимостью подтверждения собственной компетентности.

ФГУП «ВНИИМ им Д И Менделеева», в качестве Провайдера МСИ, в рамках реализации пилотного раунда программы «Лекарственные средства. Показатели качества» выявил ряд проблем:

-существенно ограниченный перечень стандартных образцов (СО) и невозможность их использования;

- области аккредитации всех испытательных лабораторий содержат показатели общих фармакопейных статей (ОФС), в то время как в лабораториях выполняются измерения только по фармакопейным статьям (ФС) на конкретные лекарственные средства и по отдельным формами выпуска (субстанции, растворы, твердые формы, спреи и т.д.) , что серьезно мешает привлечению необходимого количества лабораторий.

В качестве Образца для проверки квалификации в данном пилотном раунде нами было принято решение использовать образец серийно выпускаемой продукции: «Аскорбиновая кислота». Приглашая потенциальных участников к раунду проверки квалификации по показателям качества аскорбиновой кислоты, была определена форма выпуска лекарственного средства, методика подготовки аналитической пробы и методики измерения конкретных показателей качества, а также разработан алгоритм расчета критериев оценки.

Однако данный раунд не сумел охватить нужные для медицины показатели качества, такие как «прохождение через иглу», «видимые механические включения в лекарственных формах для парентерального применения» и т.д. Существующие математические методы обработки результатов качественных показателей требуют дополнительной проработки.

Полученный опыт при реализации пилотного раунда позволил поставить перед ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» задачу по разработке стандартных образцов оценки показателей качества лекарственных средств методом межлабораторных сличений с привлечением предприятий изготовителей, а также для разработки стандартных образцов чистых веществ с использованием эталонного оборудования.

Кроме того, на наш взгляд Органу по аккредитации необходимо доработать требования к оформлению областей аккредитации лабораторий, выполняющих контроль качества лекарственных средств, и решить вопрос уполномочивания компетентных метрологических институтов на разработку Типовых программ проверок квалификации данных лабораторий.

В современном мире особо важным вопросом становится применение отечественных лекарственных средств и жесткий контроль их качества.

Сессия: 28-Ст/4 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 625 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Проблемы верификации (валидации) методик измерений в испытательных лабораториях. Опыт реализации процедур верификации (валидации) в Химико-аналитическом центре «Арбитраж» ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Трухницкая М.В., Максакова И.Б.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, m.v.truhnitskaya@vniim.ru

Каждая аккредитованная испытательная лаборатория в своей деятельности сталкивается с необходимостью выбора, оценки пригодности и внедрения методик измерений. Важнейшим этапом реализации этих мероприятий является верификация/валидация внедряемых методик измерений. Требования к валидации/верификации методик измерений перед их использованием в лаборатории регламентированы в ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» и в соответствии с п.7.2.1.5 «…До внедрения методов в работу лаборатория должна подтвердить, что она может надлежащим образом применять выбранные методы, обеспечивая требуемое исполнение. Записи о верификации должны сохраняться…».

При этом на практике возникают проблемы, связанные с формой представления процедур верификации/валидации, которые лаборатория должна устанавливать самостоятельно. К сожалению, в нашей стране, нет единых («Гостированных» или установленных в нормативных документах) форм представления результатов верификации/валидации, что приводит к различным вопросам, связанным с проведением подобной процедуры. А именно, как часто нужно проводить верификацию, или если ее провел сотрудник, а потом уволился, нужно ли делать отчет заново, требуется ли рассчитывать неопределённость измерений, если в методике указана погрешность и т.д. И как следствие, у представителей контролирующих органов (Росаккредитации, ААЦ «Аналитика») возникает поле свободного трактования, предъявляемых документов по верификации и при этом нет гарантий, что выбранный подход (форма представления результатов, объем и т.д.) будет соответствовать субъективному мнению эксперта.

Также важной проблемой при валидации/верификации методики является отсутствие на современном рынке стандартных «матричных» образцов компетентных производителей, особенно это касается сферы экологии.

Нами (аккредитованным Химико-аналитическим центром «Арбитраж») разработана процедура проведения верификации/ валидации и предложена форма отчетной документации. Установлены критерии проведения повторной верификации/ валидации. Область аккредитации центра - это более 200 методик измерений, которые верифицированы/валидированы. Разработаны алгоритмы расчета неопределённости измерений, установлены критерии использования альтернативного оборудования и т.п. Результаты работы максимально полно демонстрируют возможность лаборатории подтвердить пригодность метода вместе с подробным описанием его соответствия в отношении предполагаемого использования.

Может ли «точная методика» давать недостоверную информацию?

Тарасов Б.П., Копыльцова А.Б.

ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, г. Санкт-Петербург, e-mail:info@vniim.ru

Рассмотрен общий для современной аналитической химии вопрос, вынесенный в заголовок доклада. Результат анализа есть по сути дела информация, обладающая набором свойств, определяющих ее качество: точность, достоверность, репрезентативность, содержательность, полнота, доступность, актуальность, своевременность, устойчивость, ценность, стоимость. В то же время при аттестации методик метрология оперирует только категорией «точности» (случайная и систематическая погрешность). Парадигма метрологии – абсолютная ценность точности результата измерений (более точный результат считается более ценным). Ограниченность парадигмы возводит остальные важные для практики свойства информации в ранг вторичных, второстепенных, не подлежащих оценке. Это входит в противоречие с практикой принятия управляющих решений. Например, точный результат, полученный с запозданием, годится только для установления причин убытков или аварии.

Метрология как наука осознала эту проблему и постепенно вводит другие показатели качества информации. В ГОСТ 8.820-2013 «ГСИ. Метрологическое обеспечение. Основные положения» вводится новая категория: «достоверность измерительной информации», как свойство «быть правильно воспринятой и однозначно интерпретированной для принятия управляющих решений». Категории «точность» и «достоверность», могут коррелировать, но нередко входят в конфликт друг с другом. Это во многом связано с «размытостью» и субъективностью этих категорий. Невозможно достичь консенсуса по отношению к свойству «точности методики» в шкале «плохая-хорошая». Например, методика с «плохими» метрологическими характеристиками может оказаться единственным способом определения показателя и другого нет. «Точной» остаётся считать методику, для которой определены метрологические характеристики в отличие от любой другой прописи процедуры измерений, где таких оценок нет.

На примере стандартных методик определения качества нефти и нефтепродуктов (содержание воды, серы, механических примесей, солей, парафинов, органических хлоридов, измерения плотности и др.) показано, что все они имеют проблемные диапазоны с метрологическими характеристиками, затрудняющими или исключающими принятие правильного или оптимального управляющего решения вследствие высокой погрешности результатов измерений. Предложены решения проблемы.

Сессия: 28-Ст/6 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 628 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Полимерные микросферы: синтез и применение в метрологии

Шевченко Н.Н.[1,2], Рунов А.Л.[1], Чубанов А.А.[1], Вонский М.С.[1]

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия

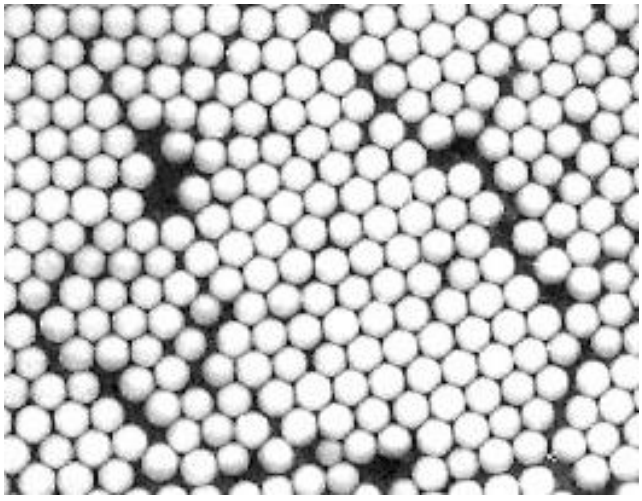
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), г. Санкт-Петербург, Россия

e-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Полимерные микросферы находят широкое применение в научных исследованиях, медицине, биомедицинских анализах, фармацевтических препаратах и нанотехнологиях. Простые полистирольные микросферы широко используются в различных диагностических тестах и анализах. Кроме того, полимерные частицы перспективны для определения характеристик чистых помещений в медицинских и промышленных целях.

Системы контроля качества требуют регулярной калибровки приборов, применяемых в этих областях. Поскольку счетчики частиц обычно определяют распределение частиц по размерам, они должны иметь возможность классифицировать частицы по диапазонам диаметров. Важны правильное определение диаметра и правильный подсчет. Поскольку в существующих счетчиках частиц используемые методы измерения являются косвенными, большинство счетчиков необходимо калибровать с помощью эталонных частиц заданных размеров.

В работе методом гетерофазной полимеризации виниловых мономеров, получены сшитые монодисперсные микросферы с диаметром 50 до 120 мкм. Методом сканирующей электронной микроскопии определены диаметр и распределение полученных микросфер по размерам, их морфология и структура поверхности. Выявлены факторы, позволяющие регулировать эти характеристики микросфер при проведении полимеризационнного процесса. Кроме того, получены люминесцентные полимерные микросферы. Показано, что полученные полимерные частицы с узким распределением по размерам могут служить основой для разработки эталонных образцов для калибровки.



Полистирольные микросферы

Стандартный образец состава и свойств угля

Голынец О.С.[1], Эпштейн С.А.[2]

[1]УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», г.Екатеринбург, E-mail: lab241@uniim.ru

[2]НИТУ «МИСиС», г.Москва, E-mail:mgi@misis.ru

Как в России, так и за рубежом существует разнообразная номенклатура стандартов, устанавливающих требования к показателям качества и безопасности углей. От качества угольного товара зависит спектр его использования. Анализ нормативной документации на угли разных месторождений показал отсутствие конкретных показателей качества в стандартах, которое в свою очередь приводит к разночтению при отнесении той или иной угольной продукции к видам использования (виды сжигания, обогащение, пр.).

Нормируемые показатели безопасности углей по содержанию, например, для фтора, ртути хлора, мышьяка, фосфора, составляют величины от десятых долей процента до ppm в расчете на сухое состояние угля. Количественная оценка таких низких концентраций элементов в углях требует повышенного внимания к точности результатов измерений. Обеспечение контроля правильности методик принято проводить с применением стандартных образцов с матрицей, аналогичной исследуемому веществу и приемлемого уровня качества.

Угли различных видов значительно отличаются по характеристикам друг от друга. Даже угли одной марки зачастую имеют разные показатели качества. Проведенная работа выявила нехватку стандартных образцов с матрицей российских углей и полное отсутствие стандартных образцов состава углей с аттестованными значениями массовой доли ртути, хлора, кадмия, селена, мышьяка.

Специалистами УНИИМ-филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (далее – институт метрологии) и Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») уже были разработаны и внедрены ГСО 11484-2020, ГСО 10930-2017/ГСО 10933-2017.

В настоящее время подготовлен к утверждению стандартный образец состава угля с аттестованными значениями: массовой доли ртути, серы, азота, влаги, с дополнительным (информационным показателем) показателем гранулометрический состав.

Для установления массовой доли азота в стандартных образцах проведены измерения на базе института метрологии на оборудовании из состава Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010. Для установления аттестованных значений массовой доли влаги измерения проведены на оборудовании из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017. Для установления аттестованных значений массовой доли ртути, серы, гранулометрического состава специалистами НИТУ «МИСиС» были специально разработаны высокоточные методики измерений.

Сессия: 28-Ст/8 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 449 / Стендовый

Импульсная хроноамперометрия для высокочувствительного мониторинга лактата с помощью носимых биосенсорных устройств

Касимовская В.С.,[1] Зарочинцев А.А.,[2] Елисеев А.А,[1] Карякин А.А.,[2] Комкова М.А.[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, E-mail: valeria.kasimovskaya@gmail.com

Разработка методов неинвазивного мониторинга уровня метаболитов в экскреторных жидкостях представляет собой важную аналитическую задачу, поскольку в перспективе позволит отказаться от анализа крови и проводить измерения in situ. Биосенсоры на основе оксидаз и берлинской лазури (БЛ) наиболее часто используются в носимых устройствах для детекции лактата/глюкозы в поту и неинвазивной диагностики гипоксии/диабета, поскольку обеспечивают большой диапазон определяемых концентраций (до 7 порядков), а берлинская лазурь устойчива в среде пота (pH = 5.0-6.5). Традиционно сенсоры на основе БЛ функционируют в режиме хроноамперометрии при 0 В по трехэлектродной системе с использованием потенциостата или в режиме генерации мощности, при котором рабочий электрод накоротко замкнут с серебряным электродом сравнения. При этом в качестве отклика сенсора рассматривают изменение стационарного тока, пропорционального концентрации анализируемого вещества.

В настоящей работе предложено использовать биосенсоры на основе берлинской лазури в импульсном режиме генерации мощности. Применяя программируемый амперметр, возможно задавать время замыкания/размыкания цепи, тем самым регулируя соотношение диффузионной и кинетической компонент регистрируемого тока и влияя на аналитические характеристики сенсоров.

В настоящей работе были исследованы аналитические характеристики лактатных биосенсоров в квазистационарном режиме генерации мощности. В соответствии с законом Коттрелла в условиях скачка потенциала (при замыкании цепи) отклик тем выше, чем меньше время регистрации тока от момента замыкания цепи $t_{счит}$. Так, для $t_{счит}$ = 100 мс коэффициент чувствительности составляет 7.8 $А \cdot М^{-1} \cdot см^{-2}$ при фоновом сигнале 32.3 $мкА \cdot см^{-2}$, а соотношение «сигнал/фон» - 0.24 $мкМ^{-1}$, что в 7.2 раза больше по сравнению с аналогичным биосенсором, функционирующим в стационарном режиме.

Регистрируемый фарадеевский ток складывается из тока восстановления H_2O_2, образующегося в ходе ферментативной реакции, и тока восстановления БЛ до берлинского белого (фоновый сигнал). В соответствии с этим, увеличение времени размыкания цепи $t_{выкл}$ приводит к более полной разрядке берлинского белого и последующему усилению отклика при замыкании цепи за счет увеличения количества берлинской лазури в чувствительном слое. Установлено, что для лактатного биосенсора оптимальным является режим с $t_{выкл}$ = 15 с, позволяющий достичь соотношение «сигнал/фон» 0.37 $мкМ^{-1}$, что 11 раз больше по сравнению со стационарным режимом. При этом вышеупомянутый коэффициент чувствительности 7.8 $А \cdot М^{-1} \cdot см^{-2}$ достигается при $t_{выкл}$ = 20 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант №21-73-10123.

Сессия: 28-Ст/9 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 492 / Стендовый

Проточный электросинтез рецепторных миметиков на основе полиаминофенилборной кислоты для сенсоров на сахара и гидроксикислоты

Александрович А.С., Орлов А.К., Комкова М.А., Карякин А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
E-mail: alexandrovichas@my.msu.ru

Рецепторные биомиметики могут быть использованы в качестве трансдьюсеров, сочетающих в себе селективность аффинных взаимодействий с операционной стабильностью. Таким рецептором может выступать поли(3-аминофенилборная кислота) (ПАФБА) из-за наличия группы -$B(OH)_2$. С одной стороны, остаток борной кислоты способен обратимо и селективно связываться с сахарами и гидроксикислотами, как синтетический рецептор. С другой стороны, проводящие свойства полимера обеспечивают преобразование химического сигнала в электрохимический, а электроактивность сохраняется в физиологических pH за счет самодопированности полимера. Для получения проводящих полианилинов применяют метод электрополимеризации, однако такой подход ранее не был реализован для получения свободных наноструктур.

В настоящей работе предложен проточный электрохимический синтез наночастиц ПАФБА в ячейке типа wall-jet. В такой конфигурации электросинтезированные наночастицы удаляются из рабочей камеры потоком реакционной смеси. Электрохимический подход позволяет визуализировать электроактивность синтезируемого материала и контролировать условия полимеризации *in situ*, а проточная система обеспечивает воспроизводимый массоперенос.

Электросинтез наноструктур ПАФБА осуществляли в режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -0.2 В до 0.85 В отн. ХСЭ и скорости развертки потенциала 40 мВ/с. Увеличение токов окисления мономера при E = 0.8 В отн. Ag/AgCl свидетельствует о росте проводящей поверхности. Методом ПЭМ установлено, что полимерные частицы имеют размер около 10-20 нм. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследована электроактивность наночастиц. Установлено, что катодной паре пиков соответствует редокс-переход лейкоэмеральдин-эмеральдин, анодной – переход эмеральдин-пернигранилин. Редокс-потенциал первой пары пиков линейно уменьшается на 30 мВ/pH, а второй – на 90 мВ/pH с увеличением pH. По результатам ЦВА в pH 6 можно сделать вывод о том, что полимер остается проводящим в физиологических средах. Морфология наноструктур ПАФБА была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Были сняты спектры для наночастиц ПАФБА в pH 1 и 6. Можно заметить значительное увеличение рефлекса колебания двойных связей C=N и уменьшение рефлекса колебаний связей $C\text{-}N^{+\bullet}$ при увеличении pH; сохранение рефлекса колебаний связей $C\text{-}N^{+\bullet}$ при pH 6 подтверждает наличие проводящей формы полимера в нейтральных pH.

Исследованы сенсорные характеристики полученных плёнок и адсорбированных наночастиц. Методом спектроскопии электрохимического импеданса установлено, что связывание остатка борной кислоты с полиолами обеспечивает дополнительное допирование основной цепи полимера, что отражается в уменьшении сопротивления переноса заряда в 3 раза при добавлении 60 мМ фруктозы в анализируемую смесь при pH 7. При этом любые неспецифические взаимодействия приводят к увеличению сопротивления (за счет ограничения диффузии) или неизменности сигнала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант №21-73-10123

Сессия: 28-Ст/10 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 425 / Стендовый

Проточно-инжекционное амперометрическое определение пуриновых алкалоидов на электроде, модифицированном частицами висмута

Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань,
koryakovtzeva_darya@mail.ru

Алкалоиды пуринового ряда, к которым относят теофиллин (ТФ), кофеин (КФ) и теобромин (ТБ), входят в состав продуктов растительного происхождения, лекарственных средств и энергетических напитков. Однако, передозировка этих алкалоидов может привести к вредным для здоровья человека последствиям, поэтому разработка простых и высокопроизводительных способов определения пуриновых алкалоидов имеет важное значение для оценки безопасности алкалоидсодержащих пищевых продуктов, напитков и фармацевтических препаратов. Для решения этой задачи использовали метод вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (ХМЭ), отличающийся высокой чувствительностью, простотой выполнения анализа и относительно недорогим оборудованием. Сочетание гетерогенного электрокатализа с техникой проточного анализа позволяет значительно расширить аналитические возможности модифицированных электродов. Анализ растворов в потоке позволяет автоматизировать процесс, а в сочетании с амперометрическим детектированием – повысить чувствительность определений.

Изучена каталитическая активность частиц висмута, иммобилизованных на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУ), при окислении пуриновых алкалоидов.

Использование электрода, модифицированного частицами металла, приводит к смещению потенциала и регистрации четко выраженных пиков окисления ТФ, КФ и ТБ при потенциалах окисления модификатора при E 1.25, 1.30 и 1.35 соответственно. Наблюдается линейная зависимость высоты сигнала от концентрации алкалоидов в растворе. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления аналита по сравнению с немодифицированным электродом.

Разработаны способы проточно-инжекционного амперометрического определения ТФ, КФ и ТБ на предложенном модифицированном электроде. Для каждого аналита определены оптимальные электрохимические и гидродинамические условия регистрации аналитического сигнала в проточной системе. Линейная логарифмическая зависимость ПИА-сигнала от концентрации аналитов наблюдается в широких диапазонах до 10^{-6} М. Использование ХМЭ по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 2 порядка. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (Sr) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Использование электрода, модифицированного частицами висмута, позволяет проводить высокочувствительный и экспрессный анализ лекарственных средств с высокой производительностью (до 180 определений/ч). Например, разработанный способ использован для проточно-инжекционного амперометрического определения ТФ и КФ на ХМЭ в «Теопэк» и «Кофетамин», соответственно.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Сессия: 28-Ст/11 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 420 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Вольтамперометрическое селективное определение метионина, цистеина и цистина на композитном электроде на основе поли-3,4-этилендиокситиофена и гексацианокобальтата рутения

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

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Rogozhin.09@mail.ru

Серосодержащие аминокислоты – метионин, цистеин, цистин оказывают значительное воздействие на здоровье человека. Они участвуют в борьбе с последствиями радиации, отравлениями тяжелыми металлами, обеспечивают так называемый калиево-натриевый насос мембран клеток. Серосодержащие аминокислоты принимают участие в таком тонком и сложном процессе, как выработка и передача энергии в клетке, а также являются неотъемлемой частью большинства тканей организма: кровеносных сосудов, волос и ногтей, кожи и других органов.

Изучено электроокисление метионина, цистеина и цистина на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированным композитной пленкой из поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) с включенным гексацианокобальтатом рутения (III) (ГЦКР) с целью разработки селективного и высокочувствительного способа вольтамперометрического определения изучаемых аминокислот.

Иммобилизацию композитной пленки проводили электрохимически. Композит ПЭДОТ с включенным ГЦКР (ГЦКР-ПЭДОТ) наносили в две стадии: сначала получали пленку из ПЭДОТ, которую затем модифицировали металлокомплексом ГЦКР в качестве допанта.

Установлено, что композитная пленка ГЦКР-ПЭДОТ проявляет каталитическую активность при электроокислении метионина, цистеина и цистина. Потенциалы окисления цистеина, метионина, и цистина на электроде ГЦКР-ПЭДОТ-СУ равны 550 мВ, 950 мВ и 1100 мВ соответственно. Наибольшее значение каталитического эффекта, наблюдаемое на композитном электроде ГЦКР-ПЭДОТ-СУ по сравнению с каталитическим эффектом, регистрируемом на электроде ГЦКР-СУ, связано с сочетанием эффектов полимерной матрицы и допанта-гексацианометаллата. Определены условия электрополимеризации ПЭДОТ на поверхность СУ, с последующим включением в полимерную матрицу гексацианометаллата, для регистрации наибольшего электрокаталитического эффекта. Для исследуемых аминокислот установлена кинетическая природа тока окисления на электроде ГЦКР-ПЭДОТ-СУ.

Разработан способ селективного вольтамперометрического обнаружения рассматриваемых серосодержащих аминокислот на электроде ГЦКР-ПЭДОТ-СУ на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.86. Установлена возможность определения цистеина, цистина и метионина при совместном присутствии. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 5×10^{-7} М для цистеина и цистина и 5×10^{-6} М для метионина. Разработанный селективный способ был апробирован при определении рассматриваемых серосодержащих аминокислот в биологически активных добавках.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Сессия: 28-Ст/12 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 424 / Стендовый

Вольтамперометрическое определение 5-гидрокситриптофана, мелатонина, витамина В6 на планарных электродах, модифицированных частицами золота

Хайруллина Д.Ю., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия, khairullinadarina@gmail.com

5-гидрокситриптофан (5-ГТрп) – незаменимая аминокислота, которая участвует в синтезе нейромедиатора серотонина и поэтому ее используют для лечения депрессии, нормализации настроения и аппетита, повышения работоспособности, улучшения мозговой деятельности, снижения острых стрессовых реакций. Она является предшественником мелатонина и отвечает за адаптацию организма к смене часовых поясов и повышение качества сна. Мелатонин, синтезируемый организмом нейрогормон, играет центральную роль в регуляции сна и координирует суточные биоритмы. Кроме того, мелатонин регулирует давление, пищеварение, защищает нервную систему от нейродегенерации, служит мощным антиоксидантом. Витамин В6 особенно важен для лечения различных неврологических заболеваний. Без него невозможен синтез простагландинов, которые в свою очередь регулируют работу сердца и давление крови. Он является важным элементом в метаболизме аминокислот.

Биологически активные добавки на основе 5-ГТрп, мелатонина и витамина В6 позволяют справиться с такими проблемами, как тревожность, бессонница и нарушение циркадных ритмов.

В настоящей работе оценена возможность вольтамперометрического определения 5-ГТрп, мелатонина и витамина В6 на планарных электродах (ПЭ), модифицированных частицами золота.

На углеродных электродах 5-ГТрп, мелатонин и витамин В6 окисляются в одной области потенциалов, поэтому их определение при совместном присутствии осложнено перекрыванием пиков. Частицы золота, электроосажденные на поверхности углеродного электрода, проявляют каталитическую активность при окислении рассматриваемых соединений. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстратов на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Разность потенциалов пиков окисления рассматриваемых соединений составляет 200-300 мВ, что позволяет проводить селективное вольтамперометрическое определение 5-ГТрп, мелатонина и витамина В6 при совместном присутствии. Линейная зависимость тока пика от концентрации аналита наблюдается в интервале от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для 5-ГТрп, от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для мелатонина и от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для витамина В6.

Предложенный способ отличается простотой, воспроизводимостью и экспрессностью метода анализа и позволяет проводить селективное определение 5-ГТрп, мелатонина и витамина В6 с высокой чувствительностью в биологически активных добавках.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Сессия: 28-Ст/13 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 426 / Стендовый

Вольтамперометрическое определение дофамина на электродах, модифицированных композитами на основе молекулярно-импринтированного полимера с иммобилизованными частицами палладия

Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Ямалетдинова Н.Р., Шайдарова Л.Г.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия, leksina_yulia@mail.ru

Дофамин (ДА) является гормоном и нейромедиатором семейства катехоламинов и фенетиламинов, вырабатываемых в надпочечниках и некоторых областях мозга, и играет ряд важных функций в организме человека. Аномальные уровни концентрации ДА могут приводить к ряду заболеваний, таких как болезнь Паркинсона и шизофрения. В связи с этим, поиск приемов повышения чувствительности и селективности определения ДА остается актуальной задачей на сегодняшний день. Для количественного определения ДА используют методы вольтамперометрического анализа с применением химически модифицированных электродов (ХМЭ) с каталитическими свойствами. Сочетание методологии вольтамперометрии с каталитическими свойствами ХМЭ позволяет значительно расширить аналитические возможности метода: повысить чувствительность, селективность и воспроизводимость определения.

Среди ХМЭ интерес представляют сенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров или полимеров с молекулярными отпечатками (МИП) благодаря свойству молекулярной памяти, которая имеет форму и размер отпечатков молекул темплата.

В настоящей работе изучена возможность использования планарного электрода (ПЭ), модифицированного композитом из МИП на основе экологически чистого мономера – никотинамида с иммобилизованными частицами палладия (Pd-МИП-ПЭ), для вольтамперометрического определения ДА.

На анодной ветви циклической вольтамперограммы окисления ДА на электроде Pd-МИП-ПЭ наблюдается пик, высота которого зависит от концентрации ДА. По сравнению с немодифицированным ПЭ на ХМЭ наблюдается увеличение тока окисления катехоламина в 2,5 раза и уменьшение потенциала пика его окисления на 200 мВ.

Полученные результаты использованы для разработки способа вольтамперометрического определения ДА. Линейная зависимость анодного тока от концентрации этого биогенного амина наблюдается в интервале 5×10^{-9} - 5×10^{-3} моль/л. Правильность методики оценена методом введено-найдено. Предложенный способ апробирован при анализе лекарственных средств. Сопутствующие компоненты в объектах не мешают определению ДА.

Таким образом, разработан композитный планарный электрод, покрытый МИП и электроосажденными частицами палладия, который обладает хорошей селективностью и чувствительностью при определении ДА.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Сессия: 28-Ст/14 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 428 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Порционно-инжекционное амперометрическое определение глюкозы на электроде, модифицированном бинарной системой золото-кобальт

Добрынина Ю.П., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия,
juliad14.99@gmail.com, irina.chelnokova@mail.ru

Глюкоза – это незаменимый источник энергии для человека, конечный продукт гидролиза ди- и полисахаридов. Для клинической диагностики гипо- и гипергликемии, а также ряда хронических заболеваний, связанных с недостатком и передозировкой глюкозы в организме, необходимо проводить ее определение.

Изучена электрокаталитическая активность бинарной системы золото-кобальт, электроосажденной на поверхности рабочего электрода планарного углеродного электрода (Au-Co-ПЭ), при окислении глюкозы в стационарном режиме и в условиях порционно-инжекционного анализа.

Глюкоза является электрохимически активным соединением. Однако, как многие органические соединения, она не окисляется на немодифицированном ПЭ в исследуемой области потенциалов.

При окислении глюкозы на электроде Au-Co-ПЭ наблюдается максимум тока при $E_п$ 1.20 В. Величина тока окисления глюкозы на этом модифицированном электроде линейно зависит от ее концентрации. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления глюкозы на электроде Au-Co-ПЭ по сравнению с немодифицированным ПЭ. Каталитический эффект, рассчитанный как отношение каталитического тока окисления глюкозы на модифицированном электроде к току окисления модификатора, равен 3.5.

Разработан способ амперометрического детектирования глюкозы на электроде Au-Co-ПЭ в условиях порционно-инжекционного анализа. Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы на величину аналитического сигнала. На основе полученных данных установлены рабочие условия регистрации аналитического сигнала на предложенном электроде в условиях потока. Линейная зависимость тока от концентрации глюкозы в условиях порционно-инжекционного анализа наблюдается в интервале от 5×10^{-6} до 5×10^{-2} М. Установлено, что при длительном использовании модифицированного электрода в проточной ячейке без обновления поверхности электрода наблюдается хорошая воспроизводимость сигнала. Рассчитанные значения S_r для тока окисления глюкозы не превышают 2 %. Использование электрокаталитического отклика Au-Co-ПЭ в условиях порционно-инжекционного анализа позволяет обеспечить теоретическую производительность до 120 проб/ч.

Разработанный способ отличается простотой и высокой чувствительностью, воспроизводимостью, а также производительностью и экспрессностью метода анализа.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Сессия: 28-Ст/15 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 562 / Стендовый

Анализ медицинских препаратов и пестицидов, ингибирующих ацетилхолинэстеразу, при помощи 3D-печатной проточной электрохимической ячейки с модифицируемым реактором

Стойков Д.И., Шафигуллина И.З., Кузин Ю.И., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, E-mail: Der.Knight@yandex.ru

Ингибиторы ацетилхолинэстеразы охватывают широкий круг веществ, включая препараты для лечения нейродегенеративных заболеваний, в частности, болезни Альцгеймера, а также пестициды фосфорорганического и карбаматного ряда, которые подавляют активность фермента, что актуально при решении задач экоаналитического контроля. В связи с этим существует необходимость в скрининге новых лекарственных препаратов от нейродегенеративных заболеваний и в разработке простых и надежных способов определения указанных соединений в биологических жидкостях.

Нами была спроектирована и изготовлена из полимолочной кислоты с помощью 3D-печати электрохимическая проточная ячейка, включающая в себя модифицируемый сменный реактор, на поверхности которого можно иммобилизировать различные биокомпоненты, в частности ацетилхолинэстеразу.

Изготовление по методу 3D-печати - перспективная технология создания систем анализа благодаря воспроизводимости получаемых форм, высокой скорости изготовления и невысокой стоимости итогового продукта. Реактор изготавливали из полимолочной кислоты поскольку отличительными особенностями этого материала являются его биосовместимость с иммобилизуемыми биомолекулами и легкость биоразложения после окончания эксплуатации изделия. Фермент иммобилизовали на внутренней поверхности емкости реактора с помощью карбодиимидной сшивки.

Электрохимические измерения в проточном режиме проводили на основе угольно-пастового тонкопленочного электрода, созданного по методу трафаретной печати на поликарбонатной пленке. Рабочий электрод модифицировали пленкой сополимера фенотиазиновых красителей тионина и метиленового синего, которую наносили посредством электрополимеризации красителей из общего раствора. В качестве предварительной модификации рабочего электрода использовали смесь углеродной черни и незамещенного пиллар[5]арена в пропиленкарбонате. Предварительная модификация повышала эффективность полимеризации и увеличивала регистрируемые токи за счет увеличения площади поверхности и медиаторного переноса электрона.

Ацетилтиохолин в роли субстрата пропускали через ячейку с реактором, модифицированным ферментом. Продукт ферментативного гидролиза (тиохолин) хроноамперометрически регистрировали на рабочем электроде. Для проведения анализа поток буфера и субстрата смешивали с ингибитором, измеряя относительное снижение тока как меры ингибирования ацетилхолинэстеразы.

Предел обнаружения донепезила (лекарственный препарат от болезни Альцгеймера) составил 0.1 нМ, а для берберина (лекарственный препарат) и карбофурана (пестицид широкого спектра действия) - 1 нМ. Показана возможность проведения измерения ингибирующего действия аналитов в модельных образцах биологических жидкостей и объектов экоаналитического контроля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90107.

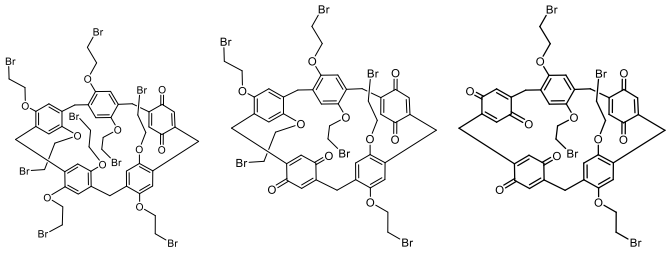
Сессия: 28-Ст/16 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 132 / Стендовый

Новые асимметричные пиллар[n]арен[5-n]хиноны как медиаторы электронного переноса

Шамагсумова Р.В., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, rezeda84190@mail.ru

Поиск новых медиаторов в составе электрохимических сенсоров, позволяющих облегчить и ускорить процесс переноса электрона, является одной из актуальных задач современного электроанализа. К числу перспективных медиаторов относятся пиллар[n]арены – макроциклические соединения, содержащие гидрохиноновые фрагменты, соединенные п-метиленовыми мостиками. Помимо способности к окислению-восстановлению они демонстрируют супрамолекулярные взаимодействия «гость-хозяин», что расширяет перспективы из применения для определения «гостей». Нами впервые проведено исследование новых пилларенов (1-3), часть фрагментов которых окислена для бензохинона.



(1) (2) (3)

В водно-ацетоновом растворе в присутствии 0.1 мМ пиллар[5]арена наблюдается пара пиков восстановления-окисления, с увеличением pH сдвигающаяся в область отрицательных потенциалов. Наклон pH-зависимости потенциала (54-57 мВ/pH) свидетельствует о переносе равного числа ионов водорода и электронов. Перенос электрона имеет смешанный диффузионно-адсорбционный характер лимитирующей стадии. Коэффициенты переноса электрона близки к 0.5, что говорит об обратимом характере редокс-реакции. Значения гетерогенной константы скорости переноса электрона при pH = 7.0 составили 0.0034, 0.013 и 0.0019 $с^{-1}$ для соединений (1), (2) и (3), соответственно. Наибольшее значение константы скорости переноса электрона для соединения (2) связано с тем, что в нем два бензохиноновых фрагмента не оказывают взаимного мешающего влияния на восстановление друг друга, поскольку разделены дибромэтоксибензольным фрагментом. В соединении (3) соседнее расположение бензохиноновых звеньев приводит к образованию продуктов смешанного окисления по типу хингидрона, что затрудняет последующий перенос электрона.

Получены предварительные результаты по оценке электрохимических характеристик тех же соединений в гетерогенных условиях на поверхности стеклоуглеродного электрода, дополнительно модифицированного углеродной чернью для облегчения сорбционного накопления пилларенов. Перенос на границу раздела фаз незначительно влияет на морфологию пиков окисления-восстановления, однако для соединения (3) наблюдалось расщепление пиков в силу большего влияния адсорбции на реакции переноса электрона по сравнению с другими соединениями. Сформулированы требования к структуре пилларенов для их использования в составе электрохимических сенсоров.

Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 22-13-00070.

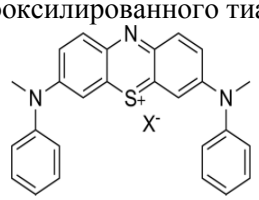
Сессия: 28-Ст/17 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 134 / Стендовый

ДНК-сенсор на основе композитного покрытия из электрополимеризованного производного фенотиазина и поликарбоксилированного тиакаликс[4]арена

Куликова Т.Н., Стойков И.И., Падня П.Л., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, wefy2009@yandex.ru

Замещенные фенотиазины привлекают большое внимание как потенциальные компоненты электрохимических сенсоров и биосенсоров. Их способность к обратимому переносу электрона и электрополимеризации на электроде в значительной степени зависят от природы заместителей и условий нанесения на электрод. Нами изучено поведение нового производного фенотиазина (1) в гомогенных условиях и при электрополимеризации из водно-органической среды в присутствии поликарбоксилированного тиакаликс[4]арена как противоиона.



X= Cl, I *3,7-бис(N-метил-N-фениламино)фенотиазин* (1)

Фенотиазин демонстрировал обратимый электронный перенос с равным числом переносимых электронов и ионов водорода. Присутствие тиакаликс[4]арена в различных конфигурациях не приводило к значимым изменениям положения пиков на циклических вольтамперограммах, однако, в присутствии макроцикла форма и разрешение пиков улучшались. Электрополимеризацию проводили путем многократного сканирования потенциала в смеси реагентов. Оптимальное соотношение реагентов (1:1) определяли по изменениям параметров электрохимического импеданса в присутствии феррицианид-ионов на стеклоуглеродных электродах.

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный полимерным продуктом на основе полифенотиазина с включением макроцикла, использовали для физической адсорбции ДНК из ее водного раствора. Использование низкомолекулярной ДНК из молок лосося снижало сопротивление переноса заряда покрытия.

Охарактеризованы процессы электронного обмена на электродах, модифицированных полифенотиазином, карбоксилированным тиакаликс[4]ареном и ДНК, в присутствии доксорубицина как интеркалятора ДНК. Для этого электрод инкубировали в растворе доксорубицина в течение 20 мин. и далее измеряли параметры электрохимического импеданса в присутствии эквимолярной смеси феррицианид-ионов $[Fe(CN)^6]^{3-/4-}$. Сопротивление электронного переноса регулярно снижалось с увеличением концентраций доксорубицина до 1 нМ в результате интеркалирования молекул ДНК и связанного с ним перераспределения заряда в поверхностном слое. Дальнейшее увеличение концентрации лекарственного препарата привело к нерегулярному изменению параметров электрохимического импеданса. Предположительно, вместо процессов интеркалирования имело место электростатическое взаимодействие лекарственного препарата с биополимером.

Мешающее влияние компонентов биологических жидкостей было исследовано при определении доксорубицина в модельных образцах искусственной плазмы крови. Показано отсутствие значимого влияния электролитов плазмы на результаты определения доксорубицина. Разработанный ДНК-сенсор может найти применение в контроле остаточных количеств лекарственных препаратов в биологических жидкостях и скрининге новых препаратов цитостатического действия.

Исследования проводили при поддержке РНФ (грант 19-73-10134)

Сессия: 28-Ст/18 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 145 / Стендовый

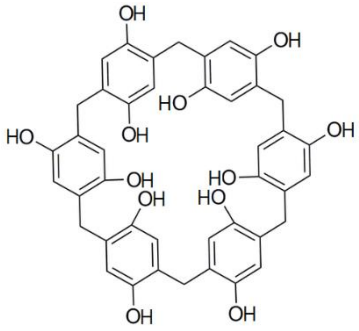
Твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения ионов серебра на основе новых ионофоров на платформе пиллар[6]арена

Сорвин М.И., Галимзянова Г.И., Белякова С.В., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.

Химический институт им.А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, smi9999@mail.ru

Серебро широко используется в бытовой, фото- и электронной промышленности, а также в производстве косметики, медицине. Серебросодержащие комплексы обладают антимикробными свойствами. При этом избыток серебра загрязняет почву, атмосферу, водную среду и проявляет неблагоприятное воздействие на человека в связи с его способностью к биоаккумуляции, фотосенсибилизирующим и антимикробным действием. Электрохимические сенсоры вызывают интерес в оценке следовых количеств серебра благодаря высокой чувствительности, селективности, воспроизводимости и точности измерений и возможности применения вне специализированной лаборатории.

Нами разработаны потенциометрические сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных полианилином и новыми рецепторами на платформе пиллар[5]арена и пиллар[6]арена для селективного определения ионов серебра (I).



Сборку чувствительного слоя сенсоров производили путем электрополимеризации анилина из серной кислоты в потенциодинамическом режиме с последующим послойным капельным нанесением растворов макроциклов и нитрата серебра. В результате реакции компонентов формируется дисперсия элементного серебра. Доказательства включения наночастиц серебра в слой пилларареновв были получены с помощью проникающей электронной микроскопии и измерения поверхностного плазмонного резонанса. Установлено влияния порядка нанесения и числа слоев пилларареновв и серебра на характеристики сенсоров. Определена зависимость операционных и аналитических характеристик сенсоров природы внешнего слоя и концентрации реагентов. Проведено систематическое сравнение аналитических характеристик определения серебра при использовании асимметричных пиллар[5]аренов с 1-4 бензохиноновыми фрагментами.

В оптимальных условиях разработанные сенсоры позволяют проводить определение от 1×10^{-6} до 1×10^{-2} М ионов серебра (I) с нернстовким наклоном линейной части градуировочной зависимости (58.1 мВ/pC) в широком диапазоне концентраций. Проведена оценка мешающего влияния ионов переходных металлов и окисляющихся органических соединений. Сенсоры прошли апробацию на примере определения серебра в сульфаниламидных лекарственных препаратах и бутилированной воде.

Исследования проводили при поддержке РНФ (грант 22-13-00070).

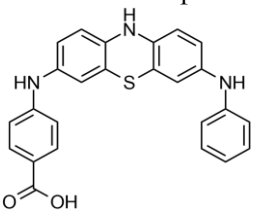
Сессия: 28-Ст/19 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 147 / Стендовый

Влияние органического растворителя на электрохимические характеристики карбоксилированного фенотиазина

Белякова С.В., Гусейнова А., Евтюгин Г.А.

Кафедра аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, belyakova_05@inbox.ru

Фенотиазиновые красители находят широкое применение в электроаналитической химии как медиаторы электронного переноса, интеркаляторы ДНК и субстраты ферментов – оксидоредуктаз. Их электрохимическое поведение зависит от природы заместителей при фенотиазиновом ядре и способа включения в состав чувствительного слоя сенсора / биосенсора. Низкая растворимость мономерных фенотиазинов и склонность к автоагрегации в водных растворах электролитов затрудняют получение поверхностных редокс-активных пленок регулярного строения и снижают воспроизводимость электрохимических характеристик покрытий. Нами проведено исследование нового карбоксилированного производного фенотиазина (1) в присутствии 50% полярных органических растворителей, смешивающихся с водой, и установлено влияние среды на обратимость стадий электронного переноса и возможность включения фенотиазина в состав электрохимических сенсоров.



4-(7-(фениламино)-10H-феназин-3-иламино)бензойная кислота (1)

Показано, что в гомогенных условиях исследованный фенотиазин демонстрирует обратимый перенос электрона с образованием симметричной пары пиков, отвечающей переносу равного числа электронов и ионов водорода в нейтральной и кислой среде и двух электронов и одного иона водорода - в щелочной. Циклические вольтамперограммы отличались высокой воспроизводимостью в серии измерений из одного раствора и отсутствием признаков накопления продуктов хемосорбции при переносе электрода в буферный раствор, фенотиазина не содержащий.

Введение в раствор 50 об. % органических растворителей (ацетон, ацетонитрил, метанол и изопропанол) оказывало дифференцирующее действие, меняя положение и высоту пиков, а также характеристики переноса электрона в зависимости от pH раствора. Предположительно влияние органических растворителей связано с изменением ассоциации молекул фенотиазина в растворе и их адсорбцией на электроде. Наилучшие характеристики переноса электрона получены для водного ацетонитрила и ацетона. В ряде случаев на вольтамперограммах в указанных растворителях проявлялись после-пики, относящиеся к редокс-реакциям продуктов ассоциации. В изопропаноле разделения пиков не наблюдалось. В максимальной кислой среде (pH = 2) основные характеристики пиков окисления-восстановления фенотиазина не изменились, что говорит об отсутствии влияния внутримолекулярного переноса иона водорода на электрохимическую активность изученного соединения.

Найденные закономерности влияния условий измерения на характеристики переноса электрона в дальнейшем планируется использовать при изучении адсорбции и электрополимеризации красителя на стеклоуглеродном электроде.

Исследование проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-03-00207).

Сессия: 28-Ст/20 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 561 / Стендовый

Вольтамперометрический ДНК-сенсор на основе полимерных форм красителей нейтрального красного и метиленового синего для определения доксорубицина

Каппо Д., Евтюгин Г.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, E-mail: almija@mail.ru

Обнаружение низкомолекулярных соединений, взаимодействующих с ДНК, важно для оценки потенциальных опасностей, связанных с применением довольно токсичных противоопухолевых препаратов. Уникальные свойства ДНК как элемента биологического распознавания открывают множество возможностей для ее использования в качества биохимического рецептора в составе биосенсорных устройств.

В данной работе нами предложен вольтамперометрический ДНК-сенсор на основе красителей нейтрального красного и метиленового синего и комплекса ДНК-тиакаликс[4]арен с аммонийными группами в заместителях нижнего обода для определения противоопухолевого препарата доксорубицина. Для сборки ДНК-сенсора стеклоуглеродный электрод модифицировали при помощи углеродной черни, диспергированной в ДМФА, и макроциклическим медиатором электронного переноса пиллар[5]ареном, улучшающим условия электронного обмена в рамках поверхностного слоя. Поверх последовательно наносили посредством электрополимеризации полимерные пленки метиленового синего и нейтрального красного.

Для увеличения чувствительности обнаружения до нанесения на поверхность модифицированного электрода ДНК сначала смешивали с тиакаликс[4]ареном. При этом происходило образование комплекса макроцикла с молекулами ДНК из-за электростатического взаимодействия между положительно заряженными терминальными аммонийными группами тиакаликс[4]арена и отрицательно заряженными фосфатными группами остова молекулы ДНК. Для полученных покрытий регистрировали циклические вольтамперограммы в. Нанесение данной смеси подавляло редокс-активность полимерного слоя, последующее инкубирование ДНК-сенсора в растворе доксорубицина в течение 20 минут приводило к дальнейшему снижению токов пика красителей. В качестве аналитического сигнала использовали анодный ток пика поли(нейтрального красного), отличающийся наибольшими стабильностью и чувствительностью по отношению к изменениям распределения заряда в рамках поверхностного слоя при интеркаляции молекулы цитостатика в двойную спираль ДНК.

Предел обнаружения доксорубицина составил 0.13 пМ, диапазон определяемых концентраций – от 0.1 нМ до 0.1 пМ. ДНК-сенсор был апробирован при проведении измерений для доксорубицина, растворенного в образце синтетической плазмы крови. В данном случае изменения сигнала поли(нейтрального красного) были аналогичны таковым, полученным при измерениях для водного раствора цитостатика. Помимо этого, было обнаружено отсутствие влияния на сигнал сенсора ряда других лекарственных препаратов и стабилизаторов, присутствующих в образцах препаратов доксорубицина (лактоза). Это открывает широкие возможности для применения разработанного ДНК-сенсора в фармакокинетике антрациклиновых препаратов и контроле их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90132.

Сессия: 28-Ст/21 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 282 / Стендовый

Применение проточного анализатора SkalarSan++ в анализе технологических растворов, содержащих цианид- и роданид-ионы

Савватеева Т.А., Тюпкина Т.В., Матасова Е.П., Свиренко И.В.

АО «Полюс Красноярск», ,г. Красноярск, SavvateevaTA@polyus.com

В процессе технологической переработки золотосодержащей руды максимальное извлечение золота достигается применением различных технологий, среди которых присутствуют технологии с применением цианидов. Актуальными задачами для исследовательских лабораторий, занимающихся совершенствованием технологического процесса являются определение различных форм цианидов в присутствии высоких содержаний множества других компонентов в растворах со сложной матрицей, а также, определение различных форм цианидов на пределе их обнаружения на фоне больших концентраций роданидов, которые не удается решить применением существующих фотометрических и титриметрических методик анализа.

Для решения задач был применен проточный анализатор «Skalar San++», принцип работы которого заключается в создании непрерывного сегментированного потока анализируемых проб, который смешивается с подаваемыми реагентами, подвергается (в зависимости от применяемого метода) нагреву в реакционных сосудах, ультрафиолетовому разложению, диализу и поступает в проточную кювету для фотометрического измерения. Анализ максимально автоматизирован, все нужные реактивы дозируются автоматически, реакции анализируемой пробы с реагентами проходят во встроенных реакционных сосудах, температура в которых регулируется с шагом в 1°С, отделение мешающих примесей достигается как применением реактивов, так и применением технологии диализа благодаря встроенной мембране. Максимальная автоматизация и полная герметичность системы обеспечивают безопасность при работе с опасными веществами.

Подбор оптимальных условий анализа для определения каждой формы цианидов (свободных, слабокислотнодиссоциирующих, общих) осуществляли как на модельных растворах, так и на рабочих пробах технологических растворов. Правильность определения контролировали методом добавок. Также для контроля правильности определения нужной формы цианидов и отсутствия влияния других форм на сигнал определяемой формы применяли рекомендованные производителем тестовые растворы.

В результате исследований установлено, что при соблюдении регламента анализа уровень точности результатов анализа высокий. Показаны удовлетворительные результаты определения свободных, слабокислотнодиссоциирующих, общих цианидов в широком диапазоне концентраций (от единиц мкг/дм^3 до тысяч мг/дм^3) в технологических растворах с высоким содержанием мешающих компонентов, а также определения концентраций цианидов на уровне предела обнаружения (5-10 мкг/дм^3) в растворах с содержанием роданидов на уровне десятков тысяч мг/дм^3.

Разработанная методика успешно внедрена в практику лаборатории анализа минерального сырья исследовательского центра АО «Полюс Красноярск» и активно применяется для анализа технологических растворов сложного состава.

Сессия: 28-Ст/22 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 388 / Стендовый

Аналитические комплексы на основе времяпролётных масс-спектрометров, разработанные в ИАП РАН

Помозов Т.В., Мурадымов М.З., Явор М.И., Краснов Н.В., Арсеньев А.Н., БубляевР.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, tim-kor@mail.ru

Времяпролётная масс-спектрометрия на сегодняшний день является одним из самых мощных и востребованных методов в самых разнообразных областях исследования вещества (атомная и молекулярная физика, химия и нефтехимия, геология, химия и биология, фармацевтика и многие другие), а времяпролётные масс-спектрометры приобретают всё большую популярность.

В связи со сложившейся в мире ситуацией, когда импорт в Российскую Федерацию масс-спектрометрических приборов и комплексов оказался запрещён в результате санкционной политики США и стран Европы, весьма актуальным является обратиться к имеющемуся опыту отечественных разработок масс-спектрометров.

В лаборатории биомедицинской масс-спектрометрии ИАП РАН в разное время были разработаны три аналитических комплекса на основе времяпролётных масс-спектрометров.

2009 - 2012 гг. Аналитический комплекс "Жидкостный хроматограф - времяпролётный масс-спектрометр (ЖХ-ВПМС)", основой которого является рефлектрон с ортогональным ускорением ионов с источником ионов Электроспрей, прошёл апробацию в ИАП РАН и был поставлен в ряд академических институтов. К задачам, потенциально решаемых с помощью данного комплекса, относятся диагностика заболеваний на ранней стадии (онкология, эпилепсия, болезни Паркинсона, Альцгеймера, сердечно-сосудистые заболевания), контроль производства и разработка новых лекарств, исследование структуры белков, следовой анализ наркотиков в биологических жидкостях и др.

2009 - 2013 гг. Аналитический комплекс "Газовый хроматограф - времяпролётный масс-спекрометр (ГХ-ВПМС) был разработан и реализован в рамках целевой Федеральной программы «Национальная система химической и экологической безопасности Российской Федерации» и предназначался для обнаружения и идентификации токсических и опасных веществ. Основой комплекса ГХ-ВПМС является рефлектрон с ортогональным ускорением ионов с источником ионов Электронный удар. К задачам, потенциально решаемых с помощью комплекса ГХ-ВПМС, относятся анализ загрязнений окружающей среды, анализ пищевых продуктов, задачи в области обеспечения безопасности (обнаружение взрывчатых веществ и токсических химикатов).

2013 - 2015 гг. В ИАП РАН также был разработан аналитический комплекс "Жидкостный хроматограф – многоотражательный времяпролётный масс-спектрометр". Этот прибор высокого разрешения (расчётная величина разрешающей способности на полувысоте пика составляет 50 000) не получил практической реализации, но для этого комплекса был проведён полный цикл ионно-оптических расчётов, полностью разработана конструкторская документация аналитической части и электронных блоков. Основой масс-спектрометра являются бессеточный ортогональный ускоритель и высококачественные бессеточные ионные зеркала.

Сессия: 28-Ст/23 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 407 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Лабораторная и потоковая хроматография. Импортозамещение.

Пахомов Андрей Львович

ООО «ХРОМОС Инжиниринг», г. Дзержинск, mail@has.ru

1. Цифровизация в хроматографии позволит:

- проводить начальную и промежуточную поверку прибора дистанционно, без участия человека;
- передавать сведения о приборе и проведенной поверке в систему «АРШИН» в автоматическом режиме, без ручного ввода данных;
- проводить регулярную проверку и калибровку прибора дистанционно, и с помощью систем анализа данных выявлять и предупреждать отклонение в работе прибора от нормы;
- фиксировать и хранить результаты анализа в соответствии с датой их проведения и сведений о состоянии прибора, передавать данные на различные уровни в автоматическом режиме через систему облачных хранилищ;
- создать удобный и понятный интерфейс для взаимодействия пользователя с прибором, эффективного удаленного доступа к информации о приборе и полученных данных;
- гармонизировать данные, получаемые с входящих в системы КИП и АСУТП потоковых приборов, с результатами лабораторных испытаний по утвержденным методикам.

2. Мероприятия ООО «ХРОМОС Инжиниринг» по внедрению цифровых методов в хроматографии.

3.1. На базе предприятия создан инновационно-технологический центр «SAPFIRA» для консолидации усилий совместно с государственными образовательными учреждениями по интенсификации процессов внедрения цифровых технологий, для решения задач по импортозамещению.

3.2. Выполнение научно-технических проектов совместно с институтами РАН, содействие в реализации программ и оснащении лабораторий приборной базой.

3.3. Создание пилотных проектов по разработке аналитических решений с аттестацией методик выполнения измерения для лабораторных приборов и параллельному созданию автоматических анализаторов на базе потоковых хроматографов с подтверждением метрологических характеристик в описании типа по всему перечню методов.

3.4. Инициирование программы по созданию Технического комитета «Аналитическое приборостроение», в сферу компетенций которого входит рассмотрение следующих вопросов:

a. внедрение автоматизации в метрологический надзор существующих и новых нормативно-правовых актов (НПА);
b. разработка изменений в НПА для внедрения в системы закупки и приемки оборудования (аналитических приборов);
c. разработка и внедрение новых международных стандартов на продукцию (ГОСТ);
d. участие в работе технических комитетов при принятии и валидации международных стандартов на продукцию (ГОСТ) совместно с ТК (ТК 31, 32, 52 и др.);
e. помощь индустриальным партнерам при разработке международных стандартов (ASTM, ISO и других), использующих отечественные технологии.

Сессия: 28-Ст/25 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 505 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Система мониторинга состояния моторного масла

Михайлов Э.Р., Багдасаров Л.Н., Килякова А.Ю.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, mihailov_er1999@mail.ru

В данной работе предложена система мониторинга состояния моторного масла в режиме реального времени. Она позволит максимально эффективно использовать ресурс смазочных материалов и укажет на необходимость срочной замены, например, при попадании в нее посторонних жидкостей, компонентов системы охлаждения или чрезмерного количества топлива.

Основными параметрами для установления выхода из строя масла являются близкие значения кислотного и основного чисел, содержание кислорода, высокие значения диаметров пятен износа, резкое снижение вязкости, или наоборот, ее увеличение. Все новые автомобили с 2015 года, а также любая техника, задействованная в работе государственных и муниципальных служб и органов власти в России, комплектуются ЭРА-ГЛОНАСС. В ее состав входит модуль GSM-связи, что позволяет передавать данные по Интернет серверу и от сервера к отдельной машине.

Сейчас из-за развития Интернета и гласности лабораторных испытаний возникла возможность создавать большие базы данных с различным наполнением. Это позволяет применять нейронные сети для разнообразных задач прогнозирования и предсказания, например, уже сейчас по некоторым анализам с вероятностью более 68% нейронные сети предсказывают наличие заболеваний органов дыхании на ранних стадиях. С каждым новым пациентом сеть обучается лучше и точность растет.

Аналогичное решение можно использовать в оценке ресурса моторного масла по показателям, измеренным при работе двигателя автономно. Например, вязкостно-температурные свойства и элементный анализ. Появились вискозиметры, основанные на чипах памяти, используемых в HDD и SSD. Они могут быть связаны с бортовым компьютером автомобиля, не требуют очистки и имеют габариты, не превышающие размеры стандартного блока воздушного фильтра в атмосферном двигателе 1,6л. Существуют автономные рентгено-флуоресцентные анализаторы, которые так же можно встроить в систему смазки автомобиля.

В системе смазки после масляного фильтра будет отбираться проба масла в вискозиметр и РФА, далее информация от них поступает в бортовой компьютер, в котором есть нейронная сеть полносвязная или сверточная, переходящая в полносвязную. Нейронная сеть каждый раз обновляет через GSM-модуль базу обучения или готовые коэффициенты без стадии обучения. Для экономии времени и объема памяти используется система контроля версий GIT, которая передает только изменения и позволяет всегда вернуть состояние базы к стабильной версии, если система подверглась кибератаке или на отдельном бортовом компьютере вышла из строя постоянная память. Базу для обучения будут составлять государственные научно-исследовательские институты, например, НАМИ-ХИМ, или частные лаборатории, прошедшие аккредитацию. Для точности прогноза более 80% необходим объем выборки более 50 000, а для достижения точности более 95% уже необходима выборка в 10 млн образцов, поэтому данное направление требует увеличения объема исследований и расширения научно-исследовательской базы в России, что приведет к росту потребности в высоко квалифицированном персонале и откроет новые возможности для отечественного приборостроения. Предложенная система мониторинга позволит наиболее рационально использовать ресурс моторного масла и предотвращать работу двигателя на смазочном материале, утратившем свой ресурс.

Сессия: 28-Ст/26 Конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа
Рег. № 506 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Возможность исследования антифрикционных свойств смазочных материалов на четырехшариковой машине трения

Залесов П.О., Килякова А.Ю.

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, zalesov.pavel@yandex.ru

В наши дни вектор развития автомобилестроения направлен на ужесточение режима работы двигателей внутреннего сгорания (ДВС), уже сейчас с одного литра рабочего объема представляется возможным снять мощность порядка 150-200 л.с. Наряду с этим, габаритные размеры механизма кратно уменьшаются. Это приводит к ужесточению режимов работы не только пар трения, но и систем их обслуживающих. Исключением не становится маслосистема и ее главный компонент – смазочный материал. Между тем, тенденция к совершенствованию и модифицированию узлов заметна не только в рамках рассмотрения ДВС, но и в промышленных станках, а также редукторах и подшипниках.

В конечном итоге, смазочный материал сейчас эксплуатируется в условиях сверхвысоких нагрузок. Химмотологами ежедневно проводится колоссальная работа по улучшению эксплуатационных характеристик масел и пластичных смазок. Наиболее важной из которых является трибологическая составляющая, включающая в себя совокупность свойств: противоизносных, противозадирных, противоскачковых, противопиттинговых и антифрикционных. С целью исследования влияния смазочного материала на трибологию применяют различные машины трения, наибольшее распространение в РФ и СНГ получила четырехшариковая машина трения (ЧШМ). Если фиксирование и интерпретация противоизносных и противозадирных характеристик масел и смазок не составляет труда – показатель диаметра пятна износа и критической нагрузки соответственно, то определение антифрикционных свойств является затруднительным. Исследование коэффициента трения сейчас осуществляется зачастую при помощи вибростендов (вибротрибометров), что может быть описано как трудоемкий процесс, который требует дополнительных экономических ресурсов. На основании сформулированной проблемы предложен вариант измерения коэффициента трения на ЧШМ, основанный на уравновешивании момента силы трения моментом силы нагрузки. Метод позволяет в короткие сроки при помощи базового математического аппарата получить сведения об антифрикционных свойствах смазочных материалов, вместе с тем, получаемые значения оказываются близкими к таковым для вибростендов.

Сессия: 28-Ст/27 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 581 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Масс-спектрометр МВ-160 Breath для одновременного измерении летучих компонент выхода человека

Блашенков Н.М.[1], Саченко В.Д.[2], Галль Л.Н.[1], Беляева О.А.[3], Галль Н.Р.[2]

[1] *ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, gall@ms.ioffe.ru*
[2] *ИАП РАН, Санкт-Петербург, nlgall@yandex.ru*
[3] *ООО МС-био, Санкт-Петербург, ms-bio2011@yandex.ru*

Современные методы неинвазивной диагностики скрининга социально значимых заболеваний во многом основаны на измерении биомаркеров метод масс-спектрометрии, в первую очередь речь идет о летучих соединениях. содержащихся в выдохе человека. Не менее активно развиваются метод диагностики заболеваний, основанные на регистрации инертных веществ в выдохе. вводимых туда изначально, что позволяет получать важные данные о характере вентиляции органов дыхания. Оба эти метода предполагают необходимость быстрой регистрации нескольких масс-спектрометрических пиков одновременно, что делает измерение существенно более показательным.

Для реализации этой технологии был разработан, изготовлен и оттестирован специализированный масс-спектрометр «Breath», созданный компанией МС-Био в сотрудничестве со специалистами Института аналитического приборостроения РАН и ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН. Это статический магнитный масс-спектрометр, построенный по схеме типа Маттуаха-Герцога.с вынесенной прямо линией фокусов и возможностью одновременной регистрации масс-спектра в интервале массовых числе 50 – 150 аем, в котрой располагается большая часть летучих биомаркеров. Прибор построен по технологии «МС-платформа»: все значимые части ионно-оптической схемы, включая диспергирующий магнит, расположены на единой платформе в едино вакуумной камере. Диспрегирующий магнит постоянный, построен на основе магнитов из Nd-Fe-B; поле в зазоре высотой 8 мм составило 6500 Э, его однородность в центральной части была не хуже, чем 3*10-4. В качестве приемника использовалась линейка из ВЭУ-6, расположенных в вдоль линии фокусов, на щелях которых разворачивался масс-спектр путем развертки ускоряющего напряжения, после этого записанные масс-спектры могли сшиваться. ВЭУ работали в режиме счета ионов.

При лабораторных испытаниях прибор показал следующие параметры: разрешающая способность на 5% составила ~150, время отклика не превышало 1 сек. Для основных модельных веществ, таких как SF6, фреон, ацетон, ксилол форма масс-спектра хорошо соответствовала стандартной. При напуске гесафторида серы с концентрацией 200 ppb, превышение сигнала над фоном на основном пике масс-спектра (128 аем) составило 200 cps при величине шумовой дорожки порядка 30 cps. В настоящее время прибор предполагается оснастить координатно-чувствительным детектором на основе дублета микроканальных пластин.

Сессия: 28-Ст/28 Симпозиум по аналитическому приборостроению
Рег. № 584 / Стендовый

«МС-платформа» современная технология построения статических изотопных масс-спектрометров.

Громов[1] И.А., Блашенков[1] Н.М., Дьяченко[2] А.С., Галль[2] Л.Н. , Галль[1,3] Н.Р

[1]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, post@mail.ioffe.ru*
[2]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, iap@ianin.spb.su*
[3]*ООО МС-Био, Санкт-Петербург, ms-bio2011@yandex.ru*

Статические магнитные масс-спектрометры - самый первый тип масс-спектрометров, использованных в мире, которые по-прежнему широко применяются для аналитических измерений, несмотря на традиционно приписываемые им недостатки. В настоящее время основной областью их применения являются изотопные измерения, где проявляется главное преимущество масс-анализаторов этого типа перед всеми другими - очень хорошая форма линии в масс-спектре, отсутствие «хвостов», что позволяет измерять слабые пики, расположенные рядом с существенно более мощными.

Однако, традиционное построение статических масс-спектрометров на основе серии высоковакуумных камер, соединенных между собой фланцами, приводит к созданию приборов, имеющих очень большие габариты. Другой причинно этого является традиция использования больших электромагнитов, упрощающих получение высокой пространственной дисперсии, а значит и разрешающей способности.

Альтернативой является технология «МС-платформа», в рамках которой все ионно-оптические элементы размещаются в единой высоковакуумной камере на единой платформе, обеспечивающей их юстировку. Такая технология давно используется во времяпролетных приборах. В статических магнитных масс-спектрометрах значимыми ионно-оптическими элементами являются источник ионов с выходной щелью, полюсные наконечники диспрегирующего магнита, приемник ионов со щелью, и в случае двойной фокусировки – электростатический конденсатор. Все эти элементы также могут быть расположены на единой платформе.

В настоящий момент практически испытаны два варианта МС-платформы: А) с использованием постоянного диспергирующего магнита и помещением в высокий вакуум магнита целиком, вместе с магнитодвижущими элементами; и Б) когда в высокий вакуум помещаются только полюсные наконечники, а катушки и ярмо электромагнита остаются в атмосферной области, передавая магнитное поле через диамагнитные стенки вакуумной камеры.

Первым способам реализованы два масс-спектрометра: МИ20 LowMass, предназначенный для изотопного анализа лития и определения следов бериллия в рабочих помещениях, и масс-спектрометр МХ-160 Breath для одновременно определения летучих компонент выдоха человека. Вторым способом выполнен отечественный призменный статический масс-спектрометр МИ-40 Тритиум, предназначенный для анализа водородно-гелиевых смесей. Все перечисленные приборы были изготовлены отечественной компанией «МС-био».

Технология «МС-платформы» позволяет значительно уменьшить габариты и вес прибора, сделать юстировку элементов ионно-оптической схемы масс-спектрометра более простой и надежной, снизить требования к точностям изготовления вакуумной камеры и её элементов. Все это уменьшает производственные затраты на изготовление приборов, а также делает масс-спектрометры более компактными и мобильными без потери высоких аналитических характеристик.

Сессия: 28-Ст/29 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 510 / Стендовый

Электрохимическая система на основе тирозин-содержащих пептидов для определения активности протеаз

Филиппова Т.А.[1, 2], Масамрех Р.А.[1, 2], Шумянцева В.В. [1, 2], Мошковский С.А. [1, 2], Кузиков А.В. [1, 2]

[1]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова" Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва*
[2]*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва*
lipivif@gmail.com

Актуальной задачей для биотехнологии является поиск новых протеаз и изучение их свойств. На сегодняшний день существует ряд подходов к определению протеазной активности ферментов, среди которых подходы, основанные на электрохимических методах, имеют ряд преимуществ, таких как высокая чувствительность, возможность миниатюризации аналитического процесса и удобство практического использования. Такие системы представляют интерес для изучения свойств новых протеаз, перспективных для биотехнологического применения.

Известно, что тирозин подвергается необратимому электрохимическому окислению и этот процесс может быть зарегистрирован с помощью электрохимических методов. Мы предположили, что включение остатков тирозина в качестве редокс-метки в аминокислотную последовательность модельного пептида может быть использовано для определения протеазной активности ферментов. Существенным преимуществом предложенного нами подхода является отсутствие необходимости включения дополнительной редокс-метки в процессе синтеза модельных пептидов.

Нами разработана система для определения активности протеаз на примере трипсина, основанная на электрохимическом окислении остатков тирозина модельных пептидов. Модельные пептиды были иммобилизованы на поверхности модифицированных наночастицами золота печатных графитовых электродов с помощью образовании связей между меркаптогруппами N-концевых остатков цистеина и наночастицами золота.

После инкубации модифицированных наночастицами золота печатных графитовых электродов с иммобилизованным модельным пептидом с аминокислотной последовательностью CGGGRYR с различными концентрациями трипсина наблюдалось зависимое от времени снижение сигнала окислительного пика тирозина вследствие сайт-специфического расщепления трипсином иммобилизованного пептида с образованием связанного с электродом пентапептида (CGGGR) и свободного дипептида (YR). На основании кинетического анализа нами были рассчитаны параметры стационарной кинетики расщепления модельного пептида трипсином.

С помощью разработанной электрохимической системы был проведен сравнительный анализ специфичности и кинетических параметров трипсина по отношению к модельным пептидам с различной последовательностью аминокислот. Проведенный анализ показал, что разработанная система применима для оценки специфичности протеаз.

Мы полагаем, что предложенный нами подход к определению протеазной активности может быть использован для изучения свойств других протеаз, перспективных в биотехнологии.

Сессия: 28-Ст/30 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 5 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Четверть века развития жидкостно-жидкостной микроэкстракции: достижения и дальнейшие перспективы

Крылов В. А.

Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород, k658995@mail.ru

Наукометрические исследования показывают, что микроэкстракционное концентрирование является одной из наиболее развиваемых областей аналитической химии. Жидкостно-жидкостное микроэкстракционное концентрирование (ЖЖМЭК) по темпам роста превосходит твердофазное. За десятилетие его доля увеличилась с 18% до 60%. Направлениями развития жидкостно-жидкостного микроэкстракционного концентрирования явились повышение эффективности и экспрессности извлечения аналитов, сокращение временных затрат, уменьшение объемов растворителей и использование нетоксичных экстрагентов в соответствии с концепцией зеленой аналитической химии. В сообщении рассмотрена хронология развития ЖЖМЭК. Проанализированы вопросы терминологии ЖЖМЭК.

Разработаны методы капельной, мембранной, трехфазной и дисперсионной микроэкстракции. Обсуждаются варианты осуществления последней наиболее распространенной разновидности ЖЖМЭК: дисперсионное с участием третьего компонента; с ультразвуковым воздействием; с вихревым и пневматическим диспергированием; с температурным пересыщением. Расширено число применяемых экстрагентов. Кроме традиционных растворителей (предельные и ароматические углеводороды, их галогенпроизводные и др.) перспективно использование бинарных смесей органических и неорганических веществ (низкоплавкие эвтектики, ионные жидкости и другие системы на основе воды). В сообщении рассмотрены вопросы оптимизации объемов экстрактов и их связь с методом анализа.

Предложено множество устройств, позволяющих извлекать легкие и тяжелые по плотности экстракты. Выделение экстрактов, в большинстве случаев, проводят центрифугированием. К сожалению, центрифугирование осложняет автоматизацию ЖЖМЭК. Поэтому по уровню автоматизации ЖЖМЭК пока отстает от твердофазной микроэкстракции. Некоторые успехи в автоматизации достигнуты для капельной и пленочной микроэкстракции, перспективно использование мембранного и флотационного извлечения экстрактов.

Расширился круг объектов, анализируемых с применением микроэкстракции. Кроме воды (59%), это пищевые продукты (21%), биологические жидкости (8%), объекты окружающей среды (4%), высокочистые вещества и технические образцы (4%), фармацевтические препараты (3%). Анализ образцов твердых веществ проводится через их растворение в матрицах на водной основе. Достигнутые пределы обнаружения находятся на уровне 0.0002–0.005 мкг/л.

Сессия: 28-Ст/31 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 6 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Вольтамперометрическое поведение Sb(III) и Bi(III) в кислых минерально-органических средах с высокой сольватирующей способностью

Трубачев А.В., Трубачева Л.В.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, trub_av@mail.ru

Применение смешанных минерально-органических растворителей в вольтамперометрии *p*-элементов позволяет расширить область эффективных фоновых сред для селективного определения их малых количеств. Известно, что применение растворителей с высокими значениями донорных чисел в качестве составляющих фоновых электролитов (ДМСО, ДМФА) позволяет повышать точность и селективность определения аналитов в сложных по составу объектах. Формирование соответствующих электроаналитических сигналов зависит от физико-химических свойств фоновых сред, их химического состава, соотношения органического и неорганического компонента, при этом одним из определяющих факторов является образование в растворе комплексных частиц, включающих в состав координационной сферы молекулы органических растворителей, электрохимически активные формы которых имеют различные концентрационные области существования.

Известно, что ионы Sb(III) и Bi(III) способны восстанавливаться на электродах в среде ряда органических растворителей, однако электровосстановление данных ионов на фоне смешанных растворителей исследовано недостаточно.

Изучение электровосстановления сурьмы(III) в диметилсульфоксид- и диетилформаидсодержащих водных азотнокислых растворах показало, что оно протекает в области потенциалов от -0,32 до -0,36 В (нас.к.э.), характеризуется достаточно высокими значениями предельных токов и сдвигом катодных потенциалов в область более отрицательных значений с увеличением концентрации ДМСО(ДМФА). Найдено, что изменение концентрации ДМФА от 2 до 6 моль/л вызывает сдвиг потенциала, равный 80 мВ, а при аналогичном изменении концентрации ДМСО он составляет 140 мВ. Установлено, что электродный процесс протекает необратимо с участием $3e^-$ при диффузионном контроле предельного тока, который линейно зависит от содержания Sb(III) в области концентраций от $6{,}5\cdot10^{-5}$ до $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л. Показано, что в объеме раствора образуются комплексные частицы, содержащие 6 молекул растворителя в координационной сфере центрального ионов, а на электроде разряжаются частицы, содержащие 1 молекулу ДМФА и 2 молекулы ДМСО.

Введение ДМФА и ДМСО в ацетатные буферные растворы висмута(III) приводит к формированию хорошо выраженного катодного пика тока Bi(III) в области потенциалов от -0,20 до -0,24 В (нас.к.э.). В обоих случаях электровосстановление висмута((III) протекает необратимо с участием $3e^-$ при диффузионном контроле предельного тока. Анализ величин равновесных потенциалов и токов обмена Bi(III) в зависимости от концентраций ДМФА и ДМСО в растворе показал, что в объеме раствора преобладают комплексные частицы, содержащие в координационной сфере центрального иона 3 молекулы растворителя, а на электроде разряжаются частицы, содержащие, как и в случае сурьмы(III), 1 молекулу ДМФА и 2 молекулы ДМСО. Найдено, что прямо пропорциональная зависимость величины предельного тока Bi(III) от его содержания в растворе соблюдается в области концентраций $4{,}0\cdot10^{-5}$- $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л в случае диметилформамидсрдержащего электролита, и в области концентраций $2{,}0\cdot10^{-4}$- $2{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л в случае диметилсульфоксидсодержащего электролита.

Определение производных 1,4-нафтохинона методом вольтамперометрии на графитовом электроде

Асеева Н.В., Короткова Е.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, natali.shkuratova@mail.ru

В последнее время одной из приоритетных задач является поиск новых противоопухолевых препаратов для уменьшения показателей смертности от рака[1]. Хиноновый каркас представлен во многих используемых в настоящее время противораковых препаратах, также 1,4-нафтохиноны являются активными производными хинона и широко используются в качестве сырья в фармацевтической и агрохимической промышленности. Постоянно сообщается о разнообразной биологической активности производных 1,4-нафтохинона, оказывающих противоопухолевое, противомикробное, противогрибковое, и противовирусное действие [2]. 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон, фунгицид, использующийся в сельском хозяйстве, также является ключевым продуктом, применяющимся для синтеза новых производных 1,4-нафтохинона. В данной работе исследовались электрохимические свойства 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (NQ) на импрегнированном графитовом электроде (ИМГЭ), а также 1,4-нафтохинонов синтезированных на его основе, а именно 2-хлор-3-((4-гидроксифенил) амино)-1,4-нафтохинона (NQ1) и 4-((3-хлор-1,4-нафтохинон-2-ил) амино) фенилсульфофторидата (NQS). Растворы исследуемых веществ были приготовлены в диметилформамиде (ДМФА). В качестве фонового электролита использовали предварительно подкисленный 0,1 М соляной кислотой спиртовой раствор 0,1 М $NaClO_4$ (pH 4,0). Регистрация циклических вольтамперограмм проводилась при следующих условиях: рабочий диапазон потенциалов от -1,0 до 1,2 В, скорость сканирования потенциала 100 мВ/с. Результаты, полученные в результате эксперимента, отображены в таблице 1.

Соединение	Функциональная группа	Епа, В	Епк, В
NQ	**Хиноидная**	0,26 ± 0,05	**-0,13± 0,05**
NQ1	**Иминогруппа**	**-0,51± 0,05**	-0,65± 0,05
	Хиноидная	0,64± 0,05	0,03± 0,05
	Гидроксильная	0,14± 0,05	-
NQS	**Иминогруппа**	-0,4± 0,05	**-0,36± 0,05**
	Хиноидная	0,36± 0,05	0,18± 0,05

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № FSWW-2020-0022 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26001.

Список литературы:

1. Brezak M. C. et al. CDC25 inhibitors as anticancer agents are moving forward //Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents). – 2008. – Т. 8. – №. 8. – С. 857-862.

2. Bhasin D. et al. Anticancer activity and SAR studies of substituted 1, 4-naphthoquinones //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2013. – Т. 21. – №. 15. – С. 4662-4669.

Сессия: 28-Ст/33 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 473 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение метилпарабена методом вольтамперометрии

Асеева Н.В, Петришина И.В., Липских О.И.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск e-mail: nvs26@tpu.ru

Известно, что парабены оказывают негативное влияние на здоровье человека. Поэтому их содержание в продуктах питания, косметике и фармацевтических препаратах должно строго контролироваться. Именно поэтому большое внимание уделяется разработке методик количественного определения парабенов в различных объектах.

Данная работа посвящена разработке методики определения метилпарбена (МП) вольтамперометрическим методом в модельных средах на графитовом электроде. В качестве вспомогательного и электрода сравнения применяли хлоридсеребряные электроды. Эксперименты проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-Lab (Томьаналит, г.Томск). На рисунке 1 показана зависимость сигнала электроокисления МП в зависимости от pH буферного раствора Бриттона-Робинсона. По мере увеличения pH фонового электролита наблюдается увеличение тока электроокисления и смещение потенциала пика в менее электроположительную область. В связи с тем, что в нейтральной среде наблюдается ярко выраженный сигнал с максимальной интенсивность, для дальнейших исследований был выбран pH 6,02.

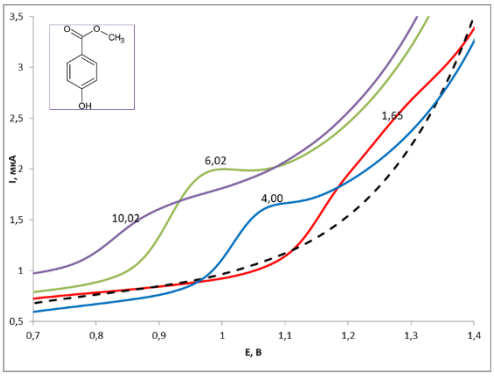


Рис. 1. Зависимость тока сигнала электроокисления от pH раствора.

При выбранных рабочих условиях: Eэ=-1В, tэ=20с, pH=6,02 строили градуировочную зависимость для МП. При увеличении концентрации МП в растворе, происходит пропорциональное увеличение тока электроокисления в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ М с уравнением регрессии $I = 0{,}0111C + 0{,}0101$ ($R^2 = 0{,}9939$). Таким образом, показана возможность определения МП на графитовом электроде при pH 6,02 в достаточно широком диапазоне определяемых концентраций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001

Список литературы:

1. S. Michalkiewicz, M. Jakubczyk, A. Skorupa. Voltammetric Determination of Total Content of Parabens at a Carbon Fiber Microelectrode in Pharmaceutical Preparations // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 1661 – 1675.

Сессия: 28-Ст/34 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 94 / Стендовый

Оределение кофейной, феруловой и *п*-кумаровой кислот при совместном присутствии на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками и поли(феноловым красным)

Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К.

Казанский (Приволжский) ферситет, Казань, Zhupanova.Nastya@mail.ru

Гидроксикоричные кислоты являются одной из основных групп биологически активных веществ, проявляющих иммуностимулирующее и противовоспалительное действие. Они широко распространены в растительном сырье и продуктах питания растительного происхождения, что требует разработки способов их селективного количественного определения. Присутствие электроактивных фенольных фрагментов в структуре гидроксикоричных кислот позволяет использовать для их определения методы электроанализа.

Предложен электрод с послойной модификацией функционализированными полиаминобензолсульфоновой кислотой одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТф) и электрополимеризованным феноловым красным для определения кофейной, феруловой и *п*-кумаровой кислот при совместном присутствии. Найдены условия электрополимеризации фенолового красного на электроде, модифицированном ОУНТф. Использование последних в качестве подложки повышает эффективную площадь поверхности электрода, скорость электронного переноса и проводимость электрода. Полимерное покрытие получали в условиях потенциодинамического электролиза, что обеспечивает высокую воспроизводимость получаемого покрытия и позволяет контролировать его толщину. Электрополимеризация фенолового красного приводит к формированию непроводящего покрытия, что подтверждается уменьшением токов окисления по мере увеличения числа циклов сканирования потенциала. Проведена оптимизация условий электрополимеризации на основе вольтамперных характеристик смеси рассматриваемых гидроксикоричных кислот. Варьирование условий электрополимеризации фенолового красного (концентрации мономера, pH фонового электролита, числа циклов сканирования и параметров электролиза) показало, что полимерное покрытие следует получать из 75 мкМ раствора мономера 10-кратным циклированием потенциала в диапазоне от -0.3 до 1.2 В со скоростью 75 мВ/с в среде 0.1 М NaOH. Электрод с таким полимерным покрытием обеспечивает хорошо разрешенные пики и максимальные токи окисления кофейной, феруловой и *п*-кумаровой кислот при совместном присутствии.

Рассмотрено электроокисление гидроксикоричных кислот на поли(феноловый красный)-модифицированном электроде. Варьирование pH фонового электролита показало, что электроокисление сопровождается переносом протонов. Изменение вольтамперных характеристик кофейной, феруловой и *п*-кумаровой кислот при изменении скорости сканирования потенциала показало, что электроокисление контролируется диффузией электроактивных частиц. Найдены параметры электроокисления рассматриваемых гидроксикоричных кислот и предложены соответствующие схемы окисления.

Разработан способ определения кофейной, феруловой и *п*-кумаровой кислот при совместном присутствии в дифференциально-импульсном режиме в кислой среде.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Сессия: 28-Ст/35 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 91 / Стендовый

Электрохимические подходы к оценке антиоксидантных свойств эфирных масел

Калмыкова А.Д., Зиятдинова Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

В последнее время все большее внимание уделяется исследованию растительного сырья и продукции на его основе, к числу которых относятся эфирные масла. Интерес к ним связан с применением в составе ароматерапии и также вспомогательной терапии широкого круга заболеваний человека. Одним из новых трендов является применение эфирных масел в пищевой промышленности в качестве добавок, обеспечивающих антиоксидантный и антибактериальный защитный эффекты, что позволяет увеличить срок хранения готовой продукции. Поэтому разработка способов определения активных компонентов и обобщенных показателей эфирных масел является актуальной задачей, для решения которой традиционно применяют хроматографию. Поскольку одним из типов активных компонентов эфирных масел являются антиоксиданты, то оценка обобщенных антиоксидантных показателей представляет практический интерес.

Способность антиоксидантов участвовать в реакциях переноса электрона позволяет применять для их определения методы электроанализа, в частности, реакции окисления на электродной поверхности или взаимодействие с электрогенерированными титрантами. Эти подходы хорошо зарекомендовали себя в оценке обобщенных антиоксидантных показателей широкого круга объектов, в том числе на основе растительного сырья. Однако эфирные масла как объекты анализа не рассматриваются.

Изучены реакции индивидуальных антиоксидантов эфирных масел с электрогенерированными бромом и гексацианоферрат(III) ионами и проведена оценка обобщенных антиоксидантных параметров эфирных масел (интегральной антиоксидантной емкости по реакции с электрогенерированным бромом и железовосстанавливающей способности по реакции с электрогенерированными гексацианоферрат(III) ионами). Проведен скрининг 15 образцов эфирных масел из различных видов растительного сырья (гвоздики, корицы, мускатного ореха, бергамота, имбиря, тимьяна, базилика, лаванды, майорана, аниса, розмарина, шалфея, жасмина, иланг-иланг и нероли). Показано, что наибольшие значения антиоксидантных показателей демонстрируют гвоздика и корица, что подтверждается данными по составу этих масел, установленному методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Рассмотрено вольтамперометрическое поведение эфирных масел на модифицированном карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками стеклоуглеродном электроде в дифференциально-импульсном режиме на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0. На вольтамперограммах регистрируются пики окисления в областях 0.0 – 0.75 и 0.75 – 1.5 В, соответствующие окислению фенольных соединений и терпеноидов соответственно, что подтверждается данными для индивидуальных соединений этих классов. Предложен способ хроноамперометрической оценки антиоксидантной емкости эфирных масел.

Полученные электрохимически антиоксидантные параметры согласуются с результатами стандартных методов (антиоксидантной емкостью по реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом и общим содержанием фенольных соединений по Фолину-Чокальтеу). Для большинства эфирных масел определение содержания фенольных соединений невозможно вследствие образования эмульсий при добавлении фотометрических реагентов.

Сессия: 28-Ст/36 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 116 / Стендовый

Вольтамперометрическое определение гесперидина на электроде, модифицированном поли(феруловой кислотой)

Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, elviraeakupova96@mail.ru

Химически модифицированные электроды с полимерными покрытиями являются одним из востребованных направлений развития современного электроанализа. Среди мономеров можно выделить фенольные кислоты, в частности, галловую, сиреневую, ванилиновую, *n*-кумаровую, кофейную и феруловую, электрохимическая полимеризация которых приводит к формированию непроводящих покрытий. Поэтому их успешно сочетают с проводящими наноматериалами. Так, в качестве платформы для дальнейшей электрополимеризации подходящего мономера применяют углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки и углеродную чернь). Такой подход перспективен с электроаналитической точки зрения, поскольку углеродный наноматериал обеспечивает проводимость и большую рабочую площадь поверхности электрода, а полимерная пленка – селективность и избирательность отклика электрода на целевой аналит или группу аналитов. Такой подход представляет интерес для определения природного флаванона цитрусовых фруктов (апельсина, танжело и лайма) – гесперидина.

Для решения этой задачи предложен стеклоуглеродный электрод, модифицированный многостенными углеродныи нанотрубками и электрополимеризованной феруловой кислотой. Электрополимеризацию феруловой кислоты впервые проводили в 0.1 M NaOH. Варьирование рабочих условий электрополимеризации (концентрации мономера, числа циклов сканирования потенциала, параметров электролиза) показало, что полимерное покрытие, полученное из 250 мкМ растворе мономера пятнадцатикратным циклированием потенциала от -0.2 до 1.0 В со скоростью 100 мВ/с обеспечивает наилучший отклик гесперидина. При этом наблюдается 2.8- и 8.9-кратное увеличение токов окисления гесперидина по сравнению с электродом на основе многостенных углеродных нанотрубок и немодифицированным электродом соответственно, а также смещение потенциала окисления на 50 мВ.

Электроды охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и электрохимических методов. Для модифицированных электродов наблюдается статистически значимое увеличение эффективной площади поверхности и уменьшение сопротивления переносу заряда, что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона и подтверждает эффективность предложенной модификации.

Методом циклической вольтамперометрии оценены параметры электроокисления гесперидина на полимер-модифицированном электроде. Установлено, что гесперидин окисляется необратимо (α = 0.39) с участием протонов. Максимальные токи окисления наблюдаются при pH 5.5. Электроокисление гесперидина контролируется диффузией (D = $(4.1\pm0.3)\times10^{-5}$ см^2/с), в реакции участвуют два электрона, что соответствует образованию *о*-хинона в кольце В. Стандартная гетерогенная константа скорости переноса электрона равна составляет 2.4×10^{-3} см/с.

Разработан способ прямого дифференциально-вольтамперометрического определения гесперидина на электроде, модифицированном поли(феруловой кислотой), в среде фосфатного буферного раствора pH 5.5. Показана селективность отклика электрода на гесперидин в присутствии типичных мешающих компонентов и структурно родственных соединений.

Сессия: 28-Ст/37 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 96 / Стендовый

Вольтамперометрический энантиоселективный сенсор на основе бетулиновой кислоты для определения энантиомеров напроксена

Зильберг Р.А., Вакулин И.В., Терес Ю.Б., Булышева Е.О.

Башкирский Государственный университет, г. Уфа, ZilbergRA@yandex.ru

В настоящее время актуальной задачей электроаналитической химии является создание модифицированных сенсоров для энантиоселктивного распознавания и определения исследуемых аналитов. Энантиоселективность сенсоров достигается благодаря использованию различных хиральных селекторов, иммобилизованных на поверхности или в объеме электрода, на котором происходит регистрация определяемых энантиомеров [1]. Каждый новый хиральный селектор, вводимый в обиход, существенно повышает селективность и надежность распознавания.

В настоящей работе были изучены возможности бетулина и его производных (олеаноловая кислота, бетулиновая кислота, С2-пропаргильное производное бетулиновой кислоты, метиловый эфир бетулиновой кислоты) в качестве хиральных селекторов композитного вольтамперометрического сенсора для распознавания и определения энантиомеров напроксена. Аналитическим сигналом был выбран второй пик окисления напроксена, так как коэффициент селективности $i_{p2R}/i_{p2S} > i_{p1R}/i_{p1S}$. Наибольшая разница в аналитических сигналах наблюдалась для стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного бетулиновой кислотой (БК) (Δi_2 = 2.29 мкА). Разработанный энантиоселективный вольтамперометрический сенсор, использующий в качестве хирального селектора БК облодает значительным преимуществом – возможность введения в композит помимо полиэлектролитного комплекса хитозана и N-сукцинил-хитозана (ПЭК) частиц цеолита (Ц). С использованием методов вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии оптимизированы условия модифицирования электродов. Установлены аналитические характеристики сенсоров, условия регистрации вольтамперограмм энантиомеров в лекарственных препаратах, смесях энантиомеров и биологических жидкостях. Правильность определения энантиомеров предложенным вольтамперометрическим сенсором изучали с помощью метода «введено-найдено» на модельных растворах чистых R- и S-напроксена. Сенсор с высокой точностью определил концентрации модельных растворов во всем линейном диапазоне, относительное стандартное отклонение и значения относительной погрешности измерений во всех случаях не превышают 0.3%, что говорит о хорошей воспроизводимости и высокой правильности измерений. Изучены особенности взаимодействия R- и S-энантиомеров напроксена с БК посредством расчета структур комплексов в полуэмпирическом приближении RM1 (HyperChem 8.10). По данным расчетов основной вклад в образование комплекса вносят водородные связи между карбоксильными группами напроксена и БК. При этом аддукт R-напроксен*БК является более выгодным, что подтверждает большую энантиочувствительнойсть БК модифицированного электрода по отношению к R-энантиомеру.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, https://rscf.ru/project/21-13-00169/

Список литературы:

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080-1096. – DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.

Сессия: 28-Ст/38 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 112 / Стендовый

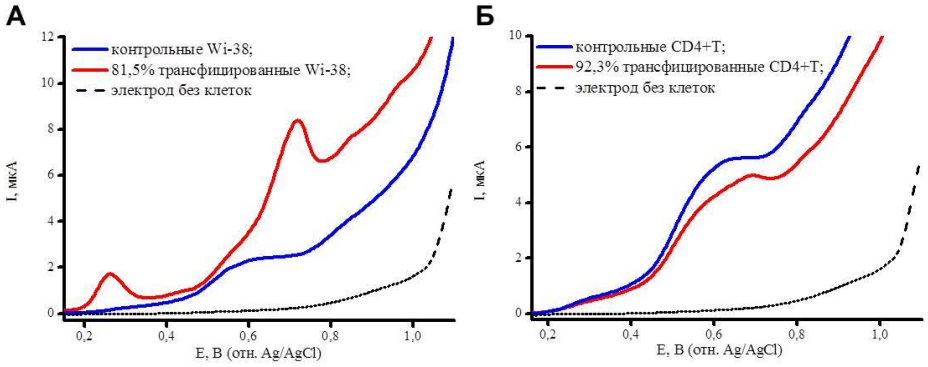
Электрохимический анализ процесса трансфекции в эукариотических клетках Wi-38 и CD4+T

Агафонова Л.Е., Жданов Д.Д., Гладилина Ю.А., Шумянцева В.В.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Москва, agafonovaluba@mail.ru

Успешная доставка плазмидной ДНК в клетки является решающим шагом для изучения клеточных процессов, молекулярных механизмов заболеваний и коррекции генетических нарушений с помощью генной терапии. Эффективность трансфекции обычно оценивается флуоресцентными методами, однако трансфицированные вещества должны кодировать репортерные флуоресцентные белки (чаще всего зеленый флуоресцентный белок, GFP), что приводит к увеличению размера плазмиды и, как следствие, к снижению уровня трансфекции и терапевтической эффективности.

В настоящей работе предложен электрохимический подход для оценки эффективности трансфекции ДНК в эукариотических клетках, основанный на прямом анализе электрохимических сигнатур контрольных и трансфицированных клеток в диапазоне потенциалов (0 ÷ + 1,1) В методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии с использованием трехконтактных электродов, получаемых методом трафаретной печати и модифицированных функционализированными углеродными нанотрубками. Чувствительность предлагаемого метода составляет 4000 клеток/электрод, тогда как с помощью проточной цитометрии для получения статистически значимых данных необходимо анализировать 30000 клеток. Предлагаемый метод электрохимического анализа клеток можно использовать для включения плазмиды pTagGFP2-N с терапевтически значимым геном без использования TagGFP2 в качестве репортерного гена для экспрессии GFP в качестве маркера в клетках. Предлагаемый метод был применен к трансфицированной диплоидной линии клеток фибробластов человека Wi-38 и нормальным CD4+T-лимфоцитам человека. Электрохимические сигнатуры клеток (Рис. А, Б) продемонстрировали существенные различия в поведении трансфицированных клеток по сравнению с контрольными клетками для Wi-38 и CD4+T, соответственно.



Работа выполнена в рамках проекта по созданию и развитию научных центров мирового уровня «Цифровой дизайн и персонализированное здравоохранение» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение No 075-15-2022-305).

Сессия: 28-Ст/40 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 368 / Стендовый

Вольтамперометрическое определение мельдония на модифицированном углеродсодержащем электроде

Крюковский В.П., Слепченко Г.Б., Моисеева Е.С., Нурпейис Е.Е.

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет, г.Томск
E-mail: asmint@mail2000.ru

Допинг всегда был критическим вопросом с точки зрения этических и медицинских причин. В связи с этим Всемирное антидопинговое агентство (ВАДА) прилагает значительные усилия по запрету анаболических средств, гормонов и модуляторов метаболизма (ралоксифен, мельдоний, теофиллин и др.). Поэтому чувствительное и селективное определение этих веществ в биологических и фармацевтических образцах имеет большое значение. Электроаналитические методы выделяются как чувствительные, надежные, быстрые и экологически чистые варианты по сравнению с другими методами. Для повышения эффективности индикаторных электродов используются многочисленные модификаторы, в том числе и углеродсодержащие. Для создания электрода нами исследованы такие модификаторы, как упорядоченный мезопористый углерод, микропористый углерод, углеродные нанотрубки и нанопорошки оксидов металлов. В растворенную полимерную матрицу, состоящую из поливинилиденфторида добавляется модификатор в виде многостенных углеродных нанотрубок, и мезопористого углерода. Далее на поверхность графитового электрода был нанесен раствор модификатора и в течении 12 часов выдерживается при комнатной температуре.

Нами получены циклические вольтамперограммы мельдония на буферном растворе Бриттона-Робинсона при pH 9,2 с использованием модифицированного электродсодержащего электрода (МУЭ). Смещение потенциалов катодного и анодного пика указывают на необратимый электродный процесс. При выборе потенциала и времени электронакопления нами получены рабочие условия вольтамперометрического определения мельдония и замечено, что зависимость высоты аналитического сигнала слабо изменяется от времени накопления, что свидетельствует об осложнении электрохимического процесса мешающими адсорбционными процессами. Сравнение градуировочных зависимостей мельдония, полученных на стеклоуглеродном электроде и МУЭ свидетельствуют о повышении чувствительности нового электрода на 40-50%.

Таким образом, установлены рабочие условия количественного определения мельдония методом дифференциальной вольтамперометрии с использованием модифицированного углеродсодержащего электрода. Предложенный электрод на основе мезоструктурированных материалов углерода обеспечивают чувствительный, селективный, удобный, недорогой и быстрый анализ. Проведены анализы мочи спортсменов на содержание мельдония и проведена проверка правильности методом «введено-найдено». Получена удовлетворительная сходимость результатов определения.

В заключение можно отметить, что электрохимические методы могут использоваться вместо традиционных хроматографических методов в спортивном зондировании, поскольку они имеют некоторые ключевые преимущества, такие как экономичность, быстрота и чувствительность.

Сессия: 28-Ст/41 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 195 / Стендовый

Влияние природы «зеленых» металлов-модификаторов на аналитические характеристики толстопленочных углеродсодержащих электродов для определения ионов никеля и формальдегида методом вольтамперометрии

Кифле А.Б., Малахова Н.А., Козырина Ю.В., Сараева С.Ю., Козицина А.Н.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, E-mail: s.yu.saraeva@urfu.ru

Долгое время ртуть была предпочтительным материалом для электродов в вольтамперометрии. Токсичность ртути и соответствующие законодательные требования к ее использованию и утилизации подтолкнули исследователей к использованию т. наз. «зеленых» металлов – висмута, сурьмы, олова – как альтернативных материалов электродов. Наибольшее применение нашли стеклоуглеродные электроды (СУЭ), модифицированные пленками данных металлов. Однако СУЭ отличает высокая стоимость и необходимость механической обработки поверхности. Таких недостатков нет у печатных толстопленочных углеродсодержащих электродов (ТУЭ).

Впервые изучено влияние условий электролитического осаждения «зеленых» металлов при постоянном потенциале на поверхность одной и той же подложки на аналитические характеристики определения ионов никеля (II) и формальдегида (ФМ). Пленки металлов осаждали во избежание гидролиза из кислых растворов без или с добавлением комплексообразователей при различных потенциалах и временах электролиза. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что условия осаждения висмута на поверхность ТУЭ существенным образом влияют на размерность образующихся на поверхности ТУЭ дендритных структур (от 40 до 1000 мкм) и степень покрытия поверхности висмутом (от 10 до 95 %). Сурьма и олово образуют аморфные структуры. Количество каждого осажденного металла контролировали также по площади пиков при регистрации линейных вольтамперограмм его растворения с поверхности ТУЭ при скорости развертки 0.1 В/с. Способы модифицирования оценивали путем сравнения величин угла наклона градуировочных графиков (ГГ) для никеля (II) и ФМ, степени линейности ГГ, показателя правильности. Область линейности ГГ по площади пика в выбранных условиях модифицирования составляет для ТУЭ/Bi: 0,5–20,0 мкг/л Ni(II); ПКО = 0,2 мкг/л; ПО = 0,06 мкг/л, что ниже значений, приведенных в статьях по определению никеля на СУ, ТУЭ и микроэлектродах, модифицированных пленкой висмута. ГГ для ТУЭ/Sb: область линейности – 5–50 мкг/л Ni(II), ПКО = 4,3 мкг/л, ПО = 1,3 мкг/л, что не уступает известным электродам. ТУЭ/Sn показал низкую чувствительность к ионам Ni(II), что делает невозможным его применение в анализе.

По ЦВА в фосфатном буферном растворе установлено необратимое электрохимическое восстановление ФМ на ТУЭ/Bi и ТУЭ/Sb. На ТУЭ/Sn электропревращение ФМ не зарегистрировано. Область линейности ГГ ФМ по площади пика в выбранных условиях модифицирования составляет для ТУЭ/Bi: 0,01–5,0 мг/л ФМ, ПО = 0,002 мг/л; для ТУЭ/Sb: 1–5 мг/л ФМ, ПО = 0,29 мг/л. Чувствительность модифицированных «зелеными» металлами» ТУЭ к Ni(II) и ФМ падает в ряду Bi → Sb → Sn. Количество и структура пленки «зеленых» металлов существенным образом влияет на аналитические характеристики модифицированных ТУЭ. Наименьшая чувствительность к аналитам характерна для электродов с наименьшим количеством осадка, а также при образовании толстой пленки металла.

Сессия: 28-Ст/42 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 265 / Стендовый

Электрохимическое определение хлорамфеникола в водных растворах с применением карбазольных производных 1,3-/1,4-диазинов и пентафтор-2*H*-имидазолов в качестве элементов молекулярного распознавания

Зайдуллина Р.А.[1], Свалова Т.С.[1], Малышева Н.Н.[1], Вараксин М.В.[1,2], Вербицкий Е.В.[1,2], Чарушин В.Н.[1,2], Чупахин О.Н.[1,2], Козицина А.Н.[1]

[1] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*
[2] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620108 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22*
zaidullina.regina@urfu.ru

Стремительный рост численности населения и темпов урбанизации, мировое перепроизводство, неограниченное потребление природных ресурсов неизбежно приводит к стремительному ухудшению качества окружающей среды и пищи. Разработка новых подходов и портативных устройств позволит реализовать доступное и быстрое определение интегральных показателей качества среды или пищи и/или индивидуальных веществ «на месте» с дальнейшей оценкой необходимости проведения более детального анализа в стационарных лабораториях. В основе конструкций портативных устройств для первичного мониторинга могут быть использованы агенты селективного молекулярного распознавания небиологической природы («искусственные рецепторы»). В частности, оригинальные органические соединения с выраженным эффектом внутримолекулярного переноса заряда - карбазольные производные 1,3-/1,4-диазинов и 2*H*-имидазолов, обладают выраженными фотофизическим и электрохимическими свойствами и комплементарны к ряду ароматических нитросоединений. Широкие возможности функционализации таких молекул позволяют осуществлять их эффективную иммобилизацию на поверхности рабочего электрода и наноматериалов.

Настоящая работа посвящена разработке способа электрохимического определения хлорамфеникола в водных объектах с использованием оригинальных органических push-pull молекул - карбазолил-замещенных 1,3-/1,4-диазинов и 2*H*-имидазолов в качестве элементов молекулярного распознавания.

Предлагаемый алгоритм анализа включает прямое электрохимическое восстановление хлорамфеникола на поверхности модифицированного углеродсодержащего электрода, в условиях портативной электрохимической ячейки. В ходе работы изучено электрохимическое поведение хлорамфеникола в микроячейке. Показано усиление тока пика электровосстановления хлорамфеникола на модифицированных электродах, что согласуется с результатами флуорометрического титрования. Рассчитаны константы Штерна-Фольмера, предложен и теоретически обоснован донорно-акцепторный механизм супрамолекулярного взаимодействия аналит-рецептор. Разработаны подходы к иммобилизации рецепторных молекул на поверхности электрода посредством создания электропроводящих функциональных слоев. При выбранных рабочих условиях наилучшие аналитические характеристики получены на углеродсодержащем электроде, модифицированном карбазольным производным пентафторфенил-замещенного 2*H*-имидазола: $I = 0{,}0037 \cdot C_{ХА,мкг/л} + 1{,}013$, ПО=0,11 мкг/л, линейный диапазон составляет 0-160 мкг/л. Дальнейшие исследования будут направлены на обеспечение селективности анализа посредством создания на поверхности электродов полимеров с молекулярными отпечатками.

Исследования выполнены при финансовой РНФ (проект № 20-73-10077).

Сессия: 28-Ст/43 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 387 / Стендовый

Бесферментное электрохимическое определение холестерина в апротонной среде на платиновом электроде, модифицированном производными бипиридина и тиофена

Степанова М.И., Охохонин А.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.E-mail: devyatova_mi@mail.ru

На сегодняшний день, контроль уровня биологических показателей, таких как холестерин, осуществляется в основном ферментативными методами, где в качестве чувствительного элемента используют вещества белковой природы – ферменты. Применение ферментов обусловлено их хорошей специфичностью и селективностью по отношению к анализируемым веществам, но применение ферментных методов имеет ряд недостатков, связанных со строгими условиями хранения, дороговизной анализа. Поэтому одной из актуальных задач является упрощение и удешевление процедур по определению основных биологических аналитов. Перспективным направлением является разработка бесферментных электрохимических сенсоров, в частности, на основе электрокатализаторов для определения электронеактивных веществ.

Таким образом цель данной работы состояла в исследовании электрокаталитических свойств новых органических молекул, содержащих бипридиновый и тиофеновый фрагменты в электрохимическом бесферментном окислении холестерина.

Исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT204 и трехэлектродной электрохимической ячейки. В качестве рабочего электрода применяли платиновый планарный электрод, в качестве модификаторов электрода использовали содержащие тиофен новые производные бипиридина, синтезированные сотрудниками Кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ. Определения проводили, используя циклическую вольтамперометрию в среде ацетонитрил/$LiClO_4$.

В результате проведенных исследований была проведена иммобилизация исследуемых молекул на поверхность платинового электрода путем их самопроизвольной сорбции и путем электрополимеризации по тиофеновому фрагменту. На модифицированных такими способами электродах были зафиксированы вольтамперометрический сигнал в отрицательной области потенциалов и аналитический сигнал в виде прироста пика тока окисления платины в присутствии холестерина. На немодифицированном электроде аналитический сигнал в присутствии холестерина не зафиксирован.

Таким образом, изучаемые производные бипиридина и тиофена являются перспективными материалами для бесферментных сенсоров для определения холестерина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-13-00142).

Сессия: 28-Ст/44 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 406 / Стендовый

Количественное определение этил 6-нитро-7-(4’ – нитрофенил) – 5 -этил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин-3-карбоксилата как потенциального противоопухолевого средства методом вольтамперометрии

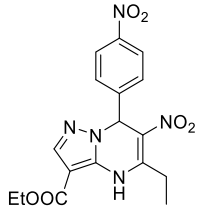
Можаровская П.Н.[1], Терехова А.А[1], Ивойлова А.В.[1], Иванова А.В.[1], Козицина А.Н.[1], Русинов В.Л.[1,2]

[1]*Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

[2] *Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22*
E-mail: pnmozharovskaia@urfu.ru

Согласно ВОЗ, рак входит в перечень социально значимых заболевании. Медикаментозное лечение рака бывает затруднено из-за ряда проблем: нарастающей резистентности опухолевых клеток к химиотерапевтическим средствам, неспецифичность действия химиопрепаратов и образование побочных реакций данного вида терапии. Поэтому в настоящее время актуальны поиск новых мишеней и препаратов для химиотерапии и разработка методов их количественного определения для контроля качества на производстве. Одной из таких мишеней в химиотерапии является казеинкиназа 2 (СК2). На основе нитросодержащих пиразолопиримидинов сотрудниками Уральского Федерального Университета было разработано потенциальное лекарственное средство - этил 6-нитро-7-(4’ – нитрофенил) – 5 -этил-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидин-3-карбоксилат (соединение **1**) - с противоопухолевой активностью в отношении СК2.

Поскольку способы определения нового синтезированного соединения не описаны, то, требуется разработка метода его количественного определения. Одним из информативных методов является вольтамперометрия. Поэтому целью данной работы являлось разработка методики количественного определения **1** на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) вольтамперометрическим методом.



1

*Рис.1 – Структурная формула соединения **1***

Методом ЦВА на СУЭ в смешанном растворе трис-HCL и этанола (1:1) pH 7.5 установлено, что электрохимический отклик первого пика восстановления принадлежит нитрогруппе, сопряженной с фенильным кольцом **1.** Это предположение подтверждают данные, полученные при помощи квантово химических расчетов, которые указывают на то, что самая большая локализация НСМО находится у нитрогруппы, сопряженной с фенильным кольцом Ток восстановления **1** достигает максимальных значений при pH 7.5.

Сравнение различных вариантов вольтамперометрии (линейной, ДИП и КвВ) позволило подобрать оптимальный режим регистрации вольтамперограмм КвВ со следующими параметрами: скорость развертки 0.15 В/с, амплитуда импульса 80 мВ, частота 25 Гц. Область линейности градуировочного графика (ГГ) с использованием разработанного метода в смешанном растворе трис-HCL и этанола (1:1) pH 7.5 составляет 5 – 500 мг/л **1**: Q(мкКл) = (0.0065C±0.0001) + (0.120±0.027) с коэффициентом корреляции 0.987. Предел обнаружения, рассчитанный по ГГ, составляет 0.8 мг/л, предел определения – 2.4 мг/л.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (Н687.42Б.223/20)

Сессия: 28-Ст/45 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 478 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Влияние кислотности среды на электровосстановление этил 6-нитро-7-(4'-нитрофенил)-5-этил-4,7-дигидропиразоло[1,5-a]пиримидин-3-карбоксилата

А.А. Терехова[1], П.Н. Можаровская[1], А.В. Ивойлова[1],А.В. Иванова[1], А.Н. Козицина[1], В.Л. Русинов[1,2]

[1]*Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*
[2] *Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22, E-mail: alisaterehova2000@gmail.com*

В связи с прогрессированием онкологических заболеваний ведётся постоянный поиск новых противораковых препаратов. Перспективным соединением, проявляющим противоопухолевую активность к казеинкиназе 2 (многообещающей мишени в химиотерапии) является этил 6-нитро-7-(4'-нитрофенил)-5-этил-4,7-дигидропиразоло[1,5-a]пиримидин-3-карбоксилат **(1)**. Электрохимические (ЭХ) методы делают возможным изучение окислительно-восстановительных превращений *in vitro* максимально приближенно к процессам *in vivo*, что может быть основой для установления связи между ЭХ и биологической активностями. Одной из задач, входящих в изучение редокс-механизма **1** является исследование влияния кислотности среды на его электровосстановление (ЭВ).

Ранее было показано, что электропревращение **1** на стеклоуглеродном электроде происходит необратимо в 2 стадии, предположительно первая стадия при потенциале - 0,86В соответствует восстановлению нитрогруппы, сопряженной с бензольным кольцом. Для изучения влияния кислотности среды на ЭВ соединения **1** регистрировали ЦВА в смеси трис-буфера и этанола 95% 1:1 в диапазоне pH с 7,5 до 9,5. При более низких значениях pH не удалось достигнуть истинных растворов, поэтому эксперименты в таких условиях не проводились. С ростом pH от 7,5 до 9,5 потенциалы первого пика сдвигаются в катодную область, величина токов снижается, и форма кривых меняется на более пологую. Такое осложнение электровосстановления может объясняться непосредственным участием протонов в ЭХ реакции.

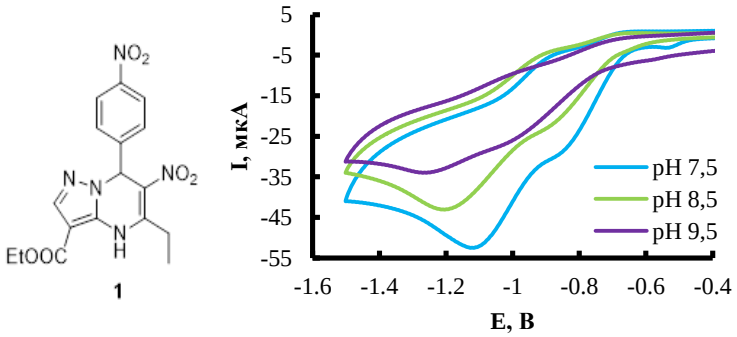


*Рисунок 1 – ЦВА соединения **1** (C = 1,5 мМ), зарегистрированные на СУЭ (S = 7,065 мм^2) при v = 0,1 В/с после продувки аргоном в смеси трис-буфера и этанола 1:1 при различных pH и структурная формула соединения **1**.*

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (Н687.42Б.223/20).

Сессия: 28-Ст/46 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 479 / Стендовый

Вероятный механизм электропревращений и вольтамперометрический способ количественного определения потенциального лекарственного препарата Триазида

Ивойлова А.В.[1], Цмокалюк А.Н[1], Можаровская П.Н.[1], Малахова Н.А.[1], Иванова А.В.[1], Козицина А.Н.[1], Русинов В.Л.[1,2]

[1]Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
[2] Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22, mail: shyra-8@mail.ru

Триазид (ТД) - 5-метил-6-нитро-7-оксо-1,2,4-триазоло [1,5-а] пиримидин-аргинин моногидрат - новый эффективный противовирусный препарат класса азолазазинов, который в настоящее время проходит клинические испытания в НИИ гриппа (Санкт-Петербург). Механизм действия данного класса препаратов до конца не изучен. Поэтому изучение процесс превращения препарата представляет большой интерес. Разработка новых ЛР влечет за собой и развитие методов фарманализа. ЭХМА делают возможным изучение превращения препарата *in vitro* максимально приближенное к процессам, протекающим с лекарством *in vivo*. А в сочетании с другими методами позволяют зафиксировать промежуточные продукты этих превращений. Так же при создании методики количественного определения лекарвтенного средсвта ВА не уступает в чувствительности и селектвности методу ВЭЖХ.

Целью работы является исследование превращений Триазида физико-химическими методами и создание на основе результатов исследований нового вольтамперометрического способа количественного определения основного вещества в лекарственной форме.

Результаты исследований редокс-превращений показали, что необратимое восстановление ТД в водной среде происходит за счет восстановления нитрогруппы, сопряженной с ароматической системой, протекает в одну шестиэлектронную стадию с образованием соответствующего гетероциклического амина через образование дианион-раикала. В апротонных средах ТД восстанавливается в две стадии. Перенос первого электрона сопровождается конкуренцией реакций протонирования и образованием димерных продуктов с участием исходного соединения ТД. При потенциалах второй стадии обратимо восстанавливается гетероциклический анион ТД, образуя дианион-радикал. ЭПР спектр этой частицы зарегистрирован при ЭВ ТД в присутствии Bu_4NOH. Полученный ЭПР спектр аддуктов радикальных частиц со спиновой ловушкой ТМПО может быть описан как суперпозиция ЭПР спектров указанных радикалов.

На основании исследований механизма электропревращений исследований ТД разработана и валидирована методика количественного вольтамперометрического определения ТД в фармацевтической субстанции на СУЭ в условиях продувки растворов инертным газом. МОК Триазида в фармацевтической субстанции – 6,3 мг/л. В рамках выбранного диапазона концентраций была доказана правильность, прецизионность и линейность методики.

Так как СУЭ имеет ряд существенных проблем для применения его в качестве индикаторного электрода на производстве, были проведены соответствующие исследования по созданию ЭХ сенсора на ТУЭ, лишенного данных недостатков. Исследовано влияние различных углеродных нано модификаторов (сажа, функционализированная сажа, углеродные нанотрубки) на аналитической сигнал ТД. Количественно охарактеризована связь между природой модификатора и аналитическим сигналом нитрогруппы препарата ТД. Выявленные закономерности позволили разработать новый электрохимический сенсор и способ для количественного вольтамперометрического определения ТД в фармацевтической субстанции. Минимально определяемая концентрация ТД в фармацевтической субстанции – 9.3 мг/л. Результаты определения ТД методом ВА в фармацевтической субстанции совпали с известным методом определения ТД методом ВЭЖХ. При этом предел количественного определения ТД разработанного способа почти в 50 раз превосходит метод ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-29-08015 мк

Сессия: 28-Ст/47 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 234 / Стендовый

Энантиоселективный вольтамперометрический сенсор на основе мезопористой графитированной сажи и неоментилциклопентадиена для определения энантиомеров триптофана

Назыров М.И., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, mnazyrov@list.ru

Распознавание и определение энантиомеров биологически активных веществ играет большую роль в современной медицине и фармацевтике, так как живые организмы по-разному проявляют реакцию на их присутствие. В данной работе для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Трп) представлен вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного мезопористой графитированной сажей Carbopack X и производным фульвена неоментилциклопентадиеном.

С использованием методов электрохимической импедансной спектроскопии, циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ) изучены электрохимические и аналитические характеристики разработанного сенсора. Установлено, что при нанесении на поверхность электрода модификаторов КВВ отличаются как по токам пиков, так и потенциалам (I_{pD}/I_{pL}=1.37, ΔE_p= 40 мВ). Также проведено определение и распознавание энантиомеров Трп в смеси. На рис. 1 показано, что с увеличением содержания L-Трп высоты пиков окисления падают, а значения потенциалов смещаются в сторону более положительных величин. Это говорит о возможности использования предложенного сенсора в смеси энантиомеров, что имеет большое значение с практической точки зрения. Правильность определения во всех случаях составляла не ниже 96%, RSD не превышало 5%.

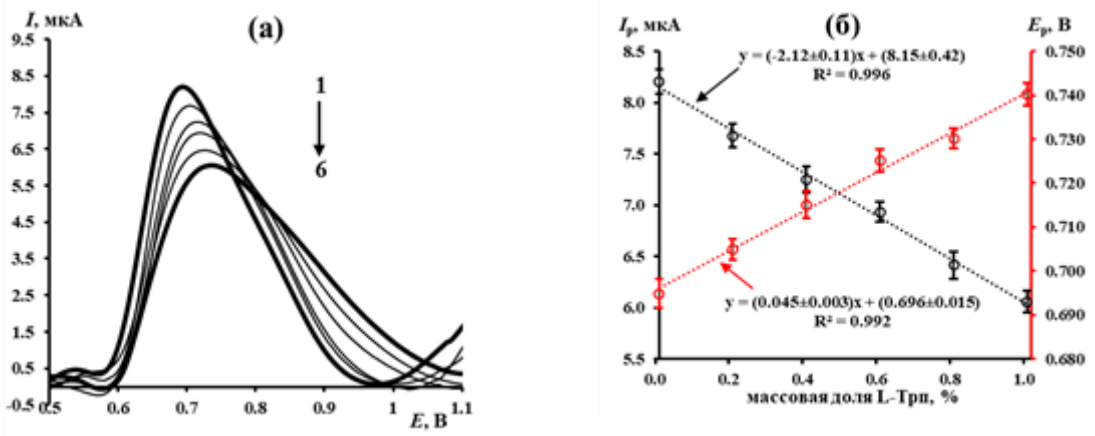


Рис. 1. (а) КВВ смеси энантиомеров Трп с разным содержанием L-Трп (1→6: 0, 20, 40, 60, 80, 100%); (б) зависимости I_p и E_p от массовой доли L-Трп.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-13-00169)

Список литературы:

1. Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova [et al.] J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839. – DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115839.

2. L. R. Zagitova, V. N. Maistrenko, Y. A. Yarkaeva [et al.] J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 880. P. 114939. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114939.

3. Y. A. Yarkaeva, E. N. Islamuratova, L. R. Zagitova [et al.] Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 76. No 11. P. 1345-1354. DOI 10.1134/S1061934821110162.

4. R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, Y. A. Yarkaeva, D. I. Dubrovsky [et. al.] J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. P. 1237–1247. DOI 10.1134/S1061934819110133.

Определение энантиомеров клопидогреля с помощью энантиоселективного сенсора на основе мезопористой графитированной сажи Carbopack X и неоментициклопентадиена

Назыров М.И., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, mnazyrov@list.ru

Среди новых хиральных материалов, перспективных в создании энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС), интерес представляют мезопористый углерод и наноструктурированная сажа, обладающие химической инертностью, большой электропроводностью и высокой удельной поверхностью, а также упорядоченной на наноразмерном уровне структурой пор, обеспечивающей высокие скорости массопереноса. Применение таких материалов в ЭВС позволяет существенно повысить чувствительность и селективность аналитического отклика, ориентированного на определение энантиомеров, а также достоверность их распознавания в реальных объектах [1-3]. Физические и химические свойства подобных материалов могут быть существенно улучшены за счёт модифицирования пор различными хиральными компонентами. В данной работе для распознавания и определения энантиомеров Клп представлен вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного мезопористой графитированной сажей Carbopack X (CpX) и производным фульвена неоментилциклопентадиеном (НМЦ). Клопидогрел (Клп) – антиагрегант, широко применяемый в профилактике ишемической болезни сердца, инфаркта миокарда и инсульта. В ходе изучения литературных данных была найдена лишь одна работа, описывающая определение и распознавание R- и S-Клп с помощью вольтамперометрических методов, что говорит об актуальности создания ЭВС для их определения. Установлено, что при нанесении на поверхность электрода указанных модификаторов квадратно-волновые вольтамперограммы (КВВ) R- и S-Клп отличаются как по токам пиков, так и потенциалам (I_{pD}/I_{pL}=1.64, ΔE_p= 20 мВ) (рис. 1), при этом значения RSD не превышали 3.5%.

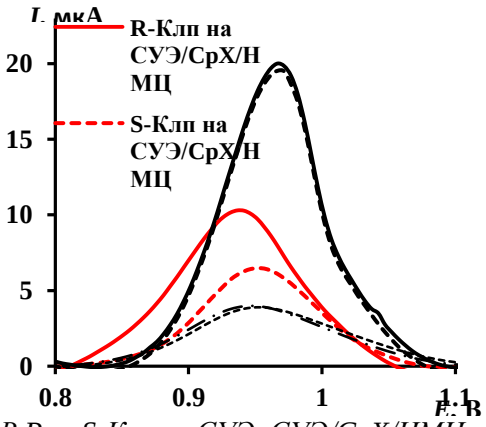


Рис. 1. КВВ R- и S-Клп на СУЭ, СУЭ/CpX/НМЦ и СУЭ/CpX/НМЦ.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-13-00169)

Список литературы:

1. Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova [et al.] J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839. – DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115839.

2. Y. A. Yarkaeva, E. N. Islamuratova, L. R. Zagitova [et al.] Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 76. No 11. P. 1345-1354. DOI 10.1134/S1061934821110162.

Сессия: 28-Ст/49 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 353 / Стендовый

Хиральное определение энантиомеров напроксена с помощью вольтамперометрического сенсора на основе функционализированного N-тозилпролином хитозана и оксида графена

Л.Р. Загитова, Ю.А. Яркаева, С.И. Гайнанова, А.М. Фазлыева, В.Н. Майстренко

Башкирский государственный университет, г. Уфа, kabirova.lian@yandex.ru

Одним из всемирно популярных членов группы нестероидных противовоспалительных препаратов является напроксен, назначаемый при боли и лихорадке. Известно, что S-напроксен демонстрирует более высокую терапевтическую активность по сравнению с его антиподом. Кроме того, доказано неблагоприятное воздействие энантиомеров напроксена и его метаболитов на различные организмы из-за их токсичности, недостаточной скорости выведения и накопления в водной среде. Поэтому разработка экспресс-методик распознавания и определения энантиомеров напроксена является важной задачей, для решения которой предлагается новая сенсорная платформа на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного хитозаном, функционализированным N-тозилпролином и электрохимически восстановленным оксидом графена. Установлено, что каждый компонент модифицирующего покрытия вносит синергетический вклад в энантиоселективность сенсора.

Сенсорная платформа была охарактеризована с помощью инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Электрохимическое обнаружение и количественное определение энантиомеров Нап проводили с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Коэффициент энантиоселективности (I_R/I_S) при этом составил 1.4; разность потенциалов пиков окисления - 40 мВ. Предполагается, что хиральное распознавание происходит за счет стерического эффекта, при этом энергия связи хирального селектора с R-напроксеном выше на 9.5 ккал/моль по сравнению с S-напроксеном по результатам квантово-химических расчетов. Линейный диапазон определяемых концентраций составил 20-500 мкМ для обоих энантиомеров, а пределы обнаружения 0.4 мкМ и 0.9 мкМ, для R- и S-напроксена соответственно. Сенсор показал хорошую воспроизводимость с относительными стандартными отклонениями 1.8% для R-напроксена и 2.1% для S-напроксена. Предложенный сенсор правильно определил энантиомеры напроксена в биологических жидкостях, степень извлечения составила 94-99%. Разработанный сенсор позволяет определять соотношение изомеров напроксена в энантиомерной смеси.

Разработанная сенсорная платформа может быть востребована в качестве экспресс-устройства на всех стадиях производства, хранения и потребления лекарственных препаратов, включая выявление примесей нежелательных стереоизомеров, а также для мониторинга воздействия энантиомеров напроксена на водные экосистемы и здоровье человека.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, https://rscf.ru/project/21-13-00169/

Сессия: 28-Ст/50 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 366 / Стендовый

Полианилин и поли(2-метоксианилин) с молекулярными отпечатками как сенсорная платформа для определения амоксициллина

Яркаева Ю.А., Воронцова Д.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, julijajarkaeva05@gmail.com

В последнее время в анализ лекарственных соединений, в том числе антибиотиков активно внедряются и применяются электрохимические методы, в частности вольтамперометрия [1-3]. В этом случае перспективными являются вольтамперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). ПМО могут быть образованы с помощью различных методов полимеризации мономера вокруг молекулы темплата, в частности электрополимеризации, а также путем осаждения полимера на поверхность электрода в присутствии темплата. Селективность и чувствительность являются основной и важной характеристикой ПМО-сенсоров. Часто нанесение полимера на поверхность электрода приводит к уменьшению токов. Поэтому в сенсорный слой необходимо добавлять различные материалы, повышающие чувствительность.

В настоящей работе для определения амоксициллина (АМЦ) разработаны и исследованы сенсоры на основе полианилина и поли(2-метоксианилина) с молекулярными отпечатками (ПАМО и ПМОАМО), нанесенных методом электрополимеризации на модифицированную оксидом графена (ОГ) поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ). Изучен и приведен механизм электрополимеризации анилина и 2-метоксианилина. Подобраны оптимальные условия для создания ПМО на их основе. Методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса изучены морфологические и электрохимические характеристики разработанных сенсоров. Количественное определение АМЦ проведено с помощью квадратно-волновой вольтамперометрии. Полученные результаты показывают, что разработанные сенсоры имеют высокую чувствительность к АМЦ, особенно СУЭ/ОГ/ПМОАМО. Правильность определения АМЦ оценивали с помощью метода «введено-найдено». Полученные значения относительного стандартного отклонения не превышали 5,6% для обоих сенсоров, что свидетельствует о высокой воспроизводимости измерений в чистых растворах. Относительная ошибка составила от 3,0 до 6,0%. Практическая эффективность СУЭ/ОГ/ПАМО и СУЭ/ОГ/ПМОАМО была исследована путем количественного определения АМЦ в реальных образцах мочи и плазмы крови человека. Предложенные сенсоры определяют АМЦ в биологических жидкостях с достаточной точностью. Относительная ошибка для ПАМО и ПМОАМО составляет 1,0-2,0% и 4,0-5,0% соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-00295 (https://rscf.ru/en/project/21-73-00295/).

Список литературы:

1. Yarkaeva Y.A., Maistrenko V.N., Zagitova L.R. [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 903. P. 115839. – DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115839.

2. Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A. [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 880. P. 114939. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114939.

3. Yarkaeva Y.A., Islamuratova E.N., Zagitova L.R. [et al.] // J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76. No 11. P. 1345-1354. DOI 10.1134/S1061934821110162.

Применение электрода, модифицированного углеродными нанотрубками, для определения красителя реактивного синего 4

Соломоненко А.Н., Липских М.В., Павленко М.С., Мальцева А.Р.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, ans51@tpu.ru

Необходимость определения антрахиноновых красителей, одним из представителей которых является реактивный синий 4 (RB 4), обусловлена их негативным влиянием на объекты окружающей среды и возникающими экологическими проблемами. В настоящее время актуально задачей является разработка методик количественного определения красителей в объектах окружающей среды.

В данной работе рассмотрена возможность вольтамперометрического определения RB 4 на углеродсодержащем электроде, модифицированном многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Для создания устойчивой суспензии МУНТ в растворителе необходима их предварительная функционализация, связанная с привитием кислородсодержащих групп к поверхности МУНТ. Функционализация осуществлялась в смеси HNO_3:H_2SO_4 (3:1) в течение 8 часов при температуре 70^0C и воздействии ультразвука. Далее готовили суспензию МУНТ в 1,2-дихлорэтане и наносили 10 мкл полученной суспензии на поверхность электрода. Регистрацию вольтамперограмм проводили в фосфатном буферном растворе pH 6,86 при потенциале и времени накопления -0,5 В и 20 с соответственно.

На рисунке 1 представлена зависимость интенсивности тока электроокисления BR 4 от его концентрации в растворе, линейность которой соблюдается в интервале концентраций от 1,96 до 24,24 мкмоль/л с уравнением регрессии I=0,6063C-1,0088 (R^2=0,9973).

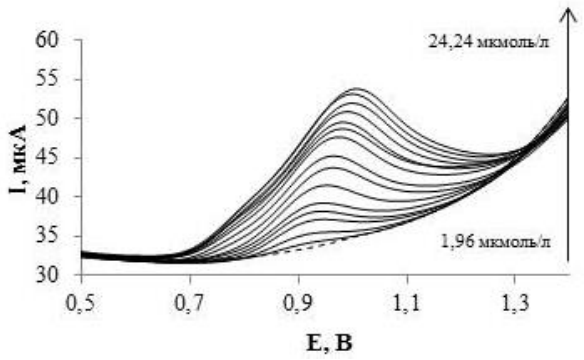


Рисунок 1 – Анодные вольтамперограммы RB 4 в фосфатном буферном растворе pH 6,86 на модифицированном МУНТ углеродсодержащем электроде.

Таким образом, показана возможность применения МУНТ в качестве модификатора углеродной поверхности для определения красителя RB 4 в модельных средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-53-26001

Список литературы:

Shahid M. Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles: A review / M. Shahid, J. Wertz, I. Degano, M. Aceto, A.Quye // Analytica Chimica Acta. - 2019. - №58-57. - P. 1083.

Сессия: 28-Ст/52 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 302 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Модификация солями меди печатных электродов для количественного определения *Helicobacter pylori* в биоптате.

Коломина Е.О., Ермаков С.С., Степанова Т.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, st081046@student.spbu.ru

Инфицированность бактерией *Helicobacter pylori*— одна из наиболее серьезных проблем гастроэнтерологии, в связи с тем, что бактерия является канцерогеном первого класса. В настоящее время существуют множество методов диагностики для правильного и своевременного обнаружения хеликобактерной инфекции. Из них самые надежные и простые в исполнении построены на оценке уреазной активности бактерии по продукту реакции – аммиак по изменению цвета pH индикатора. Измерение аммиака, выделяющегося в ходе теста с помощью электрохимического сенсора, позволит увеличить информативность быстрого уреазного теста, повысить диагностическую эффективность и удобство использования, стандартизировать процедуру проведения анализа, сократить влияние человеческого фактора.

Материалы и методы:

В исследовании были использованы печатные электроды, представляющие собой трёхэлектродную систему, состоящую из рабочего и вспомогательного графитовых электродов, а также серебряного электрода сравнения. Рабочий и вспомогательный электроды изготавливаются из углеродной пасты, электрод сравнения - из серебряной. Поверхность электродов модифицировалась путём нанесения растворов сульфата меди на поверхность рабочего электрода с последующим нанесением пленок полимера ЛФ-4ск для защиты от высокомолекулярной фракции и усиления сигнала концентрированием ионов аммония.

Характеристики электродов изучали в растворе и на модельном веществе, имитирующем биоптат с добавками аммиака, соответствующим единицам активности характерным для бактерии *Helicobacter pylori.* Снимали циклическую вольтамперограмму (ЦВА) в диапазоне потенциалов от -0,2 до 0,7 В при скорости сканирования 0,05 В/с.

Результаты: были получены ЦВА для разных концентраций меди. Построены линейные зависимости значения анодных и катодных пиков от концентрации аммиака соответствующих единицам активности уреазы. Наибольшей чувствительностью обладали сенсоры, модифицированные сульфатом меди (II) с концентрацией $1*10^{-5}$ М. Далее велась работа по повышению аналитического сигнала изменением способа нанесения полимера: изменялась концентрация и применялось послойное нанесение. Наиболее удовлетворительные результаты были получены при нанесении полимера типа Nafion в изопропиловом спирте в два слоя в концентрации 0,25%. В этом случае наблюдалось увеличение катодных и анодных пиков разряда – ионизации меди в сравнении со стандартной модификацией.

Сессия: 28-Ст/53 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 542 / Стендовый

Вольтамперометрический сенсор на основе углеродной бумаги, модифицированной графитовой пудрой, для определения пищевых добавок Е110 и Е102

Хамзина Е.И., Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, xei260296@mail.ru

Пищевые добавки Е110 (желтый «солнечный закат») и Е102 (тартразин) являются синтетическими азокрасителями. Они широко используются в пищевой индустрии для придания нужной окраски различным продуктам и напиткам. Употребление в пищу продуктов, содержащих синтетические красители, может вызывать аллергические реакции, приступы астмы, развитие онкологических заболеваний, а также негативно влиять на развитие детей, вызывая у них повышенное возбуждение и гиперактивность. В связи с этим важен эффективный контроль за содержанием синтетических красителей в продуктах питания с использованием простых, удобных и дешевых аналитических устройств.

В настоящем исследовании разработан сенсор для чувствительного определения добавок Е110 и Е102 в напитках методом инверсионной вольтамперометрии [1]. В качестве электрохимического интерфейса была использована углеродная бумага (УБ), обладающая высокой электропроводностью и удельной поверхностью. УБ имеет трехмерную структуру, которая образована путем хаотичного переплетения волокон. Такая структура обеспечивает объемное модифицирование трансдьюсера и существенное увеличение электроактивной поверхности. Результаты исследований электрохимических свойств углеродных наноматериалов таких, как многостенные углеродные нанотрубки, углеродная сажа, графен и графитовая пудра, позволили выбрать в качестве модификатора микродисперсную графитовую пудру. Модифицирование УБ графитовой пудрой способствовало значительному снижению сопротивления переноса заряда по сравнению с немодифицированным электродом и эффективному адсорбционному концентрированию красителей за счет π-π взаимодействия между молекулами азокрасителей и углеродным материалом сенсора. Сигналы Е110 и Е102 при совместном присутствии регистрируются с разницей потенциалов 250 мВ, что позволяет избежать взаимного влияния красителей при их одновременном определении. С помощью кинетических исследований доказано, что аналитические сигналы пищевых добавок Е110 и Е102 имеют адсорбционную и диффузионную природу соответственно. Установлены условия, при которых сигналы красителей имеют наибольшую величину: количество модификатора – 100 мкг, накопление 180 с при 0 В. С использованием разработанного сенсора достигнуты пределы обнаружения 0.78 нМ для Е110 и 8.2 нМ для Е102. Линейный диапазон составил 0.005−1.0 мкМ для Е110 и 0.02−7.5 мкМ для Е102. Апробация сенсора была проведена на безалкогольных и алкогольных напитках. Содержания Е110 и Е102 в образцах не превышали 11.3 мкМ и 10.3 мкМ соответственно. Эти значения значительно ниже максимально допустимых уровней, рекомендованных объединенным комитетом экспертов FAO/WHO по пищевым добавкам. Результаты, полученные при анализе реальных образцов, продемонстрировали хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 0.072$) и правильность (R=96–104 %). Простая и масштабируемая технология изготовления сенсора обеспечивает низкую его себестоимость и возможность одноразового использования.

Список литературы:
Stozhko N.Y., Khamzina E.I., Bukharinova M.A., Tarasov A.V. Sensors. *2022,* 22. *4092.*

Сессия: 28-Ст/54 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 611 / Стендовый

Полярографии 100лет: некоторые вопросы истории метода, взгляд изнутри

Будников Г.К.[1], Широкова В.И.[2]

[1]*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова, Herman.Budnikov@kpfu.ru*
[2]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, shirokova@geokhi.ru*

Чешский ученый Ярослав Гейровский изучая кривые поляризации ртутного капельног электрода (р.к.э.) в 1922 г. обнаружил, что ток электролиза при некоторых потенциалах зависит от концентрации вещества в растворе (деполяризатора). Так был открыт аналитический метод с применением р.к.э., за что автору открытия присудили Нобелевскую премию в 1959 г. Кривые поляризации были названы полярограммами, прибор для их регистрации-полярографом. В начале использовали ручной способ изменения потенциала (мануальная полярография) на реохорде. Затем появился автоматический прибор - полярограф. По решению ИЮПАК, в порядке исключения, терминология Я. Гейровского для р.к.э. сохранилась в память об ученом как частный случай метода вольтамперометрии (ВА). В становлении и развитии полярографии участвовали ученые ряда стран Европы и Азии, в том числе и СССР. В 30-х годах большой интерес к методу проявил В.И. Вернадский и его ученики: Е.Н. Варасова, А.П. Виноградов. Обратил внимание на метод А.Е. Ферсман и др. Первое время полярографию использовали в основном при изучении объектов неорганической природы (в геохимии, металлургии, координационной химии и т.д.). Были и исключения (востановление нитробензола на р.к.э. изучали в лаборатории Я. Гейровского в 1925 г.). Появилось сообщество химиков, которых объединял р.к.э. и полярограф - полярографисты. Не менее интересным событием представляется появление своей области разработок, направленной на создание новой аппаратуры (Казань, Томск, Москва, Ленинград, Свердловск).

В середине XX века А.Н. Фрумкин обратил внимание этого сообщества на электрохимические процессы с участием органических соединений. Появилась аббревиатура ЭХОС и вместе с этим сообщество органических электрохимиков, которые активно применяли полярографию для изучения свойств органических веществ в растворах. Сравнительно в небольшой период был получен большой массив информации о поведении органических веществ на р.к.э. и электродах из других материалов, обобщенный в монографиях, трудах конгрессов, конференций, обзорах, журнальных статьях и т.д. В СССР Всесоюзные конференции по полярографии периодически проводились под эгидой НСАХ АН (затем РАН), как правило, в столицах союзных республик или крупных городах страны. Полярографию на всем пути своего развития использовали не только как метод химического анализа. Р.к.э. оказался идеальным инструментом тонких исследований сложных многостадийных процессов в ЭХОС при изучении механизма электродных реакций. Здесь успех был достигнут не только за счет уникальной аппаратуры, но и использования неводных растворителей, частиц радикальной природы, низких степеней окисления металлов в комплексах и т.д. Использование неводных сред позволило выявить промежуточные стадии, в том числе с образованием радикалов. Методология ЭХОС остается актуальной и сейчас, когда отошли от р.к.э. из-за токсичности ртути, в том числе при изучении объектов биомедицины. В оригинальных работах электроаналитиков еще «ртутного периода» были предложены принципы полярографии с накоплением (Москва, Томск, Свердловск и др.). Токсичность ртути законодательно изменила ход событий. Новые материалы для электродов и технологии обновления поверхности сформировали новый период уже собственно вольтамперометрии на микроэлектродах. Электрохимическая ячейка, в которой генерируется аналитический сигнал, стала предметом особого внимания в рамках методологии нанореактора со своими проблемами воспроизводимости степени шероховатости поверхности электрода. Новая область электроаналитики получила название элетрохимической сенсорики. Здесь собственно электрод выступает как преобразователь электрохимической информации (ток, потенциал на поверхности и т.д.).

Что ждет электроаналитиков в перспективе? По числу бит информации ВА проигрывает ряду физических методов, но до сих пор остается популярной за счет простоты аппаратуры, дешевизны, мниатюризации. Перспектива методологии ВА связана с новыми материалами для химической модификации электродов, а также с технологиями модифицирования на принципах 3-D печати, в том числе с применением наноматериалов, и использования новых математических подходов для описания процессов на электродах и некоторые другие задачи.

Методы определения ароматических углеводородов в средних дистиллятах сверхтяжелых нефтей

Бабинцева М.В., Пудовкина С.А., Занозин И.Ю., Кучерявая Е.В., Карпухин А.К., Занозина И.И.

АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, sekr@sni.rosneft.ru

В связи с истощением запасов традиционного нефтяного сырья увеличивается добыча сверхтяжелых нефтей (СТН), в том числе битуминозных. Как правило в таких нефтях отсутствуют бензиновые фракции. Ценным сырьем для получения различных видов топлив и масел спецназначения являются средние дистилляты с пределами кипения 200-400^{0}С. Однако средние дистилляты, полученные из СТН, обладают высокими значениями основных показателей качества по сравнению с традиционным сырьем, в том числе, по содержанию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), количество которых регламентировано рядом нормативной документации (ТУ, ГОСТ, ГОСТ Р и др.). В настоящее время становится проблематичным испытание высокоароматизированных дистиллятов стандартными методами, предназначенными для оценки содержания АУ/ПАУ в конкретном диапазоне с определенными метрологическими характеристиками.

Известно, что содержание в дизельном топливе ароматических углеводородов (АУ), в частности, ПАУ (два ароматических кольца и более) жестко регламентируется – не более 11 % масс, так как ПАУ снижают цетановое число, увеличивают нагарообразование и пр.

Проведены исследования по выбору оптимального метода определения АУ. В работе представлены результаты исследования пятидесятиградусных фракций средних дистиллятов, полученных из СТН, с определением групп АУ тремя методами: ASTM D 611, ГОСТ Р EN 12916 и методика измерения (МИ) СвНИИНП.

Метод «анилиновых точек» (ASTM D 611) является косвенным в оценке содержания АУ, несет информативный характер, требует проведения дополнительных расчетов для сопоставления экспериментальных данных. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением комплекса на базе жидкостного хроматографа с рефрактометрическим детектором (ГОСТ Р EN 12916) рассчитан на определение ПАУ до 12% масс, когда в изучаемых нефтяных фракциях, выделенных из СТН, содержание последних значительно выше, и прецизионность метода (ПАУ свыше 12%) не определена.

Апробация МИ СвНИИНП, составленной на основе использования классического приема жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ), показала возможность применения последней для определения содержания АУ/ПАУ до 60-80%.

В ходе комплексных исследований СВН подтверждено, что с повышением температур кипения фракций содержание ПАУ в них увеличивается. Показано, что для таких объектов более приемлемым является метод ЖАХ.

В плане физико-химических исследований СВН, дистиллятных и остаточных фракций - проведение дополнительного лабораторного эксперимента с применением ВЭЖХ, сбор и статистическая обработка данных с целью расширения метрологически подтвержденного диапазона определяемых концентраций, оформление и аттестация методики.

Сессия: 28-Ст/56 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 205 / Стендовый

Ароматическая нитрогруппа в качестве электроактивной «метки» для прямого электрохимического определения двунитевой ДНК

Дускаев И.Ф.[1], Супрун Е.В.[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, Россия insaf.duskaev@mail.ru

Обнаружение нуклеиновых кислот – макромолекул, хранящих генетическую информацию и обеспечивающих производство белка, представляет большой интерес для фундаментальных и прикладных биохимических исследований. Известно, что все азотистые основания, входящие в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) обладают электроактивностью. Однако токи окисления ДНК зависят от длины нити биополимера, а образование двойной спирали делает остатки азотистых оснований недоступными для электродных реакций. M. Hocek и M. Fojta с соавторами предложили стратегию электрохимического определения нуклеиновых кислот путем включения в полимерную цепь нуклеотидов, модифицированных электроактивными фрагментами. Данной группой также разработан подход к «мультипотенциальному редокс кодированию» ДНК, когда каждый нуклеотид «помечен» своей электроактивной «меткой» [1]. Следуя этому пути, ранее нами были исследованы электрохимические свойства 2'-дезоксиуридин-5'-трифосфатов (дУТФ), модифицированных остатками тирозина или триптофана, показавшие четкие пики окисления при 0.5–0.6 В (отн. Ag/AgCl) [2].

В работе был изучен механизм электрохимической реакции восстановления ароматической нитрогруппы на печатных графитовых электродах на примере соединений 3-нитротирозина и *n*-нитротолуола, а также производных дУТФ, модифицированных остатками *n*-нитротолуола, с перспективой применения в определении концентрации и «мультипотенциальном редокс кодировании» двунитевой ДНК. При восстановлении производных дУТФ наблюдали появление четких пиков при потенциалах от –0.7 до –0.9 В аналогично *n*-нитротолуолу и 3-нитротирозину, в то время как известно, что 2'-дезокситимидин-5'-трифосфат (природный субстрат ДНК-полимераз) электрохимически неактивен в данной области потенциалов. Выявлено, что для 3-нитротирозина и для *n*-нитротолуола характерно необратимое восстановление, процесс которого зависит от pH и контролируется диффузией. Было показано, что чувствительность электрохимического определения 3-нитротирозина на основе сигнала восстановления значительно ниже, чем для *n*-нитротолуола. Сигнал восстановления «меченых» ароматической нитрогруппой дУТФ был пропорционален концентрации в микромолярном диапазоне. Таким образом, протестированные производные дУТФ хорошо дополняют существующую палитру "меченых" электроактивными группами нуклеотидов [1].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-14-00247, https://rscf.ru/project/19-14-00247/.

Список литературы:

1. *Hocek M., Fojta M., Nucleobase modification as redox DNA labelling for electrochemical detection, Chemical Society Reviews, 2011. V. 40. № 12. P. 5802–5814.*
2. *Suprun E.V. et al., Deoxyuridine triphosphates modified with tyrosine or tryptophan aromatic groups for direct electrochemical detection of double-stranded DNA, Electrochimica Acta, 2020. V. 362. №. 137105.*

Сессия: 28-Ст/57 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 18 / Стендовый

Оценка химических, структурных и морфологических изменений порошка на основе полиамида-12, применяемого для 3D-печати

Мокшина Н.Я., Хрипушин В.В., Тростянский С.Н., Бакланов И.О.

ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» г. Воронеж, moksnad@mail.ru

Целью работы является исследование физико-химических, структурных и морфологических свойств полимерных материалов, применяемых в 3D-печати методом SLS. Объект исследования – порошки для 3D-печати на основе полиамида-12 двух типов: не участвовавший в печати (первичный) и прошедший через принтер, но не использованный для построения 3D-модели (вторичный). Для достижения поставленной цели изучены химические, структурные и морфологические изменения порошка в процессе 3D-печати различными физико-химическими методами. Рассчитаны динамическая вязкость, насыпная плотность, степень кристалличности порошков, предложены способы рекуперации отработанного материала, проведено сравнение фракционного состава первичных и вторичных порошков.

В ходе проведенных исследований удалось выявить различия, связанные с ухудшением физико-химических свойств порошка, после переработки. Наиболее значимым является укрупнение частиц вторичного порошка по сравнению с первичным. В связи с этим у порошка, прошедшего стадию переработки, наблюдается увеличение температуры плавления, что вызывает дефекты изготовленных деталей: так как мощность углеродного лазера, сплавляющего частицы порошка, фиксирована, её энергии недостаточно для протекания эндотермической реакции, вызванной плавлением вторичного порошка. Поэтому частицы порошка сплавляются лишь частично, вследствие чего у полученных изделий наблюдается увеличение хрупкости, а причинами появления дефектов на изделиях являются химические, фазовые и морфологические изменения структуры зёрен вторичного порошка в процессе предыдущего цикла 3D-печати.

Нами предложены следующие методики оценки качества порошков:

1. методика получения изображений первичного и вторичного порошков, включающая обработку и распознавание цифровых изображений.
2. методика анализа морфологических структур цифровых изображений для количественной характеристики геометрических свойств частиц первичного и вторичного порошков.
3. методика статистического размерного ранжирования частиц по их эффективным радиусам от меньшего к большему для первичных и вторичных порошков из двух независимых серий исследуемых материалов.
4. дифференциальный метод определения границ фракционного состава.
5. методика измерения динамической вязкости и насыпной плотности порошков для доказательства агломерации частиц вторичного порошка.
6. методика синхронного термического анализа, включающего дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ, позволяющая оценить изменения термохимических свойств исследуемых материалов.

В производственных и лабораторных условиях в качестве методов анализа и прогнозирования качества вторичного порошка можно рекомендовать измерение динамической вязкости расплава, определение степени кристалличности вторичного полиамида-12 и пороговый критерий оценки качества вторичного порошка на основе морфологического анализа микрофотографий. Можно предположить, что для увеличения степени использования дорогого сырья потребуются дополнительные методы подготовки порошков к использованию, например, добавка антиоксидантов или механическая обработка порошка.

Сессия: 28-Ст/58 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 532 / Стендовый

Экстракция сорбиновой и бензойной кислот из водных сред блоксополимером «Плуроник»

[1]Мокшина Н.Я., [2]Пахомова О.А ,[1] Бакланов И.О.

[1]ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» Воронеж, moksnad@mail.ru

[2] Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, pakhomchik@mail.ru

В настоящее время в пищевой промышленности широко распространены вещества с выраженным консервирующим действием. Для увеличения срока годности слабоалкогольных и безалкогольных напитков применяют бензойную и сорбиновую кислоты и их соли. Определение содержания консервантов подлежит обязательному контролю качества и безопасности напитков для исключения токсического, канцерогенного и аллергенного воздействия на организм человека.

Большинство продуктов питания обладает сложной многокомпонентной матрицей, поэтому возникает необходимость в предварительной стадии пробоподготовки, которая обеспечивает выделение и концентрирование аналитов. В качестве эффективных и безопасных экстрагентов в последние годы широко применяют неионогенные амфифильные полимеры, например, блоксополимеры этиленоксида и пропиленоксида, известные под торговыми марками «Плуроники».

Цель исследования - разработка экспрессного, селективного и экологически безопасного метода определения сорбиновой и бензойной кислот в водных средах, включающего пробоподготовку с применением «Плуроника-Р-123» в качестве экстрагента и электрофоретическое детектирование аналитов.

Раствор экстрагента на основе блоксополимера «Плуроник-Р-123» содержал водорастворимый полимер в концентрации 5 мг/см^3. Для экстракции готовили модельные растворы сорбиновой и бензойной кислот в диапазоне концентраций 0,001-0,025 и 0,01-0,035 мг/см^3 соответственно в насыщенном растворе сульфата аммония. Содержание высаливателя обеспечивало наиболее полное выделение полимера в отдельную фазу.

Изучена экстрагирующая способность «Плуроника-Р-123» по отношению к сорбиновой и бензойной кислотам, предложены наиболее эффективные условия межфазного распределения: концентрация раствора полимера, соотношение объемов водной и органической фаз, состав и концентрация высаливателя. Установлены наиболее эффективные экстракционные системы для извлечения консервантов из водных сред: соотношение объемов водно-солевой и органической фаз 10:4, концентрация сорбиновой кислоты 0,01 мг/см^3, бензойной – 0,025 мг/см^3. В этих условиях степень извлечения сорбиновой и бензойной кислот достигает 95-96 %.

Для определения количества консервантов после их экстракции применяли метод капиллярного электрофореза. В ходе работы было изучено влияние различных концентраций мицеллообразующего агента на разделяющую способность боратного буфера, установлены условия экстракционного извлечения аналитов (состав и pH экстрагента, время, температура). Градуировочные смеси анализировали не менее двух раз и центрифугировали в течение 5 мин при частоте вращения 5000 мин непосредственно перед анализом. Задавали ширину окна идентификации 5%, рассчитывали отклонения значений массовой концентрации компонентов в каждой градуировочной точке от действительных значений и коэффициент корреляции.

В выбранных оптимальных условиях были изучены и установлены диапазон определяемых концентраций консервантов, предел обнаружения, коэффициент корреляции и повторяемость. Разработанная методика может быть применена при определении бензойной и сорбиновой кислот в жидкофазных пищевых продуктах.

Сессия: 28-Ст/59 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 17 / Стендовый

Применение гомо - и сополимеров N-винилформамида для экстракции витаминов B_3 и B_6 из водных растворов

[1]Мокшина Н.Я., [2]Пахомова О.А., [1]Науменко И.Н., [1]Нечепоренко Д.А.

[1]ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» Воронеж, moksnad@mail.ru

[2] Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, pakhomchik@mail.ru

Водорастворимые полимеры на основе N-виниламида и N-винилазола успешно тпримеяются для экстракции органических соединений разных классов из водных сред. Известные сведения о свойствах полимеров на основе N-винилформамида указывают на возможность их использования для создания высокоэффективных экстракционных систем с целью извлечения биологически активных веществ, в частности аминокислот и витаминов. Недостаток витаминов B_3 и B_6 в нашем организме приводит к поражению нервной системы, а также негативно влияет на жировой и углеводный обмен.

Применение жидкостной экстракции водорастворимыми полимерами для извлечения витаминов характеризуется экспрессностью пробоподготовки и экологической безопасностью. Сочетая экстракцию с последующим электрофоретическим определением аналитов, возможно создание экономически обоснованного метода определения некоторых витаминов и их смесей в объектах со сложной матрицей.

Цель работы заключается в применении гомо- и сополимеров N-винилформамида для извлечения витаминов B_3 и B_6 из водных растворов и их последующего электрофоретического определения. В качестве экстрагентов применены поли-N-винилформамид (ПВФ), а также сополимеры N-винилформамида с 1-винил- и -метакрилоил-3,5-диме-тилпиразолом (ВФ-ВДМП и ВФ-МДМП), синтезированные радикальной сополимеризацией в течение 6 ч. Все полученные сополимеры выделяли высаживанием с помощью петролейного эфира, переосаждали растворением в диоксане и сушили в вакууме при 55–60°С до постоянной массы. Концентрация ПВФ составляла 0,15-0,2 г/см^3, ВФ-ВДМП и ВФ-МДМП - 8 мг/см^3. В результате экстракции рассчитаны коэффициенты распределения (D) и степени извлечения (R, %) каждого витамина в присутствии высаливателей $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl, соотношение водно-солевой и органической фаз (r) варьировалось от 10:2 до 10:4.

Установлены наиболее эффективные экстракционные системы для извлечения витаминов B_3 и B_6 (табл.); все результаты приведены при высаливании сульфатом аммония. Витамин B_3 лучше экстрагируется гомополимером ПВФ, в то время как сополимеры более эффективны для экстракции витамина B_6.

Экстрагент	Концентрация B_3, моль/дм^3	r	Концентрация B_6, моль/дм^3	r	D		R, %	
					B_3	B_6	B_3	B_6
ПВФ	$4{,}7\cdot10^{-4}$	10:4	$4{,}5\cdot10^{-4}$	10:3	215	54	98,8	94,7
ВФ-ВДМП	$4{,}0\cdot10^{-4}$	10:4	$4{,}7\cdot10^{-4}$	10:2	43	96	95,6	95,2
ВФ-МДМП	$5{,}5\cdot10^{-4}$	10:3	$6{,}0\cdot10^{-4}$	10:4	50	64	94,3	97,1

Таблица. Результаты экстракции витаминов гомо- и сополимерами N-винилформамида

Определение витаминов после экстракции осуществляли методом капиллярного электрофореза, для чего получены электрофореграммы отдельно каждого витамина. При оптимизации условий электрофоретического определения витаминов подбирали оптимальный состав буферного раствора, тип и концентрацию мицеллообразователя. В результате проведенных исследований можно сделать вывод о высокой эффективности гомо- и сополимеров на основе N-винилформамида в качестве экстрагентов витаминов группы В.

Сессия: 28-Ст/60 Конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа
Рег. № 319 / Стендовый

Изучение реологических свойств промысловых водонефтяных эмульсий для прогнозирования их поведения в процессе разрушения

Романова Ю.Н., Мусина Н.С., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, romanova-u@mail.ru

Для оптимизации процессов транспортировки, хранения и переработки водонефтяных эмульсий необходима информация об их реологическом поведении. В водонефтяных эмульсиях капли водной дисперсной фазы имеют деформируемую поверхность, и взаимодействия между ними играют важную роль в реологии эмульсий. Кроме того, наличие границ раздела изменяет структуру потока в эмульсии, таким образом, увеличивая рассеивание энергии и вызывая изменение вязкости. Как это происходит, зависит от природы гидродинамического взаимодействия потока на границах раздела фаз. Реологические свойства водонефтяных эмульсий зависят от многих факторов: объемной доли водной дисперсной фазы, вязкости дисперсионной среды (нефти), температуры, присутствия механических примесей и pH водной фазы.

В настоящей работе реологические свойства образцов промысловых водонефтяных эмульсий, отличающихся компонентным составом, содержанием водной фазы, наличием механических примесей, сульфида железа и «геля», изучались с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV2TRV, позволяющего проводить исследования вязкостных характеристик ньютоновских и неньютоновских жидкостей в широком интервале температур и скоростей сдвига. Для определения реологических свойств промысловых водонефтяных эмульсий после проведения цикла исследований с целью прогнозирования их поведения в процессе разрушения были построены зависимости влияния скорости сдвига на вязкость (кривые вязкости) и напряжение сдвига (кривые течения), а также зависимости изменения вязкости от времени и температуры. На основе полученных данных были рассчитаны параметры, характеризующие реологические свойства промысловых водонефтяных эмульсий.

Следует отметить существование отличия в поведении водонефтяных эмульсий, содержащих в своем составе «гель». Доля водной дисперсной фазы и концентрация в них «геля» оказывают влияние на реологические свойства водонефтяных эмульсий. Эмульсии с долей водной дисперсной фазы $\leq$ 15,0 мас.% ведут себя как ньютоновские жидкости, эмульсии с долей водной дисперсной фазы $\geq$ 37,5 мас.% – неньютоновские псевдопластичные жидкости и могут быть описаны уравнением Оствальда-Вейля. Эмульсии, содержание в своем составе «гель» с концентрацией от 8,0 до 25,0 мас.% ведут себя как бингамовские жидкости и обладают пределом текучести. При этом сдвиговые нагрузки, действующие на водонефтяные эмульсии, приводят к изменению их структурно-механических свойств. Поэтому можно предположить, что другие физические воздействия, такие как магнитное поле и ультразвуковые колебания, будут способствовать разрушению структуры с возможностью последующего расслаивания эмульсий на составляющие фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

Поверхностно-модифицированный оксид железа как сорбционный материал для извлечения асфальтенов

Пряжников Д.В., Кубракова И.В., Марютина Т.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской *Академии Наук, pryaznikov@geokhi.ru*

Увеличение глубины переработки нефти связано с наличием технологий переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС), содержащего в своем составе значительную долю асфальтеновых соединений. Асфальтены – наиболее высокомолекулярные и полярные компоненты нефти, характеризующиеся склонностью к агрегированию и адсорбции на поверхностях. Вследствие этого поиск и разработка эффективных и технологичных способов деасфальтизации ТНС остаются важными вопросами нефтедобычи и нефтепереработки.

Широкое распространение получили методы сольвентной деасфальтизации (СДА). Для увеличения эффективности процесса СДА дополнительно используют добавки различных агентов, в частности, сорбционных магнитных наноматериалов (СМН), обладающих рядом достоинств. Они имеют большую площадь поверхности, что позволяет повысить скорость и эффективность сорбционных процессов. За счет направленной модификации поверхности СМН можно получать материалы с заданным строением и свойствами. Магнитная сепарация позволяет исключить длительную стадию отделения осадка от жидкости. СМН отличаются простотой получения, низкой стоимостью, экологически безопасны.

В данной работе для сорбционного удаления асфальтенов применены наночастицы (НЧ) магнетита, покрытые слоем силикагеля, синтезированные в условиях микроволнового нагрева. Полученные материалы представляют собой одиночные НЧ и их ассоциаты, имеющие размер от 50-80 до 400-700 нм, удельную площадь поверхности 113,4 $м^2/г$, содержание основных компонентов 36,0 % SiO_2, 61,4 % Fe_3O_4.

Оценку сорбционных свойств проводили на примере ряда модельных органических соединений (растворитель – толуол или н-гексан), молекулы которых имитируют структурные компоненты молекул асфальтенов (нафталин, антрацен, 4-нонилфенол, олеиновая кислота). На всех модельных веществах (кроме олеиновой кислоты) была достигнута степень сорбции 74-88 % за 10 минут, что свидетельствует о значительной роли ароматических фрагментов в сорбции асфальтенов. На примере природных асфальтенов была достигнута максимальная степень их извлечения из толуола 66 % (45 °С; V:m=5 мг :10 мл, время извлечения 10-15 мин).

Анализ изотерм сорбции асфальтенов (молекулярных и агрегированных форм) из толуола показал, что в случае сорбции отдельных молекул изотерма имеет S-образную форму, что может указывать на существование взаимодействий между соседними сорбированными молекулами; максимальная сорбционная емкость – 6,4 мг/г. При формировании агрегатов асфальтенов в фазе раствора изотермы сорбции приобретают лэнгмюровскую форму, максимальная сорбционная емкость возрастает до 100–125 мг/г (0,9–1,1 $мг/м^2$) при 20 ^{0}С и до 500–550 мг/г (4,4–4,9 $мг/м^2$) при 45°С.

Полученные результаты могут быть применены в комплексных схемах облагораживания нефтяного сырья.

SARA-анализ тяжелого нефтяного сырья с применением различных методик колоночной хроматографии

Панюкова Д.И.[1,2], Савонина Е.Ю.[1], Осипов К.[2], Марютина Т.А.[1,2]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,*
[2]*ООО «Страта Солюшенс», daria.paniukova@gmail.com*

Групповой углеводородный (УВ) состав является одной из основных химических характеристик нефтяного сырья. По схеме SARA содержащиеся в нефтяном сырье соединения разделяют на четыре аналитические группы: насыщенные УВ (англ. Saturates), ароматические УВ (англ. Aromatics), смолы (англ. Resins) и асфальтены (англ. Asphaltenes). Данное разделение осуществляется на основании различий в растворимости УВ в том или ином элюенте, в их полярности, определяемой наличием гетероатомов, и в химическом сродстве по отношению к сорбенту.

Наиболее доступным способом определения группового УВ состава по схеме SARA является колоночная адсорбционная хроматография. Для этого метода разработано множество стандартных (ASTM D 2007, ASTM D 4124, ГОСТ 32269 и т.д.) и нестандартных (исследовательских) методик. В связи с тем, что методики различаются условиями проведения процесса (сорбент, состав и число элюентов), сопоставить получаемые результаты анализа весьма проблематично.

В настоящей работе проведена сравнительная оценка результатов определения SARA-состава образцов различного тяжелого нефтяного сырья (ТНС, тяжелые нефти и гудрон), полученных с применением ASTM D 4124 и методики, разработанной АО ВНИИ НП. Согласно ASTM D 4124 анализ ТНС проводился с использованием сорбента оксида алюминия и трех элюентов для выделения *насыщенных УВ, нафтен-ароматических УВ и полярных ароматических УВ*. В соответствии с методикой АО ВНИИ НП анализ ТНС осуществлялся с применением сорбента силикагеля разных марок и четырех элюентов для выделения *парафино-нафтеновых УВ, ароматических УВ, смол толуольных и спирто-толуольных*. В обоих случаях хроматографическому разделению подвергали мальтеновую часть ТНС, полученную после предварительного выделения асфальтенов.

Предварительно исследовано влияние характеристик сорбентов на саму возможность проведения хроматографического разделения.

Выявлены схожие тенденции распределения УВ групп в составе образцов ТНС вне зависимости от применяемой методики. Для каждого образца ТНС обнаружена корреляция между результатами SARA-анализа по обеим методикам. При этом отмечена лучшая сходимость результатов, полученных по методике АО ВНИИ НП. Связано это, вероятно, с тем, что процедура распределения соединений на аналитические группы основана не только на визуальной оценке (как в ASTM D 4124), но и на математической обработке данных. Таким образом, методика АО ВНИИ НП более предпочтительна для определения группового УВ состава ТНС по схеме SARA.

Работа выполнена в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН.

Сессия: 28-Ст/63 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 427 / Стендовый

Влияние структурных характеристик модифицированного силикагеля на его каталитическую активность

Костина А.С.[1], Доброштан, А.В.[1], Темердашев З.А.[1], Колычев И.А.[2]

[1]*Кубанский государственный университет, Краснодар, annakostina0@gmail.com*
[2]*Газпром трансгаз Краснодар, Краснодар*

В России для борьбы с гидратообразованием в трубопроводах наибольшее распространение в качестве ингибитора получил метанол, а при осушке природного газа в адсорбционных колоннах применяется метод десорбции при 280–290°С с помощью нагретого потока газа. Так создаются условия эффективного извлечения метанола, которые приводят к концентрированию в продуктах очистки и повышается необходимость его утилизации. Одним из способов реализации такого процесса является конверсия метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) на кислотно-основных катализаторах.

В работе исследовано влияние структурных характеристик модифицированных оксидом алюминия силикагелей марок АСМ и BASF KC–Trockenperlen H (свежих и отработанных), используемых при очистке природного газа, на их каталитическую активность в условиях конверсии метанола в ДМЭ.

На начальном этапе работы были исследованы состав и структурные характеристики адсорбентов. Удельную поверхность и удельный объем пор образцов измеряли по низкотемпературной адсорбции азота. Содержание оксида алюминия определяли рентгенофлуоресцентным методом. Структуру образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Свежие силикагели марок АСМ и BASF KC–Trockenperlen H характеризуется значительной удельной поверхностью и небольшими размерами пор, что соответствует типичным микропористым материалам. Для отработанных образцов с увеличением времени работы адсорбционной колонны происходит значительное снижение их удельной поверхности. Согласно рентгенофазовым исследованиям, образцы рентгеноаморфны, о чем свидетельствует широкое плато на дифрактограммах образцов в области углов дифракции от 10 до 40°.

Каталитические испытания адсорбентов в конверсии метанола проводили на экспериментальной установке проточного типа в температурном диапазоне 160–290°С при атмосферном давлении и скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл/мин. Анализ продуктов термокаталитических превращений метанола проводили на газовом хроматографе «Кристалл–2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Для сравнения каталитической активности отработанных адсорбентов, отобранных на компрессорной станции «Казачья» из пяти разных адсорбционных колонн A, B, C, D, E, были взяты образцы силикагеля марки АСМ и BASF KC–Trockenperlen H. Максимальная конверсия метанола и выход ДМЭ зафиксированы на адсорбентах, отобранных из колонны С, что, предположительно, связано с уменьшением на этой стадии очистки в составе природного газа содержания капельной влаги и тяжелых углеводородов, конкурирующих с метанолом за активные центры катализатора. В связи с наибольшей активностью силикагеля в адсорбере С для дальнейших исследований были проанализированы отработанные промышленные образцы силикагелей марки BASF KC–Trockenperlen H в разных слоях адсорбционной колонны. Конверсия метанола и выход ДМЭ оказались максимальными на адсорбентах, отобранных в верхнем слое, в котором преимущественно сорбируются метанол и вода, а углеводородная часть скапливается в основном в нижней части колонны.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Определение вязкостных и моющих присадок в синтетических моторных маслах методом гель-проникающей хроматографии

Иванова Ю.А., Литвиненко Д.А., Темердашев З.А.

Кубанский государственный университет, г.Краснодар, uyliu@mail.ru

Моторные смазочные масла являются одними из наиболее популярных нефтепродуктов, но довольно часто на потребительском рынке можно встретить фальсификаты данной продукции. Использование некачественного товара может привести к весьма негативным последствиям, приводящим к выходу из строя деталей автомобильного двигателя и/или вызвать его полный отказ. Одними из наиболее важных эксплуатационных характеристик моторного масла является его вязкость и моющая способность, которые определяются составом и свойствами функциональных присадок соответствующего типа. Сложность определения моющих и вязкостных присадок в синтетических маслах заключается в том, что они являются высокомолекулярными соединениями, что ограничивает использование традиционных методов анализа. Для определения такого рода веществ перспективным методом представляется гель-проникающая хроматография, позволяющая одновременно контролировать концентрацию и молекулярно-массовые характеристики аналитов. В связи с этим одновременное определение моющих и вязкостных присадок в моторных маслах методом гель-проникающей хроматоргафии является актуальной задачей.

При определении функциональных присадок в маслах требуется их предварительное выделение из базового масла. Для извлечения моющей и вязкостной присадок из моторного масла использовали их жидкость-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) ацетонитрилом, позволившую удалить слабополярные низкомолекулярные компоненты масла, затем последующую твердофазную экстракцию (ТФЭ) рафината на сорбенте “Florisil”, позволившую очистить образец от базовой основы. Оптимизировали соотношение экстрагент : масло на этапе ЖЖЭ, а также состав и объем растворителя, необходимого для извлечения функциональных присадок с сорбента для ТФЭ. После такой схемы пробоподготовки одновременно определили вязкостную и моющую присадки методом гель-проникающей хроматографии с рефрактометрическим детектированием. С использованием предварительной калибровки колонки по стандартным образцам полистирола в диапазоне масс от 1000 до 100000 Да, рассчитали молекулярно-массовые характеристики функциональных присадок. Для идентификации функциональных групп присадок провели ИК-спектрометрический анализ экстрактов. Установили наличие в их составе структурных фрагментов сложных эфиров и салицилатов, подтверждением чего является максимум ИК-поглощения при 1730 $см^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей в метакрилатных фрагментах молекул, и 1450-1550 $см^{-1}$, соответствующий салицилатам. Полученные результаты по функциональным группам подтвердили наличие в экстракте вязкостной и моющей присадки.

По результатам проведенных исследований разработана аналитическая схема одновременного определения вязкостной и моющей присадки в составе синтетического моторного масла методом гель-проникающей хроматографии с рефрактометрическим детектированием.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Сессия: 28-Ст/69 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 645 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Аналитический контроль экстракционного извлечения БАВ из ламинарии

Платонов И.А., Павлова Л.В., Пушкарев Г.А.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара, pia@ssau.ru

В ходе исследования была проведена экстракция водой из сухих слоевищ ламинарии, приобретенной в аптечной сети, при температурах 130°С, 150°С и 170°С и давлении 5 МПа в динамическом режиме при скорости потока 1,7 мл/мин. Было определено содержание йода в полученных экстрактах и в сырье титриметрическим и колориметрическим методами [1]. Также методом обратного титрования было проведено исследование полученных экстрактов на содержание альгиновых кислот [1]. Затем для определения качественного состава экстрактов был использован метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Анализ субкритических водных экстрактов ламинарии проводили после переэкстракции этилацетатом с последующей дериватизацией N, O – бис(триметилсилил)трифторацетамидом (БСТФА) [2]. Идентификацию компонентов проводили по библиотеке масс-спектров NIST11.

После проведения исследования установлено следующее. Йод возможно извлечь из ламинарии японской при экстракции субкритической водой при 130°С, 150°С и 170°С в динамических условиях. Максимальное извлечение йода при экстракции в динамических условиях происходит после пропускания 6 мл экстрагента. Степень извлечения йода из сырья при 130°С составляет 41,82% относительно содержания йода в сухом сырье, при 150°С – 48,61%, а при 170°С – 16,14%. При повышении температуры проведения экстракции степень извлечения йода сначала возрастает, а при дальнейшем повышении температуры падает. Установлено, что температура незначительно влияет на извлечение альгиновых кислот: при повышении температуры с 130°С до 170°С их извлечение примерно остаётся на уровне 1,89 ± 0,02 мг в 1 г экстракта; такая зависимость от температуры, вероятно, связана с тем, что альгиновая кислота не растворима в воде, а температура экстракции не значительно меняет физические свойства воды и при более высокой температуре экстракции извлечение альгиновой кислоты увеличивается незначительно. Анализ методом ГХ-МС показал, что наибольшая интенсивность пиков и максимальное число обнаруженных соединений характерно для экстракта, полученного при 150°С, а наименьшая – при 170°С; подобное можно объяснить тем, что при повышении температуры экстракции до 150°С полярность воды уменьшается, отчего растворимость неполярных веществ в ней возрастает, а при дальнейшем повышении температуры экстракции вещества частично разрушаются, кроме того, можно отметить, что после гидролиза число элюируемых соединений на хроматограммах увеличивается, что говорит о деструкции соединений. Идентификация соединений на полученных хроматограммах показала, что в ламинарии содержится большое количество жирных и фенольных кислот, также были найдены фитостеролы, сахара и спирты. Проведённые анализы показали, что в ламинарии, а затем и в её экстрактах содержится большое количество полезных для организма человека веществ и помимо йода, таких как жирные кислоты, сахара.

Список литературы:

1. ГОСТ 26185–84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М., 1984.

2. Верниковская Н.А. Хроматографическое определение фенольных соединений и флавоноидов в лекарственных растениях. Автореф. дис. канд.хим.наук: 02.00.02 / Верниковская Наталья Андреевна. – Краснодар, 2011. – 23 с.

Сессия: 28-Ст/70 Симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий»

Рег. № 181 / Стендовый

Стандартный образец состава доксициклина гиклата утвержденного типа: основные принципы разработки

Гуляева А.Ю., Кис И.В., Антонова С.В., Сидоренко А.И., Сироткина В.П.

ФГБУ "ВГНКИ", Москва, a.gulyaeva@vgnki.ru

Доксициклина гиклат - полусинтетический тетрациклин, широко используемый для лечения заболеваний бактериальной этиологии у животных. При этом, нарушение ветеринарных требований по применению доксициклина гиклата может приводить к накоплению остаточных количеств данного вещества в продуктах животного происхождения, что представляет риск для человека при употреблении данной продукции в пищу. Для контроля пищевой продукции на содержание остаточных количеств доксициклина в соответствии с Техническими регламентами Таможенного союза необходимо проведение точных измерений в испытательных лабораториях, в том числе с использованием стандартных образцов (СО) с установленными метрологическими характеристиками и отвечающих требованиям №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

С этой целью нами был разработан СО состава доксициклина гиклата утвержденного типа. В качестве материала стандартного образца использовали высокоочищенную субстанцию доксициклина гиклата.

Для установления метрологических характеристик СО проводили определение аттестованного значения СО и оценивание стандартной неопределенности от способа определения аттестованного значения, исследование однородности и стабильности материала СО. Оценку аттестованного значения СО и неопределённости от способа определения аттестованного значения СО проводили по результатам измерений, полученным в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности с использованием аттестованной методики МУ А-1/066 «Методика измерений массовой доли основного вещества в субстанции доксициклина гиклата спектрофотометрическим методом».

Так как материал СО является дисперсным материалом, исследование неоднородности и оценивание неопределенности от неоднородности проводили с применением способа, основанного на многократных измерениях аттестуемого значения в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего объема материала СО согласно аттестованной методике. Обработку полученных результатов проводили согласно схемы однофакторного дисперсионного анализа в соответствии с положениями РМГ 93.

Определение стандартной неопределенности от нестабильности материалов СО проводили способом изохронного исследования стабильности методом «ускоренного старения». Ввиду планируемого хранения СО от минус 18^0С до плюс 4^0С, рассчитанное количество необходимых экземпляром СО закладывали при пониженных и повышенных температурах для изучения долговременной и кратковременной стабильности. Обработку полученных результатов для установления срока годности проводили в соответствии с положениям ГОСТ ISO Guide 35–2015. Срок годности СО состава доксициклина гиклата установлен 4 года.

По результатам проведенной работы был разработан и утвержден СО состава доксициклина гиклата под номером ГСО 11631-2020 с установленными метрологическими характеристиками, предназначенный для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли доксициклина гиклата в лекарственных средствах, в продуктах питания, продовольственном сырье и др.

Сессия: 28-Ст/71 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 189 / Стендовый

Определение антиоксидантной емкости соединений разной растворимости с использованием ПАВ и смесей растворителей потенциометрическим методом

Старчеусова В.А., Карманова А.В., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, E-mail: e.r.gazizullina@urfu.ru

Экзогенные антиоксиданты (АО) представлены широким классом соединений различного строения, обладающих разной растворимостью. Многие АО могут образовывать синергические пары, поэтому изучение антиоксидантных свойств подобных систем *in vivo* следует проводить совместно. При анализе сложных многокомпонентных объектов в водной среде, содержащих вещества разной гидрофильности, такие как БАДы, продукты питания, зачастую, главной задачей является выбор условий, позволяющих повысить растворимость липофильного компонента системы. Для решения подобных задач чаще всего используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также смеси растворителей.

Для определения АОЕ соединений разной гидрофильности в совместном присутствии на примере витаминов С и Е было предложено использование смешанных растворителей с добавлением ПАВ. В смеси с фосфатным буферным раствором (ФБ) использовали этанол, ацетон, ацетонитрил в соотношении 3:2. Антиоксидантную емкость (АОЕ) объектов определяли потенциометрическим методом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [1]. Для солюбилизации α-токоферола были выбраны ПАВ разных типов: CTAB, Triton X-100, SDS, Brij-35, в концентрации ($C_{ПАВ}$=5 мМ). При этом, введение CTAB приводило к образованию осадка. При использовании SDS и Brij-35 наблюдалась низкая воспроизводимость результатов. Использование ацетона, вероятно, приводит к частичному осаждению комплексов железа, что выражается в отсутствии стабильного потенциала. Системы ФБ-Этанол (3:2) и ФБ-Ацетонитрил (3:2) в присутствии Triton X-100 являются гомогенными, результаты АОЕ имеют достаточно высокую воспроизводимость. При определении АОЕ аскорбиновой кислоты линейная зависимость наблюдалась в диапазоне концентраций (0.05-0.5) мМ в обоих средах, при определении АОЕ α-токоферола в смеси с этанолом - (0.05-0.5) мМ, в смеси с ацетонитрилом – (0.05–0.3) мМ. АОЕ смесей АК и α-ток в разных соотношениях в среде этанола и ацетонитрила соответствуют введенным концентрациям с учетом стехиометрических коэффициентов.

Предложенным способом определена АОЕ экстрактов семян и орехов (грецкий орех, кедровый орех, семена подсолнечника, арахис, семена тыквы). Проведены корреляционные исследования с известным спектрофотометрическим методом определения противорадикальной активности DPPH. Степень корреляции полученных результатов составила 0,86.

Таким образом, использование смешанных растворителей с добавлением ПАВ позволяет проводить определение АОЕ многокомпонентных объектов, содержащих антиоксиданты с различной гидрофильностью. Дальнейшая работа направлена на расширение круга анализируемых объектов.

Список литературы:

1. *A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, Kh.Z. Brainina, Crit. Rev. Anal. Chem. 45, 311-322 (2015).*

Сессия: 28-Ст/72 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 211 / Стендовый

Разработка подхода к потенциометрическому определению антирадикальной емкости с учетом кинетических особенностей взаимодействия антиоксидантов с пероксильными радикалами

Игдисанова Д.И., Газизуллина Е.Р., Герасимова Е.Л., Иванова А.В.

Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, E-mail: igdisanova.2011@mail.ru

В условиях техногенного развития общества изучение процессов генерирования радикалов и процессов ингибирования свободнорадикального окисления антиоксидантами являются весьма актуальным. Для оценки ингибирующего действия антиоксидантов в радикал-генерирующих системах перспективным является использование электрохимических методов, т.к. процесс ингибирования сопровождается, в частности, переносом электронов с ингибитора на радикальные частицы. Кроме того, электрохимические методы просты, доступны и экспрессны.

Ранее был разработан потенциометрический метод исследования антирадикальных свойств антиоксидантов на модели реакции термического распада ААРН (2,2’-азобис-(2-амидинопропан) гидрохлорида) [1]. Предложенный подход позволяет определить величину периода индукции, характеризующего ингибирующие свойства антиоксиданта с термодинамической точки зрения. Было отмечено, что вид кинетической зависимости потенциала при введении АО в систему ААРН существенно зависит от константы скорости взаимодействия АО с пероксильными радикалами. Предложенный подход позволяет исследовать АО, скорость взаимодействия которых с образующимися радикалами существенно выше скорости генерирования радикалов.

В рамках данной работы применен подход, позволяющий оценить кинетические параметры взаимодействия АО с генерируемыми пероксильными радикалами. Для определения констант взаимодействия от начала прохождения реакции ингибирования отбирали аликвоты из реакционной смеси в определенные промежутки времени и измеряли остаточную концентрацию антиоксиданта потенциометрическим методом с использованием системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. [2]. Зависимость начального наклона полулогарифмических анаморфоз кривых изменения концентрации антиоксидантов от их исходной концентрации позволяет определить константу взаимодействия антиоксидантов с пероксильными радикалами.

Впервые предложен потенциометрический способ исследования антирадикальных свойств, заключающийся в расчете площади над кривой кинетической зависимости $Exp(\Delta E)$, которая напрямую связана с количеством ингибируемых пероксильных радикалов и характеризует ингибирующие свойства антиоксиданта с термодинамической точки зрения. Предложенным способом рассчитаны площади над кривыми кинетическими зависимостями $Exp(\Delta E)$ «быстрых» и «медленных» антиоксидантов, в том числе с особенностью кинетики превращения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

Список литературы:
1. A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, E.R. Gazizullina. Analytica Chimica Acta. 2019. 1046, 69-76.
2. A.V. Ivanova, E.L. Gerasimova, E.R. Gazizullina. Analytica Chimica Acta. 2020. 1111, 83-91.

Сессия: 28-Ст/74 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 268 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Оловоорганические электродно-активные вещества в потенциометрических методах определения фосфат-ионов

Шкинев В.М.[1], Мартынов Л.Ю.[2], Сергеева А.С.[2], Дину М.И.[1], Зайцев Н.К.[2]

[1]*«Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского», Москва, vshkinev@mail.ru*

[2]*«МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, martynov_leonid@mail.ru*

Фосфатные удобрения широко используются в сельском хозяйстве, поэтому необходимы простые быстрые методы определения фосфат-ионов в удобрениях и объектах окружающей среды. Потенциометрические сенсоры позволяют быстро определять аналиты и являются достаточно простыми и дешевыми при эксплуатации.

Разработка сенсора на фосфат-ионы привлекает внимание исследователей в течение последних 20 лет. Часто для этих целей находят применение различные оловоорганические соединения. В работе дан обзор литературы по созданию сенсоров для определения фосфат-ионов различного строения оловоорганических веществ. Пленочные мембраны обычно используются в ионселективных электродах (ИСЭ) для определения фосфат-ионов. В настоящей работе создан ИСЭ на основе ди(2-этилгексил)олово дихлорида для определения фосфат-ионов в водах и удобрениях, как с добавлением пластификаторов, так и без [1].

Анализ удобрений проводили методом потенциометрии с использованием ИСЭ, на основе разработанной мембраны. В качестве метода сравнения использовали метод спектрофотометрии (СФМ) по ГОСТ 18309-2014. В качестве удобрений были выбраны промышленно выпускаемые удобрения с разным содержанием фосфатов: «жидкий фосфат», двойной суперфосфат и аммофос с различным содержанием P_2O_5.

Потенциометрическое измерение фосфат-ионов проводилось методом добавок в стандартной потенциометрической ячейке. В табл.1 приведены результаты анализов удобрений методом потенциометрии с использованием ионселективного электрода и спектрофотометрическим методом. Все концентрации были пересчитаны на P_2O_5 (ω, %).

Таблица 1 – результаты определения фосфатов в удобрениях (n=3, P=0,95) методом СФМ и потенциометрии с использованием ИСЭ.

Тип удобрения	Содержание P_2O_5 по паспорту, (% масс.)	Найдено P_2O_5, (% масс.)	
		СФМ	ИСЭ
«Жидкий фосфат»	10	14±3	9±3
Аммофос	52	55±5	52±7
Двойной суперфосфат	41	37±5	38±4

Сравнивая результаты, полученные при анализе удобрений разными методами – потенциометрия с использованием ИСЭ и СФМ, можно заключить, что процентное содержание P_2O_5 в удобрениях хорошо согласуются друг с другом и близки к заявленным производителями. Можно отметить, что измерения с помощью разработанного нами ИСЭ ближе к заявленным производителем.

Также определение фосфат-ионов проводилось в питьевой воде и в природной воде озера Ильмень. Полученные данные соответствуют результатам полученным другими методами.

Список литературы:

[1]. Пат. 2 716 884 C1 Российская Федерация, МПК G01N27/333. Мембрана ионоселективного электрода для определения фосфат-ионов в растворах / Мартынов Л.Ю., Зайцев Н.К., Шкинев В.М., Пимкина Я.И., заявитель и патентообладатель "МИРЭА - Российский технологический университет". - № 2019130313; заявл. 26.09.19; опубл. 17.03.20, Бюл. № 8. – 8 с.

Сессия: 28-Ст/76 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 298 / Стендовый

Ионоселективные электроды на основе ионных жидкостей для определения диклофенака и ибупрофена.

Немилова М.Ю., Боброва С.В., Плетнев И.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, г.Москва
e-mail: mnemilova@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ), используемые в качестве активных компонентов в мембранах ионоселективных электродов (ИСЭ), представляют собой органические соли, температура плавления которых ниже 100ºС. Различают как жидкие, так и твёрдые при комнатной температуре ионные жидкости.

Для изучения электродных характеристик мембран в растворах ионов диклофината (ДКФ) и ибупрофената (ИБП) были приготовлены поливинилхлоридные (ПВХ) мембраны на основе ИЖ, твердых при комнатной температуре различной природы: бромида-1,3 дигексадецилимидазолия; бромида гексадецилпиридиния и бромида тетраоктиламмония. В качестве пластификатора использовали орто-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), содержание активного компонента составило 2 % масс. и соотношение полимера и пластификатора в мембране 1:2. Наилучшие характеристики были получены для ИСЭ на основе бромида тетраоктиламмония при определении ДКФ и составили: интервал линейности $1{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$ М, наклон функции S = -58,8±0,7 мВ/дек, предел обнаружения $C_{min} = 2{,}8\cdot10^{-5}$ М, а для той же мембраны в растворах ИБП соответственно$1{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$ М, S = -58±1 мВ/дек, $C_{min} = 3{,}9\cdot10^{-5}$ М.

При изучении селективности ДКФ-СЭ с ПВХ-мембранами на основе всех ИЖ найдено, что все присутствующие анионы не оказывают мешающего влияния.

Селективность ПВХ-мембран к ибупрофенат-иону существенно хуже, чем в случае ДКФ. Практически все гидрофобные анионы, присутствующие в растворе мешают определению целевого иона.

Далее были изучено электродное поведение ИСЭ, при изготовлении которых ИЖ и определяемое вещество были нанесены на поверхность планарного печатного графитового электрода. Для твердоконтактных ИСЭ, содержащих все типы ИЖ, получены субнернстовские электродные отклики, например, для мембраны на основе бромида цетилпиридиния наклон электродной функции в растворах ДКФ составил -32±1мВ/дек, интервал линейности $1{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$ М, а предел обнаружения Смин=$1{,}4\cdot10^{-5}$ М, а характеристики такой же мембраны в растворах ИБП составили соответственно -38±4 мВ/дек, $1{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$ М и $1{,}8\cdot10^{-5}$ М.

Найдено, что коэффициенты селективности изученных твердоконтактных ДКФ-СЭ на 1-2 порядка ниже, чем для ПВХ-мембран. А в случае твердоконтактных ИБП-СЭ присутствие мешающих ионов не оказывает влияния на потенциометрический отклик.

Таким образом показали, что нанесение ИЖ и определяемого вещества на поверхность планарного печатного электрода существенно повышает селективность ИСЭ к диклофенак- и ибупрофенат-ионам в присутствии посторонних ионов.

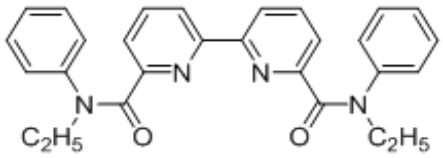
Сессия: 28-Ст/77 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 299 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Производные бипиридила как активные компоненты ионоселективных электродов для определения кадмия и меди.

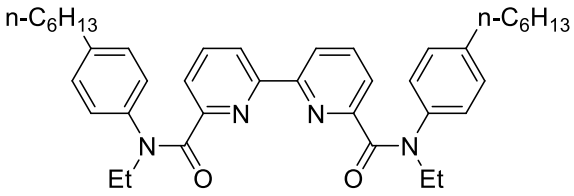
Немилова М.Ю., Устьянцев А.А., Борисова Н.Е.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, г. Москва,
e-mail: mnemilova@mail.ru

В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) поливинилхлоридных (ПВХ) мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) были использованы лиганды на основе бипиридиния:



N,N'-диэтил-N,N'-дифенил-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид (I)



N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-гексилфенил)-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоксамид (II)

Состав ПВХ-мембраны: ЭАК – 2% масс., ионогенная добавка - тетрафенилборат натрия в количестве 1% масс., соотношение ПВХ: пластификатор (о-НФОЭ) - 1:2.

В результате проведённых измерений потенциала ИСЭ на основе реагента I в растворах $CuSO_4$ наблюдали линейность электродной функции с наклоном 26±1 мВ/дек в интервале концентраций $1\cdot10^{-1}$ – $5\cdot10^{-4}$ М. Предел обнаружения составил $3{,}4\cdot10^{-5}$ М. После введения в мембрану анионогенной добавки тетрафенилбората натрия наклон функции приблизился к теоретическому значению 29±1 мВ/дек. Однако существенным недостатком полученного электрода оказалось отсутствие постоянства потенциала при измерении в течение нескольких дней. Так через 14 дней электродный отклик составлял лишь 19 мВ/дек.

При измерении электродного отклика мембраны, содержащей реагент II не было получено линейного потенциометрического отклика. Возможно, дополнительные заместители в молекуле лиганда препятствуют образованию комплекса с оптимальной устойчивостью в фазе мембраны.

При изучении электрохимических характеристик ПВХ-мембран, содержащих 2% реагента I в растворах $CdCl_2$ найдено, что электродная функция линейна в интервале концентраций $1\cdot10^{-1}$–$1\cdot10^{-4}$ М с наклоном, близким к теоретическому 27±1 мВ/дек, предел обнаружения ионов кадмия соответствует значению $3{,}3\cdot10^{-5}$ М. Полученное значение потенциала хорошо воспроизводится на протяжении 4 месяцев, а наклон электродной функции достигает значения 29±1 мВ/дек. Введение в мембрану1% масс. тетрабората натрия увеличивает электродный отклик до теоретического значения.

Измерение коэффициентов селективности показало, что присутствие ряда двухзарядных катионов таких как Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и даже Cu^{2+} не мешает определения кадмия. Рабочий диапазон pH 6-9. Введение анионогенной добавки практически не повлияло на величины коэффициентов селективности.

Сессия: 28-Ст/78 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 317 / Стендовый

Потенциометрическое определение сульфаметоксазола и триметоприма с помощью мембран МФ-4СК, содержащих функционализированные углеродные нанотрубки

Ельникова А.С.[1], Кулешова В.А.[1], Колганова Т.С.[1], Паршина А.В.[1], Сафронова Е.Ю.[2], Бобрешова О.В.[1]

[1]Воронежский государственный университет, Воронеж,
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
E-mail: anastasia_elnikova@outlook.com

Сульфаниламиды широко используются в медицине и ветеринарии. Для повышения их противомикробного действия используют комбинирование с другими активными компонентами, например, сочетание сульфаметоксазола и триметоприма. Для анализа комбинированных препаратов сульфаметоксазола и триметоприма описаны вольтамперометрические сенсоры на основе стеклоуглеродного [1] и допированного бором алмазного [2] электродов и потенциометрический сенсор с ионофором на основе молекулярно импринтированного полимера [3]. Данное исследование посвящено разработке мультисенсороной системы для совместного определения сульфаметоксазола и триметоприма в фармацевтических препаратах. Система включала массив потенциометрических сенсоров с внутренним заполнением, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсор [4]). В качестве материалов ПД-сенсоров использовали перфторсульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие поверхностно модифицированные углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ располагались преимущественно в гидрофобной перфторированной матрице мембран, частично выходя в гидрофильные поры. Функционализация поверхности УНТ карбокси-, сульфо- и 3-аминопропил-триметоксисилановыми группами обеспечивала дополнительные ионообменные центры, а также способствовала увеличению концентрации гидрофобных УНТ в гидрофильной фазе мембраны, повышая их доступность для ион-ионных, ион-дипольных и стэкинг взаимодействий с аналитами. Мультисенсорная система на основе мембран МФ-4СК, содержащих 1.0 мас.% сульфированных и аминированных УНТ, апробирована для анализа фармацевтического препарата (таблетки) «Бисептол» (АО «Адамед Фарма», Польша). Относительная погрешность определения сульфаметоксазола и триметоприма составила 1.0-1.3 и 2-3% относительно рецептурных данных (при относительном стандартном отклонении 6-7 и 7-9%).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, грант № МД-5732.2021.1.3.

Список литературы:

1. Calaça G.N., Pessoa C.A., Wohnrath K.A.R.E.N., Nagata N.O.E.M.I.// Int J Pharm Pharm Sci. 2014. V. 6. P. 438-442.

2. Andrade L.S., Rocha-Filho R.C., Cass Q.B., Fatibello-Filho O. //Analytical Methods. 2010. V. 2. №. 4. P. 402-407. DOI: 10.1039/B9AY00092E.

3. Almeida S.A., Arasa E., Puyol M., et. al.// Biosensors and Bioelectronics. 2011. V. 30. №. 1. P. 197-203. DOI: 10.1016/j.bios.2011.09.011.

4. Safronova E., Parshina A., Kolganova T. et al. //Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. V. 873. Article 114435. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114435.

Сессия: 28-Ст/79 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 408 / Стендовый

Ионоселективные электроды для определения аспарагиновой кислоты и гистидина в смесях α-аминокислот

Варыгина О.В., Чернова Р.К.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии.
varigini@mail.ru

Аминокислоты широко применяются в пищевой и фармацевтической промышленности. Важно контролировать концентрации как индивидуальных, так и смесей α-аминокислот (α-АК) в различных объектах (пищевых добавках, лекарственных препаратах, биологических жидкостях и др.). Передозировка таких аналитов может вызывать побочные процессы в организме. В связи с этим актуальной аналитической задачей является разработка тест-методов их определения в смесях α-АК, необходимых при скрининговых обследованиях.

Впервые получен ионоселективный твердоконтактный электрод на «основную» α-АК (гистидин), исследованы его некоторые электрохимические характеристики. Состав мембран: ионофор - фосфорномолибденовая кислота – гистидин; растворитель пластификатор - дибутилфталат, циклогексанон; матрица мембраны - поливинилхлорид. Гомогенизацию мембранной композиции осуществляли при 60˚С при варьировании концентраций указанных компонентов. Предварительно электрод кондиционировали в 1×10^{-3} М растворе гистидина в течение суток.

Полученный ИСЭ применен для определения гистидина с учетом его протолитических свойств. Построены диаграммы распределения протонированных и молекулярных форм гистидина. Установлены электрохимические характеристики ИСЭ: область прямолинейной зависимости потенциала от –lgC (электродная функция) составила 2 - 5, угловой коэффициент наклона прямой E= f(pC) крутизна электродной функции ≈12, время отклика электрода время установления 1 мин, дрейф потенциала во времени 1,5 мВ, срок службы > 3 мес., рабочий интервал pH 5 - 8. Предел обнаружения гистидина составил - 1×10^{-5} М.

Сенсорные системы на основе ионоселективных электродов для определения АК один из перспективных современных методов анализа. Нами рассмотрен аспект применения стандартного стеклянного индикаторного электрода для избирательного pH-титриметрического определения индивидуальных «кислых» α-АК на примере аспарагиновой кислоты в смешанных растворах «нейтральных» аминокислот. Этот подход основан на специфике взаимодействия «кислых» и нейтральных α-АК с водой, специфическом изменении pH водных растворов аминокислот (для Asp 0,02М – pH=3,5, это связано с диссоциацией карбоксильной группы, находящейся при β-углеродном атоме в радикале; для нейтральных аминокислот pH=6), а также способностью стеклянного электрода уловить эти различия в смешанных растворах. По градуировочному графику осуществляли концентрацию в водном растворе Оценку правильности определения определялась методом «введено–найдено», погрешность определения составила 1,9-3,8%, предел обнаружения - 4×10^{-4} М. Проверено влияние «нейтральных» α–АК на определение Asp потенциометрическим титрованием бинарных смесей Asp в присутствии «нейтральных» α–АК. При сравнении точек эквивалентности титрования Asp раствором NaOH, сделан вывод, что смесь – аланин, валин, глицин, лейцин не мешает определению концентрации Asp.

Применение автоматического пробоотборника для исследования процессов деструкции нефтепродуктов на границе раздела фаз вода-воздух

Фадейкина И.Н.[1,2], Мухина И.В.[1], Ерилина Д.А.[1], Зуев Б.К. [1,3]

[1]Государственный университет «Дубна»
[2] Объединенный институт ядерных исследований
[3]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
musha08_@mail.ru

Нефть и нефтепродукты являются одними из самых серьезных загрязнителей окружающей среды [1, 2]. Для исследования деструкции нефтепродуктов под действием света и природных окислителей было решено смоделировать некоторые условия возможного разлива: воздействие ультрафиолетового излучения, окисляющее влияние компонентов воды на пленку [3]. В ходе эксперимента пробы бензина АИ-95 наливали в кварцевые пробирки и держали в фотолизной камере 5, 10, 20 и 30 мин, после чего снимали ИК-спектры поглощения. Стоит отметить увеличение интенсивности на 1452 и 1720 см$^{-1}$ (Рис. 2 и 3), что свидетельствует о возможном образовании –C-O- групп и –C=O групп после облучения.

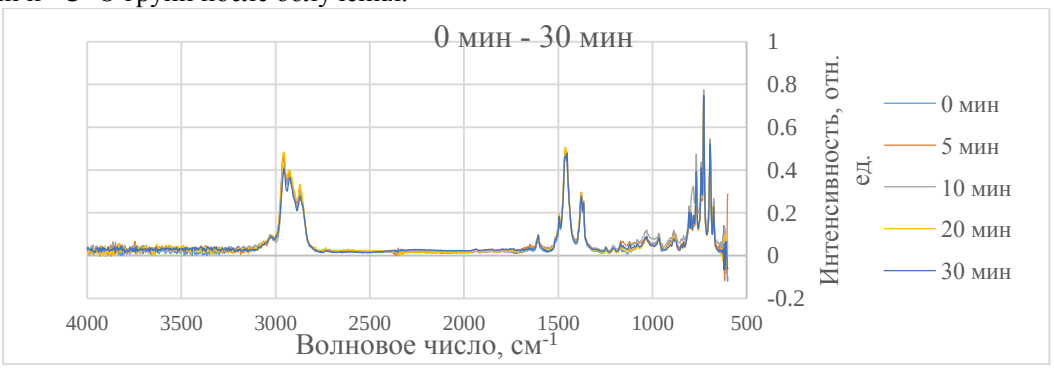


Рис. 1. Сопоставление ИК-спектров поглощения необлученного бензина и облученного после 30 мин в фотолизной камере

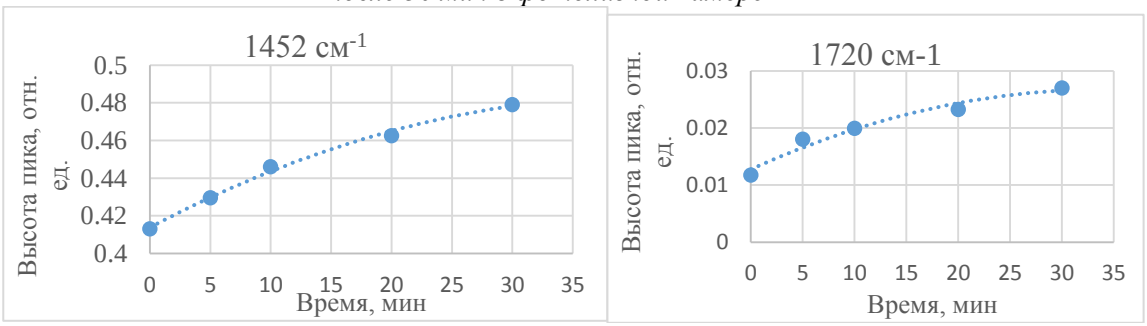


Рис. 2. Зависимость изменения высоты пика -C-O- группы (слева) -C=O группы (справа) от времени

Проведенная серия экспериментов показала, что под воздействием ультрафиолетового излучения на пробу в течение некоторого времени в исходных углеводородах образуются функциональные группы –C=O и –C–O–, что требует использования разных сорбентов при сборе нефтепродуктов сразу после разлива и спустя некоторое время.

Список литературы:

1. Galblaub O. A. et al. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices //Process safety and environmental protection. 2016. Т. 101. С. 88-92.

2. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. Учебное пособие. М.: РУДН. 2004. 163 с.

3. Boukir A. et al. Subfractionation, characterization and photooxidation of crude oil resins //Chemosphere. – 2001. – Т. 43. – №. 3. – С. 279-286.

Сессия: 28-Ст/84 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 131 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Экстракционно-спектральный способ определения карбамида в пластовой воде

Мухина И.В.[1], Грибова Е.Д.[1,2], Зуев Б.К. [1,3]

[1]*Государственный университет «Дубна»*
[2] *Научно-исследовательский институт прикладной акустики (НИИПА)*
[3]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*
E-mail: musha08_@mail.ru

Одним из немногочисленных методов изучения фильтрационной неоднородности межскважинного пространства является индикаторный (трассерный) метод [1]. Часто в качестве индикаторов применяют так называемые азотистые соединения, например, мочевину H_2NCONH_2 [2]. При оценке пригодности соединений для применения в качестве индикаторов актуальными являются проблема оценки правильности результатов определения индикаторов, поэтому решающее значение имеет разработка методики определения индикаторов в водной фазе добывающих скважин [3]. В данной работе рассмотрена возможность определения карбамида методом ИК-спектроскопии с применением жидкость-жидкостной экстракции окрашенного комплекса карбамида с *п*-диметиламинобензальдегидом (ДМАБА) в двухфазной гетерогенной системе «пластовая вода–органический растворитель».

Полученные в работе результаты показали, что при использовании бензола в качестве органической фазы и хлорида натрия в качестве высаливателя на стадии пробоподготовки степень извлечения окрашенного комплекса в органическую фазу составляет более 98 %. Результаты количественного определения мочевины в модельных смесях, приготовленных на дистиллированной и минерализованной воде, полученные методом ИК-спектроскопии представлены

Таблица 1. Результаты количественного определения мочевины в дистиллированной и минерализованной воде месторождения республики Казахстан.

Вода	Введено, мкг/см^3	Найдено, мкг/см^3	Относительная погрешность δ, %
Дистиллированная вода	$7.00\cdot10^{-3}$	$7.90\cdot10^{-3}$	12.9
	$3.00\cdot10^{-2}$	$2.49\cdot10^{-3}$	16.7
	$7.00\cdot10^{-2}$	0.079	15.7
Минерализованная вода месторождения республики Казахстан	$7.00\cdot10^{-3}$	0.0077	10.9
	$3.00\cdot10^{-2}$	0.0309	9.3
	$7.00\cdot10^{-2}$	0.064	8.1

Предлагаемый способ позволяет определять 0.005–0.100 мкг/см^3 мочевины в природных водах, она проверена при анализе минерализованной воды месторождения республики Казахстан.

Список литературы:

1.Чернокожев Д.А. Совершенствование технологии индикаторных исследований для оценки фильтрационной неоднородности межскважинного пространства нефтяных пластов: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.10. Дубна, 2008. 141 с.

2.Кривова Н. Р. Технологии разработки многопластовых месторождений с разрывными нарушениями: монография / Н. Р. Кривова. — Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. — 96 с.

3.Кузьмина О.К., Грибова Е.Д., Мухина И.В. Разработка способа определения группы индикаторов в пластовых водах для проведения геофизических исследований. Журнал Вестник Международного университета природы, общества и человека «Дубна». Серия «Естественные и инженерные науки», (4(36), (2021). С. 17–23.

Метод экспресс-идентификации состава композиций углеводородных топлив с метиловыми эфирами жирных кислот

Балак Г.М., Волгин С.Н.

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва, 25gosniihim@mil.ru

Возможность неконтролируемого привнесения биодизельного топлива (БДТ) в условиях роста его потребления в состав углеводородных топлив (УВТ) различных групп, подгрупп, марок (в терминах ГОСТ 26098–84 и ГОСТ 4.25–83), с одной стороны, и негативное влияние БДТ на ряд эксплуатационных свойств и показателей качества топлив, – с другой, определяют необходимость контроля за содержанием в них указанных примесей, основными компонентами которых являются метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК). Известные спектральные и хроматографические методы определения концентрации МЭЖК в составе УВТ реализуются с использованием стационарного аналитического оборудования. С учетом необходимости осуществления контроля качества УВТ в местах эксплуатации техники с целью обеспечения информационной поддержки принятия решений о возможности применения топлив актуальной является разработка методов экспресс-детектирования и определения содержания МЭЖК в УВТ. Необходима также идентификация образца УВТ, в составе которого возможно присутствие МЭЖК, как установление его группы, подгруппы и (или) марки.

Представлен впервые разработанный метод экспресс-идентификации состава композиций УВТ различных групп, подгрупп, марок с МЭЖК различного происхождения. Метод основан на применении принципов тонкослойной хроматографии (ТСХ). Оптимизированы условия разделения и способы детектирования аналитов. Предложены идентификационные хроматографические признаки присутствия в составе УВТ примесей МЭЖК и способ их количественного определения в концентрации свыше 0,1 % об. с использованием значений площади соответствующих аналитических зон на пластинах для ТСХ либо на фотоизображениях проявленных хроматограмм.

Применение установленных при разработке метода классификационных хроматографических признаков УВТ различных групп, подгрупп, марок позволяет одновременно с определением МЭЖК идентифицировать основу содержащих их композиций как топливо дизельное различных сезонных марок, бензин автомобильный и авиационный или топливо для реактивных двигателей.

Ввиду незначительности продолжительности осуществления комплекса его операций метод может быть охарактеризован как экспрессный и с учетом простоты их выполнения и отсутствия необходимости использования сложного аналитического оборудования – рекомендован к применению как в лабораториях контроля качества нефтепродуктов и иной специализации, так и во внелабораторных условиях.

Сессия: 28-Ст/86 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 336 / Стендовый

Моделирование пиков экспоненциально модифицированными функциями

Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П.[2]

ООО Амперсенд, Москва 117437, А/Я 14
[2] ИБХ РАН, Москва 117437, улица Миклухо-Маклая, дом 16/10;
e-mail: kalambet@ampersand.ru

Обсуждаются способы вычисления экспоненциально модифицированных функций [1–3] для моделирования экспериментальных пиков. Исследуются свойства сверхбыстрого рекурсивного алгоритма экспоненциально взвешенного скользящего среднего (ЭВСС) [4]. Алгоритм позволяет вычислить экспоненциальную модификацию функции Гаусса, Лоренца или любой другой функции, а также производить многократную экспоненциальную модификацию функций. В работе исследуются вычислительная погрешность алгоритма и связь постоянной времени экспоненциального распределения τ и параметра ЭВСС α. Сконструирован алгоритм оценки параметров моделирования на основе статистических моментов пика и их полуинвариантов (кумулянтов). Алгоритм позволяет производить аппроксимацию экспериментальных пиков на микропроцессорах, встроенных в аналитическое оборудование.

Список литературы:

[1] J.W. Ashley, C.N. Reilley, De-Tailing and Sharpening of Response Peaks in Gas Chromatography, Anal. Chem. 37 (1965) 626–630. https://doi.org/10.1021/ac60225a001.

[2] J.C. Sternberg, Extracolumn contributions to chromatographic band broadening, in: J.C. Giddings, R.A. Keller (Eds.), Adv. Chromatogr., vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966: pp. 205–270.

[3] Y.A. Kalambet, Y.P. Kozmin, K.V. Mikhailova, I.Y. Nagaev, P.N. Tikhonov, Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function, J. Chemom. 25 (2011). https://doi.org/10.1002/cem.1343.

[4] A. Berthod, Mathematical Series for Signal Modeling Using Exponentially Modified Functions, Anal. Chem. 63 (1991) 1879–1884. https://doi.org/10.1021/ac00017a038.

Сессия: 28-Ст/87 Конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа
Рег. № 344 / Стендовый

Классификация и идентификация образцов нефти по изомерному составу углеводородов

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю.

Сургутский государственный университет, Сургут, yuri_tom@rambler.ru

Задачи классификации и идентификации образцов нефти по результатам анализа материального состава основной массы вещества и доминирующих в них компонентов возникают в различных областях деятельности химиков-аналитиков – в природоохранном контроле при установлении источников нефтяного загрязнения, в геохимических методах поиска нефтяных месторождений, при исследовании состава рассеянного органического вещества пород, при оценках запасов углеводородов разведанных месторождений, при геохимическом сопровождении процессов нефтеизвлечения на отдельных добывающих скважинах и эксплуатируемых месторождений в целом. С позиций требований аналитической химии все эти задачи объединяет вероятностный характер конечного результата – вследствие чрезвычайной многокомпонентности и вариабельности состава образцов и широкой изменчивости его под воздействием трудно контролируемых внешних факторов обеспечить строгую метрологическую оценку неопределенности в результатах анализа традиционными методами невозможно. Под традиционными методами в данном случае рассматривается обеспечение прослеживаемости аналитических результатов и оценка неопределенности в них использованием для этого стандартных образцов, создание которых для нефтяного анализа (за исключением стандартных образцов для определения элементного состава) остается до сих пор нерешенной проблемой.

Вследствие многостадийности процедур нефтяного анализа (пробоотбор, транспортировка и хранение образцов, пробоподготовка перед проведением непосредственно измерений аналитического сигнала) неизбежные погрешности каждого этапа накапливаются, и решить проблему оценки суммарной неопределенности результата даже при создании таких стандартных образцов не удастся.

В докладе демонстрируются возможности предложенного варианта решения задач классификации и идентификации образцов нефти по результатам анализа изомерного состава углеводородов насыщенной и ароматической фракций, получаемых при выполнении SARA-анализов образцов сырой нефти, в условиях отсутствия стандартных образцов и неизвестной суммарной неопределенности в данных. Решение получается методами «data mining» в варианте «обучение без учителя» с использованием алгоритмов кластерного и факторного анализа при обработке данных, полученных методами хроматомасс-спектрометрии.

Показано, что суммарные (при этом неизвестные!) погрешности в получаемых данных позволяют дифференцировать образцы нефти, извлекаемой из различных скважин одного месторождения. При этом наблюдаемые различия в составе нефти разных продуктивных горизонтов позволяют обнаруживать появление межпластовых перетоков нефтяного флюида без использования дорогостоящих трассерных технологий.

Особенный интерес представляет использование предложенных алгоритмов и программных решений для решения задач нефтяной геохимии, где отсутствуют четкие критерии для классификации органического вещества по исходным источникам и условиям формирования нефтегазовых месторождений в соответствии с представлениями седиментационно-миграционной гипотезы происхождения нефти.

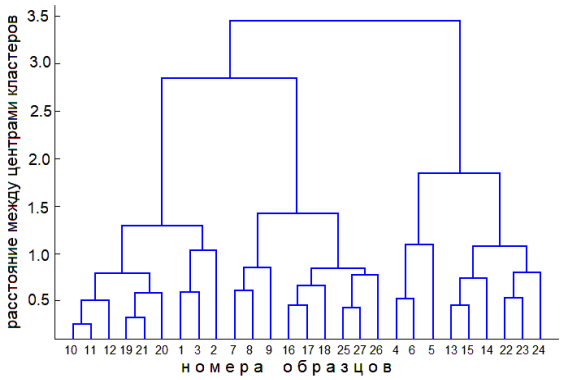
Вариации состава и значений геохимических индексов в образцах извлекаемой нефти месторождений ХМАО-Югры

Гузняева М.Ю., Муравская Ю.А., Туров Ю.П.

Сургутский государственный университет, Сургут, marina_tom@rambler.ru

Состав извлекаемой нефти в процессе эксплуатации месторождений и отдельных скважин содержит информацию об очень важных характеристиках процесса нефтеизвлечения, позволяющих оптимизировать его в соответствии с изменяющимися условиями. Если при первоначальном вскрытии продуктивного пласта состав нефти можно рассматривать исключительно как результат длительных геохимических процессов преобразования исходного органического вещества, то при эксплуатации месторождений на состав извлекаемой нефти неизбежно оказывает техногенное воздействие. При этом степень влияния этого краткосрочного техногенного периода на состав нефти может быть сопоставимой с влиянием геохимических факторов при формировании месторождения.

В докладе обсуждаются результаты исследования более чем 40 образцов нефти различных месторождений на территории ХМАО-Югры. Исследованы вариации состава нефти из разных скважин в пределах отдельных месторождений, изменения состава извлекаемой нефти из отдельных скважин в зависимости от времени их эксплуатации, сопоставлен состав образцов нефти различных месторождений. Показано, что различия в составе нефти разных месторождений на территории Ханты-Мансийского округа и вариации состава нефти в масштабах одного месторождения сопоставимы, независимо от того, используются ли для этого содержания отдельных классов нефтяных соединений в составе образцов, или рассчитанные по составу так называемые геохимические индексы, которые можно рассматривать как обобщенные характеристики состава.



Использование приемов «data mining» для обработки многомерных массивов полученной информации показывает, что в масштабах одного месторождения по составу нефтяных образцов можно дифференцировать образцы, извлеченные из различных скважин, а также из различных продуктивных нефтяных горизонтов, и обнаруживать появление межпластовых перетоков. На рисунке в виде дендрограммы приведен пример результатов кластерного анализа относительных содержаний парафинов в коллекции из 27 образцов нефти, отобранных в течение полугода из трех различных скважин одного месторождения. Кластеры с расстояниями между центроидами ~ 2 соответствуют образцам из различных скважин, кластеры с расстоянием ~ 3 соответствуют образцам, извлеченным из двух различных продуктивных горизонтов. При расширении массива данных за счет объединения информации по нескольким месторождениям вариации характеристик состава возрастают, и структура данных размывается, лишая нас возможности надежно дифференцировать источники образцов. Это можно рассматривать как еще один аргумент в пользу утверждения о том, что техногенные факторы при эксплуатации месторождений нефти оказывают существенное, а может быть даже определяющее влияние на состав извлекаемой нефти.

Сессия: 28-Ст/89 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 523 / Стендовый

Принципы хемоинформационного подхода при исследовании нефтяных дисперсных систем

Мишин В.Д., Новиков Е.А., Сафиева Р.З.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, safieva.r@gubkin.ru

При постановке задачи разработки цифровой классификации нефтей следует принимать во внимание особенности их строения как асфальтеносодержащих нефтяных дисперсных систем (НДС). Это одна из главных причин отнесения таких систем к нечетко-измеряемым средам. Параметры коллоидно-дисперсной структуры, как правило, не определяются при изучении физико-химических и технологических свойств нефтей, продолжая оставаться по образному выражению Оствальда в “мире обойденных величин”, и редко исследуются: так впервые были показаны различия молекулярно-массового распределения (ММР) асфальтенов, выделенных из трех нефтей, методом гель–проникающей хроматографии [1], и недавно были изучены различия ММР высокомолекулярных компонентов (ВМК) 19 нефтей методом фракционирования наночастиц в тепловом поле [2]. Отметим, что существенные различия ММР установлены как для толуольных растворов асфальтенов, заранее выделенных из нефтей, так и для ВМК, находящихся в разбавленных толуольных растворах нефтей.

Поток поисковых хемометрических исследований в области НДС, основанных на результатах исследований методами БИК-спектроскопии, ЯМР-релаксации, нарастает, однако параметры коллоидно-дисперсной структуры НДС в этих исследованиях не учитываются. Это, по нашему мнению - фундаментальная причина ограниченности имеющихся градуировочных моделей при разработке цифровых классификаций нефтей. В данной работе показана принципиальная возможность учета ММР ВМК нефтей с целью прогноза их некоторых физико-химических свойств для ограниченной выборки российских нефтей на основании данных БИК-спектроскопии. Одним из неизвестных ранее приемов характеризации коллоидно-дисперсного профиля НДС может стать разрабатываемая авторами оригинальная удобная в применении несложная методика построения цифрового портрета (образа) ММР нативных ВМК НДС, диагностируемая методом тонко-слойной хроматографии в присутствии избранных элюентов.

Авторы предлагают следующие принципы петроинформатики: создание цифровой базы данных о химическом составе, предпочтительно получаемом методами петролеомики, параметрах коллоидно-дисперсной структуры и референтных свойствах представительного набора образцов нефтяных систем, что позволяет с применением хемометрических подходов и методов многомерного анализа данных (МАД) осуществлять достоверный прогноз в отношении практически важных референтных свойств новых образцов нефтяных систем.

Список литературы:
1. Altgelt K. H. //Journal of Applied Polymer Science. – 1965. – Т. 9. – №. 10. – С. 3389-3393.
2. Novikov E.A. etc. Petroleum Chemistry. 2019. T. 59. № 1. C. 34-47.DOI: 10.1134/S0965544119010122]

Сессия: 28-Ст/90 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 57 / Стендовый

Применение магнитного сорбента, модифицированного гуматами, в сочетании с ГХ-МС для определения алкилфенолов, бисфенола А и 17-β-эстрадиола в донных отложениях водоемов

Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, goubinne@mail.ru

В настоящее время чрезвычайно актуальна проблема определения веществ, негативно влияющих на эндокринную систему (endocrine disruptors, ED). В эту группу входят, в том числе, многие алкилфенолы и бисфенолы. Эти вещества объединяет структурное сходство с молекулами половых гормонов, в частности, с 17-β-эстрадиолом, вызывая (на уровне концентраций в несколько десятков мкг/кг или мкг/л) феминизацию водной биоты. Большинство таких веществ широко применяются в производстве ПАВ и полимеров. Непосредственно 17-β-эстрадиол входит в состав многих фармацевтических препаратов, выделяется с мочой и попадает в сточные и природные воды вместе с неочищенными канализационными стоками. Поскольку большинство ED – малорастворимые в воде вещества, имеющие высокое сродство к гидрофобным матрицам, то их аккумуляция в водных экосистемах происходит в донных отложениях.

Для решения задачи определения ED в водных системах синтезирован сорбент на основе наночастиц магнетита и гуминовых кислот, выделенных из сапропеля. Для этого сначала покрывали частицы Fe_3O_4 оболочкой SiO_2 с применением тетраэтилортосиликата, затем модифицировали NH_2-группами, применяя для этого 3-аминопропилтриэтоксисилан, и получали $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2. К гуминовым кислотам, выделенным из сапропеля, добавляли тионилхлорид и получали гуматы.

Гуматами модифицировали поверхность $Fe_3O_4@SiO_2$-NH_2 в присутствии диметилформамида и получали собственно модифицированный гуматами сорбент ($Fe_3O_4@SiO_2$-HA). Размеры наночастиц сорбента и магнитного ядра составляют соответственно 218 – 302 и в среднем 14 нм, намагниченность насыщения сорбента – 35 emu/g. Синтезированный сорбент $Fe_3O_4@SiO_2$-HA обеспечивает степени извлечения ED от 87 (октилфенол) до 95 % (17-β-эстрадиол). При этом коэффициенты концентрирования (EF) достигают значений в интервале 1550 – 1815.

Для практически полной десорбции ED с поверхности сорбента применяли метанол.

К ограничениям нового сорбента следует отнести возможность его применения только для концентрирования из неводных экстрактов.

Сорбенты успешно использованы для концентрирования ED из модельных и реальных объектов. Полученные концентраты анализировали методом ГХ-МС. Пределы обнаружения в реальных объектах составили 5 – 6 нг/кг сухого вещества. Сочетание $Fe_3O_4@SiO_2$-HA и ГХ-МС апробированы при анализе донных отложений р. Воронеж и Черноморского побережья Краснодарского края. Установлено, что максимальное содержание в реальных объектах составило 33, 304, 157, 384 нг/кг сухой массы для октилфенола, нонилфенола, бисфенола А и 17-β-эстрадиола соответственно.

Сессия: 28-Ст/91 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 525 / Стендовый

Сорбция хлорфеноксикарбоновых кислот на активном угле с магнитными свойствами

[1]Сыпко К.С., [2]Губин А.С., [3]Суханов П.Т.

[1]Невинномысский технологический институт (филиал) ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
[2,3]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, e-mail: kssypko@mail.ru

Сорбционные методы извлечения и концентрирования характеризуются высокой эффективностью по отношению ко многим органическим соединениям, при этом их содержание на внешней поверхности сорбента увеличивается до полного достижения сорбционной емкости. Получение новых сорбентов из доступных источников, способные эффективно извлекать целевые вещества, является одной из наиболее важных задач мониторинга объектов окружающей среды при определении в них токсикантов на уровне микро- и ультрамикроколичеств.

Целью работы является синтез магнитного сорбента из природного сырья (шелуха риса (РШ) и лузга подсолнечника (ПЛ)) и изучение сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола из модельных растворов.

Методика эксперимента состояла из следующих стадий:

1. Приготовление активного угля: исходные образцы сжигали в муфельной печи при 600 ºС. Измельчение, полученного угля, производили на лабораторной планетарной мельнице с шарами из оксида циркония легированные оксидом иттрия диаметром 2 мм. Циркониевые шары отделяли с помощью сита и сушили на воздухе при 60 ºС.

2. Модифицирование измельченного угля Fe_3O_4: к измельченному углю добавляли бидистиллированную воду и обрабатывали ультразвуком (22 кГц) 10-15 минут при 70 ºС и перемешивали (500 об/мин), сохраняя температуру. Предварительно растворенные и нагретые до 70 °С $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ добавляли в колбу с суспензией угля. Затем вводили 25 % масс. раствора аммиака и перемешивали еще 2 часа. Сорбент извлекали магнитом и консервировали в бидистиллированной воде;

3. Сорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола из модельных растворов: оценено влияния таких параметров как pH (3,7,10), масса сорбента (0.01, 0.03, 0.05, 0.1 г), объем растворов (10, 20, 30 мл), начальная концентрация сорбатов (15, 10, 5, 1, 0.1 мг/л) и время контакта (10, 20, 30, 60 мин). Десорбцию проводили с применением растворов щелочи, изопропилового спирта и ацетонитрила.

Максимальная степень извлечения углями на основе РШ составила для 2,4-DCP – 99.8 %, для 2,4-D – 91.1 %. Максимальная степень извлечения углями на основе ПЛ для 2,4-DCP – 93.2 %, для 2,4-D – 77.8 %. Равновесные концентрации после сорбции определяли методом газовой хроматографии с МС-детектором. Оптимальные значения pH составило 2 и 6 соответственно для 2,4-D и 2,4-DCP; масса сорбента – 0,02 г на 10 мл водного раствора. Степень десорбции ацетонитрилом достигает 98 %. Сорбенты легко отделяются от водной матрицы магнитом и могут использоваться многократно.

Полученный магнитный биосорбент характеризуется высокой сорбционной способностью. Материалы с магнитными наночастицами эффективны в качестве сорбентов безопасны, экологичны, легко синтезируются и отделяются от водной матрицы, могут использоваться многократно для сорбции соединений различной природы и обеспечивают высокие степени извлечения и концентрирования аналитов.

Сессия: 28-Ст/92 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 169 / Стендовый

Удерживание солей ароматических сульфокислот и незаряженных ароматических соединений в режиме электромодулированной хроматографии на сорбенте Hypercarb

Банникова В.М., Статкус М.А., Цизин Г.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии, Москва, vasilisa.bannikova@chemistry.msu.ru

Одним из перспективных направлений развития жидкостной хроматографии является так называемая «электромодулированная жидкостная хроматография» (ЭМЖХ, electromodulated liquid chromatography) – метод, сочетающий хроматографический эксперимент и приложение потенциала к электропроводящему сорбенту для изменения сорбционных характеристик неподвижной фазы.

Известно, что для проведения ЭМЖХ необходимы сложные, экзотические комплектующие, такие как пористая стальная колонка. В нашей работе предложена модифицированная конструкция установки, включающая в себя только коммерчески доступные и распространенные комплектующие. Также предложена модифицированная методика проведения ЭМЖХ-эксперимента, главное изменение – использование величины потенциала разомкнутой цепи в качестве основной характеристики состояния сорбента и соотнесение времен удерживания именно с этим параметром системы.

В качестве неподвижной фазы использован углеродный сорбент Hypercarb. Этот материал занимает особое положение среди графитированных углеродных сорбентов: по утверждению разработчиков, на поверхности сорбента отсутствуют функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с аналитами в растворе. Ранее высказана гипотеза, объясняющая изменение удерживания аналитов на сорбенте Hypercarb в ходе ЭМЖХ возникновением электростатических взаимодействий между заряженной поверхностью сорбента и заряженным аналитом. В этом случае, очевидно, перезарядка сорбента не должна влиять на удерживание незаряженных аналитов.

Исследовано поведение пяти тестовых аналитов, два из которых – анионной природы (соли ароматических сульфокислот), остальные три в условиях эксперимента присутствуют в растворе в виде незаряженных молекул. Полученные результаты для заряженных аналитов совпадают с ранее опубликованными: удерживание анионов прямо пропорционально величине потенциала разомкнутой цепи, причем угол наклона logk– E для двухзарядного аналита примерно вдвое больше, чем для однозарядного.

Времена удерживания двух из трех незаряженных аналитов тоже линейно зависят от потенциала разомкнутой цепи, хотя угол наклона соответствующих зависимостей logk–E примерно в 5 раз меньше, чем для однозарядного аниона.

Можно предположить, что наравне с предполагаемым электростатическим взаимодействием, реализуется некое дополнительное, не учтенное в простейшей модели. Природу этого взаимодействия планируется выявить при расширении набора тестовых аналитов.

Сессия: 28-Ст/93 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 171 / Стендовый

Определение фенолов методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии с предварительным сорбционным концентрированием на магнитном гидрофобизированном кремнеземе

Карсакова Ю.В., Фролова А.И., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Токсичные органические вещества по-прежнему продолжают поступать в окружающую среду, в первую очередь благодаря промышленной деятельности человека, и представляют угрозу жизни как текущего, так и следующих поколений людей и животных. Поэтому остается актуальной разработка новых, простых и высокочувствительных методов определения таких веществ в водах, почвах, пищевых продуктах и других важнейших объектах. К числу опасных органических загрязнителей отнесены фенол и более, чем 10 его хлор-, нитро- и метилпроизводных. Содержание фенолов в объектах окружающей среды, как правило, находится на низком уровне, поэтому требуется их концентрирование и определение селективным и чувствительным методом, таким как ВЭЖХ-МС.

Для концентрирования фенолов часто используют сорбционные методы. Среди многих сорбционных материалов особый интерес представляют магнитные нанокомпозитные сорбенты, использование которых значительно упрощает стадию пробоподготовки.

Разработан способ получения магнитных сорбентов на основе кремнеземов, химически модифицированных гексадецильными группами (ХМК-C_{16}) – коммерчески доступных сорбентов, эффективно извлекающих многие органические соединения. Магнитные композиты получали сорбцией наночастиц магнетита на поверхность ХМК-C_{16}.

Предложен способ высокочувствительного определения ряда фенолов:2,4-дихлорфенола, 2,4,6,-трихлорфенола, 2-хлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола и 2,4-диметилфенола в водных растворах, включающий концентрирование аналитов на магнитном гидрофобизированном кремнеземе, десорбцию и определение в концентрате методом ВЭЖХ-МС. Оптимизированы условия определения хлор- и нитро-фенолов: режим съемки отрицательных ионов, в качестве метода ионизации был выбран метод химической ионизации при атмосферном давлении. Установлены оптимальные условия сорбционного концентрирования фенолов в статическом режиме: извлечение при pH 3, масса сорбента 0,15 г, объем пробы 20 мл, десорбция 1,5 мл ацетонитрила. Область линейности градуировочной зависимости наблюдается в диапазоне концентрации аналитов 5–50 мкг/л.

Установлено, что модифицирование гидрофобизированного кремнезема наночастицами магнетита не привело к изменению сорбционной способности исходного ХМК-C_{16}.

Пределы обнаружения аналитов предложенным способом составили 0,1–1 мкг/л, они значительно ниже, чем ПДК фенолов в природных водах. Правильность определения фенолов подтверждена при анализе природной воды методом «введено – найдено».

Сессия: 28-Ст/94 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 214 / Стендовый

Тест-определение некоторых фенолов с предварительным концентрированием твердофазными сорбентами на основе глауконита и нетканых материалов

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

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии. 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I., doroninsu@mail.ru

Фенол, а также его хлор- и нитропроизводные являются одними из приоритетных загрязнителей вод. Актуальной аналитической задачей является проблема концентрирования таких органических экотоксикантов и их определения в водных средах, что обусловлено низкими значениями предельно-допустимых концентраций (ПДК). Так, значение ПДК в питьевой воде для фенолов и его производных составляет 0,02 мг/л. Эта задача может быть решена применением высокоэффективных твердофазных сорбентов различной природы и разработкой тест-средств на их основе для дальнейшего их тест-определения.

В настоящем исследовании применены два типа тест-средств на основе твёрдофазных сорбентов: 1) глауконит Саратовской области – глинистый минерал из группы алюмосиликатов, термический стойкий, экологически безопасный и широко доступный сорбент; 2) нетканые материалы (НМ), полученные методом электроформования из полимерных растворов, обладающие высокой пористостью, большой удельной поверхностью и улучшенными механическими свойствами.

Варьированием различных параметров установки бескапиллярного электроформования получены однородные по размерам, плотности и пористости нановолокна на основе полиамида-6 (ПА-6) и полиуретана (ПУ), средний диаметр которых находился в диапазоне от 60 до 120 нм. Подготовку глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области осуществляли ситовым методом, отделяемая обогащенная фракция (200 – 500 мкм) имела слоистую поверхность, состоящую из чешуек различной формы с толщиной от 10 до 50 нм.

Для эффективного извлечения фенола и *2*-хлорфенола с последующим их тест-определением на *первом этапе* осуществлён перевод данных аналитов в окрашенные аналитические формы с помощью реакций азосочетания с различными диазотированными агентами, а также реакций окислительной конденсации с *4*-аминоантипирином. Подобраны оптимальные концентрации всех реактантов и установлены интервалы pH с учетом протолитических свойств аналитов и реагентов.

На *втором этапе* проведена и изучена сорбция полученных окрашенных аналитических форм глауконитом и нетканными материалами на основе ПА-6 и ПУ в статическом режиме. Наиболее полное извлечение исследуемых аналитов установлено в диапазоне pH от 3 до 6, степени извлечения для обоих сорбентов при этом сопоставимы и достигают значений в пределах от 82 до 96 %. Высказаны соображения о механизме сорбции фенолов. Показано, что основной вклад в сорбцию фенолов как глауконитом, так в и НМ, вероятно, вносят образующиеся ионные связи в кислой среде между заряженными частицами органических аналитических форм фенолов с поверхностью сорбента. На *третьем этапе* получены параметры цветности *R,G,B* и *C,M,Y,K* окрашенных в результате сорбции аналитов зон изучаемых сорбентов (глауконита и НМ). По величинам интенсивности данных цветовых компонент рассчитаны периметр и площадь лепестковых диаграммы (ЛД), которые далее применены для построения градуировочных зависимостей и определения некоторых фенолов в виде их окрашенных производных.

Сессия: 28-Ст/95 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 263 / Стендовый

Супрамолекулярные среды ПАВ как эффективные экстрагенты и тест-системы для определения лекарственных веществ

Соколова Т.А., Русанова Т.Ю., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I, Саратов, Tata.Sokolova-95@yandex.ru, doroninsu@mail.ru

Актуальна разработка тест-методов определения разнообразных по природе лекарственных веществ в различных объектах на уровне микро- и нанограммовых количеств. Понижение пределов обнаружения аналитов, в этом случае, невозможно без стадии их предварительного концентрирования. Рассмотрено тест-определение препаратов различного терапевтического действия: *п*-аминобензойная кислота и её производные (например, новокаин (система I)) и *β*-лактамные антибиотики (например, цефотаксим (система II)). Для этих целей предложены комбинации различных ПАВ (анионного и неионного типа), которые в указанных системах многофункциональны и являются как реагентами, средой для предварительного концентрирования лекарственных аналитов и образования соответствующих аналитических форм, а также тест-средством.

Так, например, аналиты системы I в реакциях конденсации с ароматическими альдегидами (*п*-диметиламинобензальдегид, *п*-диметиламинокоричный альдегид) образуют окрашенные аналитические формы – основания Шиффа (ОШ). В присутствии анионных ПАВ (додецилсульфат натрия, ДДС) с концентрацией меньше ККМ образуются малорастворимые ионные ассоциаты $ОШ^{+}ДДС^{-}$. Низкая растворимость таких ионных пар делает непригодными реакции образования ОШ в этих условиях для фотометрирования или тест-определения. Увеличение концентрации ДДС выше ККМ повышает растворимость ионных пар и приводит к образованию изотропного раствора, обеспечивая интенсивный аналитический сигнал и увеличение чувствительности определения.

Показано, что при формировании аналитического сигнала в мицеллярных «псевдофазах» ионных ПАВ и их смесей с неионными ПАВ, наряду с повышением растворимостей аналитических форм, осуществляется концентрирование реакционноспособных форм реактантов (для системы I: протонированная форма альдегида и депротонированная форма лекарственного амина). При этом мицеллярные «псевдофазы», преимущественно анионных ПАВ, приводят к смещению протолитических равновесий реактантов, повышая их реакционную способность, что приводит к эффекту «мицеллярного катализа» и ускорению реакций конденсации на 2-3 порядка.

Кроме того, способность гомогенных растворов неионогенных ПАВ при определенных условиях образовывать двухфазные жидкость-жидкостные системы лежит в основе метода «cloud point extraction» (CPE, мицеллярной экстракции в точке помутнения). Такие жидкие фазы, образованные мицеллами ПАВ, применяют для выделения, разделения и концентрирования различных аналитов с целью повышения чувствительности и селективности их определения. Проведение вышеописанных реакций конденсации в водно-мицеллярных растворах комбинированных ПАВ (анионных и неионных) позволяет получать не только аналитически значимые формы лекарственных аминов, но и эффективно концентрировать их в мицеллярно-насыщенные фазы ПАВ. Полученные окрашенные мицеллярно-насыщенные фазы смешанных ПАВ дают возможность их применения в качестве тест-средств с цифровой регистрацией аналитического сигнала и разработкой цветометрических (R, G, B) методик определения исследуемых аналитов с пониженным пределом обнаружения. Спектрофотометрически рассчитаны количественные характеристики экстракции исследуемых аналитов (системы I, II) в мицеллярные среды анионных и неионных ПАВ (степени извлечения (R) и коэффициенты распределения (D)).

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

Сессия: 28-Ст/96 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 326 / Стендовый

Получение модифицированных форм УНТ и возможности их использования при определении РЗЭ в геологических образцах

Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Тюрин Д.А, Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва
717nasta34@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются рядом уникальных свойств, таких как большая удельная поверхность, высокопористая и полая структура, это делает их перспективными в использовании в качестве сорбентов, в том числе и для извлечения РЗЭ. Известно, что основным механизмом сорбционного извлечения РЗЭ УНТ является комплексообразование ионов металлов с карбоксильными и другими кислородсодержащими функциональными группами. Одним из способов повышения сорбционной способности УНТ является окисление, при котором образуются функциональные группы.

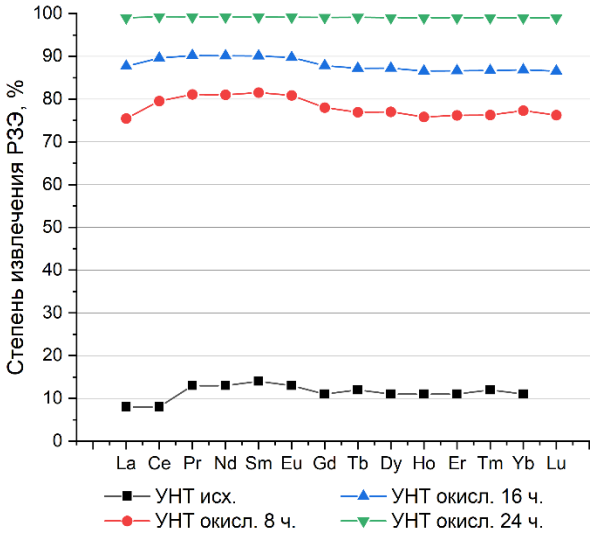


Рис. 1 Степень извлечения РЗЭ в зависимости от времени окисления УНТ.

Ранее нами были предложены способы окисления УНТ различного типа концентрированными кислотами: HNO_3 и смесью H_2SO_4/HNO_3 [1]. В настоящей работе проведены систематические исследования условий получения модифицированных форм УНТ, перспективных для использования в аналитической практике для определения РЗЭ в сложных геологических образцах. На Рис. 1 приведены зависимости степени извлечения РЗЭ от времени контакта УНТ с конц. HNO_3. Получены данные о структуре, химической чистоте, количестве функциональных и доли карбоксильных групп в них, а также исследована сорбционная ёмкость по отношению к лантану.

Оценку сорбционной способности полученных материалов проводили на стандартных растворах для градуировки ICP-MS-68A-100 Solution A и B и на геологических образцах BCR-2, UBN (U.S. Geological Survey). На основе полученных данных установлена связь между структурой и сорбционными свойствами окисленных УНТ. Выявлены наиболее перспективные сорбенты для концентрирования РЗЭ из растворов сложного состава при их определении методом МС-ИСП.

Список литературы:

1. *Хлуднева А.О., Казин В.И., Захарченко Е.А., Огнев В.Е., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Колотов В.П. Модификация УНТ для повышения эффективности концентрирования РЗЭ // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения») С.113-117: Сборник тезисов. (Москва. 9–10 декабря 2021 г. 2-е издание, исправленное [Электронное издание]. – Москва: АО «Гиредмет», 2021. – 194 с.)*

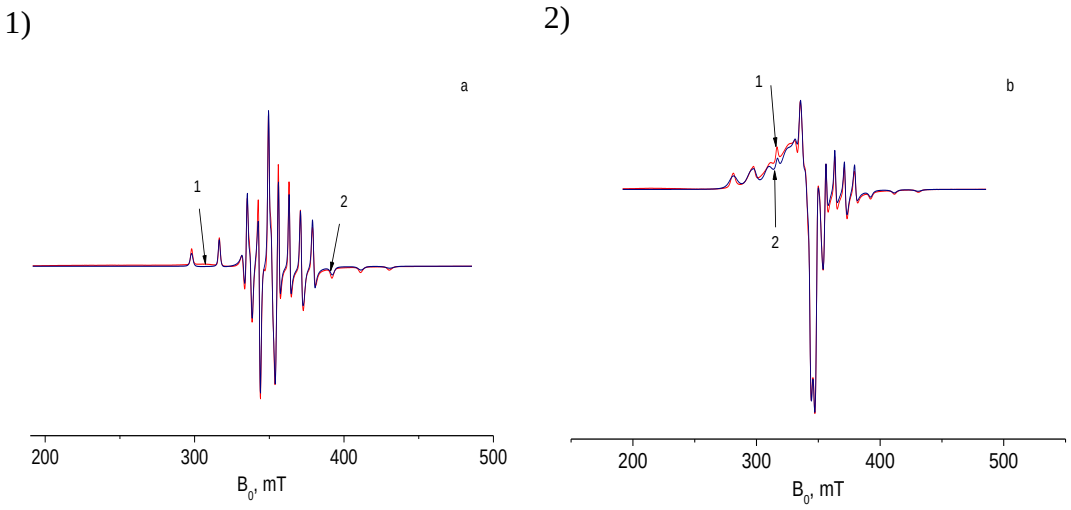
Сессия: 28-Ст/97 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 284 / Стендовый

Комплексообразование элементов с гидрогелями на основе полиакриламида

Симакина Я.И.[1], Уголкова Е.А.[2], Ефимов Н.Н.[2], Михайлова А.В.[1], Минин В.В.[2]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*
[2]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва*
yana.igorevna@list.ru

Исследовано концентрирование парамагнитных элементов (Cu, Mn, Gd, Fe иV) полимерными сорбентами на основе полиакриламида (гидрогелями) из модельных растворов, изучены свойства полученных твердых концентратов, в частности - магнитная устойчивость поликомплексных гидрогелевых систем [1, 2], их состав, а также методом ЭПР-спектроскопии показана возможность идентификации исследуемых элементов, сконцентрированных твердой фазой гидрогеля. Работа с твердыми образцами значительно упрощает процесс регистрации спектров и повышает чувствительность метода за счет концентрирования элемента и отсутствия воды, отрицательно влияющей на добротность резонатора и, как следствие, на чувствительность прибора. Полученные при совместном присутствии элементов сложные спектры разделялись с помощью компьютерных программ.



Теоретические (1) и экспериментальные (2) ЭПР спектры ионов металлов, сорбированных гидрогелем: a. V(IV) ; b.Cu(II) иV(IV) в совместном присутствии

Исследования методом ЭПР спектроскопии проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Список литературы:

1.Щербакова Я.И., Минин В.В., Михайлова А.В., Саввин С.Б. Особенности комплексообразования переходных металлов с гидрогелями. // Журн. неорганической химии. 2013, Т. 58, № 7. С. 1.

2.Саввин С.Б., Кривенкова Н.П., Щербакова Я.И., Михайлова А.В. Методическое обеспечение химического анализа жидкостей: новые многофункциональные органические сорбенты. // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением "Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам". 2013. № 4. С. 15.

Сессия: 28-Ст/98 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 322 / Стендовый

Исследование сорбционных свойств твердофазных экстрагентов, полученных на основе УНМ и дигликольамидов, для определения РЗЭ в геологических объектах

Казин В.И., Захарченко Е.А., Догадкин Д.Н., Жилкина А.В., Громяк И.Н., Колотов В.П., Тюрин Д.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, kazin98@list.ru

Геологические объекты являются одними из самых сложных для анализа, что обусловлено низкими содержаниями определяемых элементов, многокомпонентным составом, трудоемкой операцией пробоподготовки и высокими требованиями к точности и правильности определения. Одним из наиболее перспективных способов определения ультранизких содержаний РЗЭ является использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) в сочетании с предварительным сорбционным концентрированием.

Среди различных сорбционных материалов для селективного извлечения РЗЭ из сложных многокомпонентных растворов перспективно использование твердофазных экстрагентов (ТФЭ), в которых органический реагент (экстрагент) наносится путем импрегнирования на твердый носитель. Такой подход особенно эффективен в растворах с высоким содержанием азотной кислоты и позволяет сочетать селективность экстракции с преимуществами сорбционных методов. В качестве носителей представляют интерес углеродные наноматериалы [1], которые характеризуются развитой поверхностью, устойчивостью в кислых средах и способностью удерживать на поверхности гидрофобные органические реагенты. Наиболее эффективными для экстракции РЗЭ являются реагенты класса дигликольамидов, в частности, тетраоктилдигликольамид (ТОДГА).

В данной работе представлены результаты исследования сорбционных свойств ТФЭ, полученных на основе углеродных нанотрубок и мезопористого углерода, импрегнированных дигликольамидами: ТОДГА и дифенилдиметилдигликольамидом (ДФДМДГА). Определена их сорбционная способность в азотнокислых растворах: зависимость степени извлечения от концентрации кислоты и от времени контакта раствора и сорбента, сорбционная емкость, коэффициенты распределения (табл. 1). Показана возможность кислотной минерализации ТФЭ в микроволновой печи и определен элементный состав используемых ТФЭ.

Эффективность полученных ТФЭ была продемонстрирована на примере сорбционного концентрирования РЗЭ из растворов после разложения ультраосновного геологического образца UB-N.

Табл. 1 Коэффициенты распределения РЗЭ и Th при сорбции в 1М HNO_3

Сорбент	Способ получения	Коэффициенты распределения, мл/г	
		РЗЭ	Th
Таунит-ТОДГА	Импрегнирование в ДХЭ	$2{,}5*10^4$	$7{,}9*10^3$
G-183-ТОДГА		$4{,}4*10^4$	$7{,}6*10^3$
Таунит-ТОДГА	Импрегнирование в 1М HNO_3	$2{,}6*10^5$	$1{,}2*10^4$
G-183-ТОДГА		$3{,}8*10^5$	$1{,}1*10^4$

Список литературы:

1. *Захарченко Е.А., Маликов Д.А., Мясоедова Г.В. и др. Твердофазные экстрагенты на основе углеродных нанотрубок «Таунит» для концентрирования актинидов и РЗЭ из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 148-151*

Сессия: 28-Ст/99 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 324 / Стендовый

Композиты на основе восстановленного оксида графена и мезопористого углерода, декорированные наночастицами оксида железа, для концентрирования U, Th и РЗЭ

Казин В.И.[1], Рыженкова М.А.[2], Хлуднева А.О.[1], Захарченко Е.А.[1], Догадкин Д.Н.[1], Колотов В.П.[1], Тюрин Д.А. [1], Нескоромная Е.А.[3], Бабкин А.В.[4]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, kazin98@list.ru*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*
[3]*Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, Москва*
[4]*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов*

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) находят все более широкое применение в качестве сорбентов, в том числе, в аналитической химии для концентрирования актинидов, редкоземельных элементов (РЗЭ) и тяжелых металлов при их определении. Перспективным направлением является использование для этих целей наноматериалов на основе графена и различных мезопористых материалов с большой площадью поверхности. Это связано не только с их высокой эффективностью, но и все большей доступностью, обусловленной появлением новых технологий получения. Одним из направлений синтеза сорбентов является получение композиционных материалов с улучшенными сорбционными и эксплуатационными свойствами.

Большой интерес в настоящее время вызывают композиционные наноматериалы, декорированные наночастицами оксидов железа. Они сочетают наноструктуру и сорбционные свойства УНМ с магнитной активностью. Введение в композиты оксидов железа с одной стороны позволяет увеличивать сорбционную способность за счет образования комплексов с извлекаемыми компонентами, с другой стороны магнитные свойства обеспечивают возможность более простого отделения сорбента от раствора. В ФГБОУ ВО «ТГТУ» (г. Тамбов) и ГЕОХИ РАН получен ряд композитов подобной структуры в виде аэрогелей, которые характеризуются большой площадью поверхности и сверхвысокой пористостью.

В данной работе исследованы аэрогели на основе восстановленного оксида графена и мезопористого углерода, декорированные наночастицами оксидов железа. Получены данные о магнитных свойствах, оценена загрязненность сорбентов продуктами синтеза и выбраны способы подготовки материалов к сорбции. Определена их сорбционная способность в слабокислых растворах и в модельных растворах природных вод. Выбраны наиболее эффективные материалы для концентрирования урана, тория и РЗЭ: мезопористый углерод + оксид железа (при pH=2) и восстановленный оксид графена + оксид железа (22 масс. %) (при pH=7-8).

Сессия: 28-Ст/100 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 251 / Стендовый

Магнитная твердофазная экстракция с диспергированием магнитного сверхсшитого полистирола углекислым газом для концентрирования нитроимидазолов

Толмачева В.В.[1], Гончаров Н.О.[1], Апяри В.В.[1], Дмитриенко С.Г.[1], Золотов Ю.А.[1,2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: nikatolm@mail.ru

Магнитная твердофазная экстракция с диспергированием сорбента углекислым газом – это новый вариант магнитной твердофазной экстракции, в котором перемешивание раствора осуществляется не механически, а за счет углекислого газа, выделяющегося в результате кислотно-основной реакции. Таким образом упрощается процедура концентрирования, а в растворе создается буферная смесь, обеспечивающая требуемый pH и ионную силу, для повышения эффективности извлечения аналитов. При этом чаще всего магнитный сорбент, гидрокарбонат или карбонат натрия и кислоту прессуют в таблетку.

В работе в качестве сорбента для проведения магнитной твердофазной экстракции с диспергированием сорбента углекислым газом предложено использовать магнитный сверхсшитый полистирол (МССПС). В качестве объектов исследования выбраны нитроимдазолы и их метаболиты. Нитроимидазолы – это синтетические антимикробные препараты, которые широко использовались в медицине и ветеринарии до выявления у них канцерогенных и мутагенных свойств. Сейчас использование нитроимидазолов (кроме метронидазола) запрещено для лечения сельскохозяйственных животных, но, несмотря на запрет, их продолжают использовать ввиду высокой эффективности и низкой стоимости. Из-за необходимости определять крайне низкие содержания этих препаратов в продуктах питания, объектах окружающей среды и кормах, их определению предшествуют стадия концентрирования.

Цель работы состояла в оценке возможности применения МССПС в методе магнитной твердофазной экстракции с диспергированием сорбента углекислым газом для выделения и концентрирования нитроимидазолов и их метаболитов из водных растворов.

В работе использовали таблетки, состоящие из МССПС, гидрокарбоната натрия и лимонной кислоты, в качестве связующего компонента был выбран ацетонитрил. Изучены основные факторы, влияющие на сорбцию нитроимидазолов и их метаболитов: мольное соотношение гидрокарбоната и лимонной кислоты, масса сорбента, масса таблетки. Показано, что наибольшие степени извлечения достигаются при мольном соотношении гидрокарбонат натрия: лимонная кислота 1:0.5 и массе таблетки 1.5 г, содержащей 20 мг магнитного сорбента. Десорбцию аналитов с МССПС осуществляли при помощи ацетонитрила в УЗ-ванне. Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств МССПС по отношению к нитроимидазолам и их метаболитам при механическом перемешивании и при диспергировании сорбента углекислым газом.

Оценены аналитические характеристики определения нитроимидазолов и их метаболитов методом ВЭЖХ без и после их сорбционного концентрирования на МССПС с диспергированием углекислым газом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10001, https://rscf.ru/project/18-73-10001/).

Сессия: 28-Ст/101 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 350 / Стендовый

Наномагнетит, модифицированный полиакриловой кислотой, для сорбции и концентрирования синтетических красителей

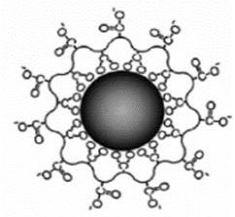
Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казимирова К.О., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83
E-mail: DAS333.01@yandex.ru, Evgeniya1709Kyznetsova@yandex.ru

Синтетические красители широко используют во многих отраслях промышленности, поэтому они в большом количестве попадают в окружающую среду. Оба фактора служат причиной необходимости разработки новых методов сорбции и концентрирования, позволяющих удалять красители из сточных вод и определять их микроколичества в различных объектах. Одним из перспективных методов сорбции и концентрирования является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основное преимущество которой – быстрое отделение магнитного сорбента от маточного раствора [1]. Наиболее простым и дешевым сорбентом является наномагнетит, поверхность которого модифицируют для придания нужного заряда и внесения функциональных групп, повышающих эффективность извлечения целевых веществ [2].

В данной работе в качестве сорбента использовали магнитные наночастицы магнетита (МНЧ), полученные методом химического осаждения гидроксидом натрия солей железа (II) и (III) в среде азота и модифицированные анионным полиэлектролитом – полиакриловой кислотой (ПАК) (рис). Объектами сорбции являлись ксантеновые красители основного и кислотного характера, такие как родамин С, родамин 6Ж, эритрозин, эозин, а также кристаллический фиолетовый. Размер модифицированных ПАК наночастиц, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), который составил 15 нм, а дзета-потенциал –34 эВ.

Изучены факторы, определяющие сорбцию синтетических анионных и катионных красителей на наночастицах магнетита: pH среды, масса сорбента, время перемешивания, концентрация красителя. Рассчитаны степень извлечения и коэффициенты концентрирования красителей. Показано, что сорбция определяется несколькими факторами: зарядом молекул красителей, их гидрофобностью, возможностью образования водородной связи с молекулами ПАК. Найдены условия количественной десорбции красителей, проведено определение в ряде объектов. Показано, что магнитные наночастицы магнетита, модифицированные ПАК, являются универсальным сорбентом, пригодным для сорбции синтетических красителей как катионного, так и анионного характера.



МНЧ, модифицированные полиакриловой кислотой

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

Список литературы:

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

2.Казимирова К. О., Штыков С. Н. Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология, 2018, 18, 2, 126-133.

Сессия: 28-Ст/102 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 395 / Стендовый

Сорбция и концентрирование азокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ): влияние природы красителя и модификатора наномагнетита

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

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

Азокрасители широко применяют для придания привлекательного вида синтетическим и природным тканям, полимерным материалам, изделиям из кожи, косметическим и фармацевтическим препаратам, продуктам питания, кондитерским изделиям и напиткам. Красители часто фальсифицируют, не соблюдают нормы содержания в объекте, поэтому необходим контроль как их качественного, так и количественного состава. Другая проблема – удаление красителей из сточных вод различных производств. Метод МТФЭ выгодно отличается от всех известных традиционных способов сорбции и концентрирования быстротой извлечения, высокой эффективностью и сорбционной ёмкостью ввиду использования для этой цели магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита.

В настоящем сообщении дается анализ закономерностей извлечения ряда моноазосоединений наночастицами магнетита (Fe_3O_4), модифицированными биоразлагаемыми, нетоксичными катионными полиэлектролитами полиэтиленимином (ПЭИ) и хитозаном (ХТЗ). Выбор модификаторов обусловлен наличием в структуре молекул большого числа первичных, вторичных, третичных аминогрупп и четвертичного аммония, участвующих в сорбции в широком интервале pH. В качестве моноазосоединений изучены метиловый оранжевый (МО); метиловый красный (МК); диметиловый желтый (МЖ) и хризоидин (ХИ), тропеолин 0, тропеолин 000-II, пищевые красители Е-102, Е-124, Е-129, Е-151, содержащие в молекулах сульфо-, карбокси-, гидрокси-, амино-, и диметиламиногруппы, а также бензольные и нафталиновые циклы. По данным динамического рассеяния света наномагнетит, полученный методом соосаждения и модифицированный ПЭИ, имеет дзета-потенциал +32 мВ в интервале pH 3–7 (изоэлектрическая точка при pH 10.5), а модифицированный хитозаном +36 в интервале pH 3–5 (изоэлектрическая точка при pH 7). Наночастицы Fe_3O_4@ХТЗ и $Fe3O_4$@ПЭИ охарактеризованы также методами ИК-, рентгеновской дифракционной спектроскопии и термогравиметрии, изучено распределение по размерам. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), определен размер МНЧ, который составил (15±2) нм и (12±2) нм для частиц, покрытых ХТЗ и ПЭИ; модифицированные МНЧ имеют сферическую форму. Эксперименты по сорбции на наночастицах Fe_3O_4@ХТЗ и Fe_3O_4@ПЭИ проводили при комнатной температуре (25°C) до достижения равновесия (n=3, P=0.95). Образцы отбирали с заданными интервалами от 5 до 80 мин. в интервале pH от 3 до 11 с массой сорбента от 0,9 мг до 14 мг и его отделением с помощью внешнего магнитного поля. С учетом результатов эксперимента установлены оптимальные параметры сорбции: время перемешивания до достижения равновесия составило 30 мин. для МО на Fe_3O_4@ХТЗ (6,5 мг) pH 3; 60 мин для МК на Fe_3O_4@ПЭИ (6,8 мг) pH 5; 60 мин для ХИ на Fe_3O_4@ ХТЗ (8,6 мг) pH 8 и 80мин. для МЖ на Fe_3O_4@ПЭИ (11,2мг) pH11. За это время извлекается соответственно 97% МО; 94% МК; 90% ХИ и 88% МЖ. Красители Е-102, Е-124, Е-129 и Е-151 извлекаются в интервале 95-99%. Получены изотермы сорбции, изучена её кинетика. Разработаны методики концентрирования и определения пищевых красителей в ряде продуктов.

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

Сессия: 28-Ст/103 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 451 / Стендовый

Магнитная твердофазная экстракция пищевых азокрасителей Е110 и Е122 на наночастицах магнетита модифицированных полиэтиленимином

Аширова В.И., Казимирова К.О., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, ashirova.99@mail.ru

Азокрасители – важнейший для многих отраслей промышленности класс синтетических органических пигментов: их гамма включает в себя 70% всех натуральных цветов на планете, они устойчивы к условиям технологической обработки и действию ультрафиолетового излучения. Тартразин, желтый «Солнечный закат», Азорубин, и Амарант являются наиболее распространенными красителями в пищевой индустрии, они содержатся в напитках, джемах, кондитерских изделиях, спортивном питании и оболочках лекарственных препаратов. Актуальность разработки и совершенствования методов контроля содержания этих веществ в продуктах питания связана с возникновением негативных побочных эффектов при избыточном употреблении и их возможной фальсификацией.

В настоящее время большое внимание уделяется модернизации процедуры пробоподготовки при определении красителей, перспективным для которой является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) с использованием наномагнетита. Для увеличения селективности, сорбционной емкости и ряда других параметров его модифицируют и функционализируют различными органическими и неорганическими веществами. Явление суперпарамагнетизма характерное для таких композиционных материалов, позволяет быстро отделять связанный аналит от матричного раствора при наложении внешнего магнитного поля.

Магнетит получали методом химического соосаждения из раствора в инертной атмосфере азота. Для синтеза использовали тетрагидрат хлорида железа (II), гексагидрат хлорида железа (III) и 1 М раствор гидроксида натрия. Модификацию проводили, смешивая синтезированные наночастицы с водным раствором полиэтиленимина (ПЭИ) концентрации 20 мг/мл. Водные растворы азокрасителей желтый «Солнечный закат» (Е110) и Азорубина (Кармуазина) (Е122) имели концентрацию 100 мкмоль/л. Их концентрацию в надосадочной жидкости определяли по градуировочным графикам. Установлено, что модификация наномагнетита ПЭИ позволила улучшить его полидисперстность и получить величину дзета-потенциала +28 ± 2 мВ. Изучали влияние pH среды, массы сорбента, времени перемешивания, концентрации азокрасителя, рассчитывали степень извлечения, коэффициенты концентрирования, строили изотермы сорбции красителей. Показано, что применение МТФЭ на магнитных наночастицах (МНЧ) магнетита, модифицированных ПЭИ, позволяет сорбировать 98-99% Е110 и Е122 в пробу объемом 3 мл из модельных растворов объемом 25 и 50 мл, с концентрациями 0,6 и 0,3 мкмоль, соответственно, за 5 мин, при массе МНЧ 0.9 мг и снизить предел обнаружения спектрофотометрическим методом в 2,5 раза. Разработаны методики количественного выделения Е122 из газированного напитка «Fantola» и таблеток Доктор «МОМ» с малиной, относительное стандартное отклонение не превышало 4 %. Правильность результатов подтверждена прямым фотометрическим методом. Достоинство методики состоит в значительном снижении расхода сорбента и возможности его регенерации и повторного использования до 6 раз.

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

Сорбция нефтяных углеводородов на монолите из карбида кремния и их последующее определение методом ГХ/МС с термодесорбцией

Маркова Е.С.[1], Фурман А.Н.[1], Пирогов А.В.[1], Шпигун О.А.[1], Попик М.В.[1], Степашкин А.А.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, kate.s.markova@yandex.ru*
[2] *НИТУ «МИСиС», г. Москва*

Карбид кремния – важный компонент в производстве многих композиционных материалов. Он имеет высокую температуру разложения, хорошие механические характеристики, химическую пассивность и самую высокую устойчивость к окислению среди тугоплавких карбидов. Его можно комбинировать с различными веществами, такими как полимеры, алмаз, металлы для получения материалов с уникальными свойствами для решения конкретных задач. Одной из областей применения композитов на основе SiC является адсорбция органических веществ. В экологии при идентификации источников загрязнения нефтью сорбенты используют для накопления нефтяных маркеров (ПАУ, *н*-алканов и т.д.) из объектов окружающей среды. Затем материал анализируют методом хроматографии и по установленному набору соединений выявляют источник утечки (метод «отпечатков пальцев»). Информативность получаемых хроматограмм напрямую зависит от используемого сорбента. Чаще всего применяется полимер Tenax-TA, однако он выпускается в форме порошка (возникновение массопотерь при эксплуатации) и имеет высокую стоимость. В НИТУ «МИСиС» разработан новый монолитный материал из SiC и бутадиен-нитрильного каучука. Для решения задач аналитической химии он до сих пор не применялся. Таким образом, целью настоящей работы является идентификация и определение углеводородов нефти в почвенном воздухе с помощью данного композиционного материала методом ГХ/МС с термодесорбцией.

В рамках данной работы проведен анализ модельной смеси *н*-алканов (от октана до эйкозана). Для этого на поверхность монолита из карбида кремния наносили 1 каплю раствора, содержащего углеводороды и помещали материал в трубку термодесорбера. На полученной хроматограмме алкановой смеси присутствуют пики не всех веществ, а только начиная с *н*-тридекана. Вероятно, это связано с необратимой сорбцией некоторых легколетучих органических веществ. Кроме алканов на хроматограмме присутствуют пики этилбензола и кумола, которые относятся к сигналу холостой пробы. Показано, что изучаемый композит десорбирует все соединения модельной смеси за 2 последовательных анализа, причем за первый анализ извлекается около 95–100% от массы каждого соединения. Оценена воспроизводимость площадей пиков *н*-алканов. Относительное стандартное отклонение для каждого вещества составило не более 5%, что не превышает хроматографическую погрешность определения. Проведен анализ почвенного воздуха с помощью монолита из SiC, который подвесили в земляном углублении на территории бывшей нефтяной базы в Барнауле на 12 дней. За это время температура воздуха варьировалась от -15 ºС до -6 ºС. На хроматограмме обнаружены пики алканов нормального и разветвлённого строения в диапазоне $C_{15}H_{32}$–$C_{28}H_{58}$ (согласно библиотеке NIST), карбоновых кислот и их сложных эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90073. Авторы выражают благодарность Нестеренко П.Н., в.н.с. кафедры физической химии (Химический факультет МГУ) за научное консультирование.

Сессия: 28-Ст/105 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 440 / Стендовый

Возможности применения анионообменных волокон для сорбционного извлечения триптофана из водных растворов

Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Берулина Л.В., Крылова А.Г.

Воронежский государственный университет, Воронеж, i.voronyuk@yandex.ru

Волокнистые ионообменники являются перспективными сорбционными материалами не только для газовых, но и для жидких сред. В отличие от гранульных аналогов они обладают лучшими кинетическими характеристиками за счет пространственной доступности функциональных групп. Область практического применения таких сорбентов обширна – они могут использоваться для поглощения как неорганических электролитов (например, для умягчения воды), так и некоторых классов органических веществ. Ранее авторами установлена сорбционная способность волокон с аминогруппами различной основности к удалению из водных растворов алифатических и ароматических альдегидов. Актуальным является исследование возможности применения подобных сорбентов и для извлечения таких физиологически активных веществ как аминокислоты. Цель настоящей работы – установление особенностей поглощения триптофана из водных растворов анионообменными волокнами марки ФИБАН в статических условиях.

В качестве объекта исследования выбраны аминокислота триптофан (индолиламинопропионовая кислота) и образцы волокон с аминогруппами различной основности марки ФИБАН: А-1, А-5 и А-6 (производство – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь). По данным производителя сорбент А-1 является высокоосновным и имеет в своей структуре в качестве функциональных групп только четвертичные аммониевые основания, А-5 – низкоосновный сорбент с вторичными и третичными аминогруппами, А-6 – сорбент промежуточной основности, содержащий и четвертичные аммониевые основания, и третичные аминогруппы.

Из ряда исследуемых сорбентов выбран наиболее эффективный, исходя из сравнения величин емкости по сорбтиву. Эксперимент проводили в статических условиях при температурах 298±2К и 313±2К и соотношении контактирующих фаз сорбент : раствор – 1 : 400. Концентрация исходного раствора сорбтива составляла 0.01 М, скорость перемешивания фаз на орбитальном шейкере – 250 об/мин. pH раствора составляло 5.8, что, согласно диаграмме распределения ионных форм триптофана, определяет присутствие в растворе биполярного иона аминокислоты.

По результатам исследования лучшими сорбционными характеристиками обладает высокоосновный анионообменник ФИБАН А-1 (0.94 ммоль/г), ниже емкости у А-5 (0.33 ммоль/г) и А-6 (0.27 ммоль/г). Можно предположить, что данный результат связан с механизмом взаимодействия между функциональными группами сорбентов и сорбтива. Так как используемые анионообменные волокна были в ОН-форме, то нельзя исключать возможность перезарядки триптофана из биполярного иона в анион и закрепление в матрице сорбента по ионообменному механизму. В связи с этим, сорбенты с ионогенными группами с высокой основностью более эффективны для поглощения триптофана. Также в работе отмечено, что степень сорбционного извлечения аминокислоты из водных растворов возрастает при увеличении температуры раствора.

Исследование выполнено за счет грантаРоссийского научного фонда № 22-29-01480, https://rscf.ru/project/22-29-01480.

Сессия: 28-Ст/106 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 444 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Сорбция некоторых органических токсикантов цеолитом и их определение хроматографическим методом с МС-детектированием

Варнавская И.В., Бендик В.А., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р.

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева», Орёл, gribanovEN@gmail.com

Широкое применение веществ органической природы, в частности, пестицидов и антибиотиков в народном хозяйстве и негативные эффекты при их поступлении в организмы животных и человека делают необходимым совершенствование и разработку новых методик определения данных токсикантов на уровне остаточных количеств в реальных объектах. При решении поставленной проблемы хорошо зарекомендовал себя прием, основанный на предварительном сорбционном концентрировании веществ и нивелировании матричного эффекта с последующим определением аналитов инструментальным методом.

В настоящей работе систематически изучена сорбция антибиотиков тетрациклинового ряда (тетрациклин, хлортетрациклин, окситетрациклин, доксициклин), 23 пестицидов различных классов (хлор- и фосфорорганические, синтетические пиретроиды, триазолы) природным цеолитом Хотынецкого месторождения, разработаны комбинированные методики их дальнейшего определения в реальных объектах. Контроль концентрации пестицидов в растворах осуществляли методом ГХ-МС, антибиотиков - методом ВЭЖХ-МС. В качестве стандартов использовали соответствующие ГСО.

Сорбцию токсикантов цеолитом изучали в статических условиях при температуре 20±1°С методом ограниченного объема при периодическом перемешивании из водных систем для антибиотиков, а для пестицидов из систем на основе ацетона, гексана и ацетонитрила (применяют для экстракции пестицидов из с/х продукции). Установлено, что за 10 минут (время контакта фаз при пробоподготовке) степень извлечения пестицидов из ацетона и системы ацетон:вода (1:1) составляет 3.5-4.5 %, а из гексана и ацетонитрила 10-15%. Изучена сорбция цеолитом сахарозы и крахмала (основные макрокомпоненты с/х культур, переходящие в экстракт при пробоподготовке) из систем ацетон:вода (1:1). Степень извлечения сахарозы за 10 минут достигает 88-90%, а крахмала 37-40%. Таким образом, цеолит способен обеспечить достаточно высокую степень чистоты экстракта, что подтверждено сравнением хроматограмм до и после очистки.

Антибиотики тетрациклиновой группы цеолит количественно сорбирует (>95%) при pH среды близкой к нейтральной (~7.0) в течение 10 минут. Коэффициенты распределения в системе «сорбент-аналит» при концентрации каждого из антибиотиков до 100 нг/мл и оптимальных условиях сорбции составляют $\sim n \cdot 10^4$. Степень десорбции достигает 95% при трехкратной промывке концентрата системой состоящей из 2 мл фосфатно-буферного раствора/метанола (1:1) и 2.5 мл этилацетата.

Полученные данные лежат в основе способа одновременного определения хлор- и фосфорорганических пестицидов, триазолов и синтетических пиретроидов в зерновых и зернобобовых культурах методом ГХ-МС после пробоподготовки растительного сырья с последующей очисткой экстракта цеолитом, а также способа определения антибиотиков тетрациклиновой группы в природных водах, включающего их сорбционное концентрирование цеолитом, десорбцию и последующее определение методом ВЭЖХ-МС. Достоинствами предлагаемых способов являются высокая чувствительность и воспроизводимость результатов ($s_r \leq 0.02$), экономическая доступность и возможность замены импортных сорбционных материалов.

Сессия: 28-Ст/107 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 462 / Стендовый

Применение экспериментальных имидазольных и пиридиниевых сорбентов для обратимого концентрирования хлорокомплексов благородных металлов из растворов разложения

Максимова Ю.А.[1,2], Шигапов И.В.[1,2], Дубенский А.С.[1,2], Павлова Л.А.[3], Серегина И.Ф.[1], Большов М.А.[2,4]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,*
[2]*Геологический институт РАН, Москва*
[3]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,*
[4]*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва*
E-mail: yu.a.maksimova@gmail.com

Определение низких концентраций благородных металлов (БМ: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au) очень важно, как для научных (геологических и геохимических исследований), так и для сугубо прикладных целей (контроль полноты извлечения из вторичного сырья или технологических растворов), и остается актуальной аналитической задачей, несмотря на наличие высокочувствительных инструментальных методов. Анализ сложных матриц таких, как горные породы, бедные руды и техногенное сырье, обязательно включает стадию концентрирования для удаления макрокомпонентов матрицы. Основные проблемы, которые остаются нерешенными в области сорбционного концентрирования, несмотря на большое количество работ, это: относительно невысокая ёмкость ряда используемых сорбентов, либо невозможность количественной групповой десорбции аналитов из фазы сорбентов с высокой ёмкостью.

Для решения первой проблемы перспективно использовать гетероцепные азотсодержащие сорбенты на основе поливинилпиридина (например, ПВБХ-ВП), которые за счёт структурных особенностей и значительного набухания в водных средах обладают высокой доступностью сорбционных центров и достаточной ёмкостью. Также данный тип сорбентов отличает высокая устойчивость в солянокислых средах (вплоть до 10-12 М по соляной кислоте), что важно при работе с растворами разложения сложных объектов. Однако из-за своего высокого набухания и других физических характеристик поливинилпиридиниевые сорбенты могут иметь менее воспроизводимую поверхностную структуру: после пересыхания часть пор может не восстанавливаться, из-за чего возможно снижение доступности сорбционных центров при последующем использовании. В то же время имидазольный сорбент на основе полистирольной матрицы (PS-M45) обладают более прочной и постоянной структурой за счёт меньшего набухания, но при этом не теряет в устойчивости по отношению к растворам с высоким содержанием кислоты. В случае поливинилпиридиниевых сорбентов четвертичные атомы азота входят в состав групп, образующих трехмерную сетку, а в имидазольном — в состав привитой группы. Такие структурные особенности обеспечивают отличающиеся свойства сорбентов (например, селективность, скорость сорбции, возможность более лёгкой десорбции).

Целями данной работы были: изучение возможности применения новых экспериментальных сорбентов PS-M45 и ПВБХ-ВП для извлечения хлорокомплексов БМ из растворов разложения; поиск условий количественной сорбции аналитов; выбор состава десорбирующего раствора, пригодного для последующего МС-ИСП детектирования аналитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00354 А.

Сессия: 28-Ст/108 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 587 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Сорбция ионов меди (II) на многослойных MXенах

Магомедов К.Э.[1,2], Соболев К.В.[1]

[1]*Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград,*
[2]*Дагестанский государственный университет, Махачкала, m_kurban@mail.ru*

Тяжелые металлы являются основной причиной загрязнения окружающей среды из-за их не разлагаемого и стойкого характера в окружающей среде; эти элементы считаются очень опасными даже при низких концентрациях.

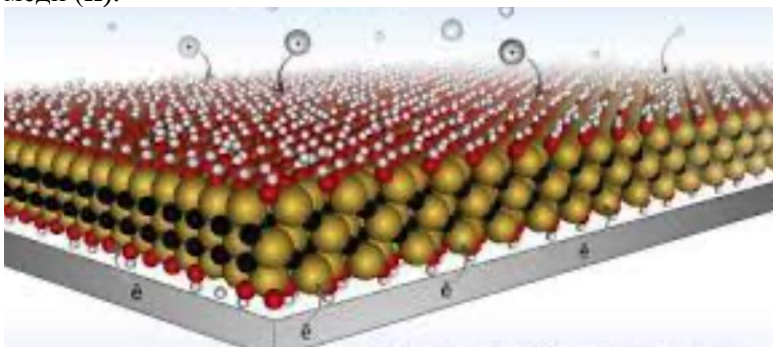
Медь (Cu), потенциально токсичный тяжелый металл, должен быть удален из сточных вод и питьевой воды, поскольку краткосрочное и долгосрочное острое воздействие вызывает пищевое отравление, желудочно-кишечные заболевания, тошноту, нарушение гомеостаза в печени человека. Допустимые пределы Cu составляют 1,5 мг/л в питьевой воде и 1,3 мг/л в промышленных отходах, согласно данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и Агентства по охране окружающей среды США соответственно. Следовательно, присутствие Cu в воде сверх установленного предела должно быть устранено. Для удаления меди и других тяжелых металлов из воды и сточных вод используется ряд методов, например, ионный обмен, химическое осаждение, мембранная фильтрация, флокуляция и/или коагуляция и адсорбция.

Среди доступных технологий адсорбция является простым и экономичным методом, так как не требует дополнительной обработки после удаления ионов меди из матрицы.

В последние годы широко обсуждается разработка микро- и наноматериалов и их применение в адсорбции Cu. Эти материалы стали эффективными адсорбентами меди и других тяжелых металлов при очистке сточных вод благодаря их уникальной и высокой адсорбционной способности.

MXены представляют собой новое семейство двумерных нанолистов карбида переходного металла, аналогичного графену. Некоторые карбиды переходных металлов были получены путем селективного травления определенных элементов из гексагональных MAX-фаз водными и неводными методами. MAX-фазы (M_n+1AX_n; n = 1, 2 или 3) представляют собой тройные карбиды и нитриды, состоящие из ранних переходных металлов (M), элементов групп IIIA и IVA (A) и углеродной и/или азотной составляющей (X). Благодаря своим уникальным структурным, электрическим и химическим свойствам они используются во многих приложениях, таких как хранение энергии, химические датчики, катализаторы и суперконденсаторы.

В данной работе синтезированы MXсены и изучены их сорбционные свойства по ионам меди (II).



Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-72-30032.

Сессия: 28-Ст/109 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 588 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Сорбция аргинина материалом на основе хитозана

Нурмухаметова К.Р., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, e-mail: j.s.petrova@urfu.ru

Аминокислоты выполняют важную роль в жизни человека, выступая в качестве незаменимых компонентов питания, регулирующих различные функции организма. Одной из 20 незаменимых аминокислот является аргинин. Он отвечает за синтез белков и протеина, обеспечивает нормальную работу всех органов человеческого тела. Низкое содержание аргинина в биологических объектах наряду с их сложным составом обуславливает необходимость разработки соответствующих гибридных методов анализа для его определения.

Целью данной работы является исследование сорбции аргинина сорбентом на основе сшитого глутаровым альдегидом сульфоэтилированного хитозана со степенью модифицирования 1.0 (СЭХ 1.0) с последующим определением аминокислоты (АК) методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ).

Электрофоретическое определение аргинина проводили в среде тетраборатного фонового электролита (pH = 9,8) по собственному поглощению АК при длине волны 190 нм. Для измерений использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс») с источником напряжения положительной полярности.

Сорбция аргинина СЭХ 1.0 исследована методом ограниченного объема в диапазоне pH 4.0–9.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор). Масса СЭХ 1.0 составляла 0.0200 г, объем раствора – 10.0 $см^3$, время контакта фаз – 1, 3 и 5 ч., концентрация АК $5 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$.

Результаты исследований показали, что в условиях эксперимента степень извлечения АК СЭХ 1.0 слабо зависит от кислотности раствора и лежит в интервале 15–30 %. Установлено, что введение в исследуемый раствор эквимолярного по отношению к аргинину количества сульфата меди (II) не приводит к значительному возрастанию степени извлечения АК исследуемым сорбентом.

Показано, что наиболее существенным образом повысить сорбцию аргинина СЭХ 1.0 позволяет проведение концентрирования сорбентом в медной форме. В этом случае возрастание значения pH аммиачно-ацетатного буферного раствора приводит к увеличению степени извлечения АК, которая достигает максимального значения, равного 85 %, при pH 8–9. Вид полученной зависимости сорбции от pH, а также возрастание степени извлечения аргинина при проведении сорбции СЭХ 1.0 в медной форме указывает на преобладание в механизме процесса сорбции смешаннолигандного комплексообразования меди (II) с функциональными группами сорбента и АК.

В результате исследования кинетики сорбции АК из аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH 9 в СЭХ 1.0 медной форме установлено, что равновесие сорбции достигается в течение 2 часов контакта фаз. Степень извлечения аргинина в условиях эксперимента является количественной.

Таким образом, СЭХ 1.0 является перспективным материалом для разработки методики сорбционно-электрофоретического определения аргинина.

Сессия: 28-Ст/110 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 600 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Мезопористые наностуктурированные материалы и их применение для извлечения каротиноидов

Беланова Н.А., Селеменев В.Ф., Полянская С. Н., Зотова А.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, belanovana@mail.ru

Эффективность разработки и применения способов определения биологически активных веществ (БАВ) в значительной степени зависит от совершенства методологии извлечения, концентрирования и разделения аналитов. Как правило, обнаружение биологически активных веществ, в том числе и каротиноидов в малых концентрациях затруднено из-за сложности анализируемых матриц. На этапе пробоподготовки для извлечения целевых компонентов применяют экстракцию органическими растворителями и сорбционные методы.

В настоящей работе рассматривается проблематика применения мезопористых наноструктуррированных кремнеземов для извлечения, концентрирования каротиноидов, на примере β-каротина.

Появление в 90-х годах прошлого столетия наноструктурированных кремнеземов с развитой поверхностью и регулируемым размером пор позволило создать высокоэффективные сорбенты и варьировать селективность по отношению к выделяемым и определяемым химическим соединениям. Мезопористые материалы применяются в настоящее время в качестве адсорбентов как биологически активных веществ, так и токсичных веществ. Весьма ценной особенностью мезопористых кремнеземов является значительная сорбционная емкость и доступность порового пространства для сорбатов и модификаторов. Указанные характеристики существенно превышают известные ранее неупорядоченные неорганические сорбенты. Это достигается благодаря узкому распределению пор по размеру вследствие использования на стадиях синтеза структуроопределяющих темплатов, позволяющих регулировать природу активных центров, а значит и свойства (каталитические, сорбционные, хроматографические и др.). Получение таких материалов основано на золь-гель синтезе, предполагающем взаимодействие матрицы с предшественником (например, тетраэтилортосиликатом или коллоидным кремнеземом Ludox HS-40, в качестве источника кремния).

Сорбцию β-каротина в статических условиях изучали на силикагеле марки АСКГ (ООО «Хромлаб», Россия) и синтезированном мезопористом аналоге материала типа МСМ-41 (далее ММС). Наноструктурированный силикат ММС синтезировали из реакционной смеси в состав которой входили тетраэтоксисилан, гексадецилтриметиламмония бромид, аммиак, вода и этанол [1]. Расчет коэффициентов распределения K_d сорбата показал, что для мезопористого сорбента ММС характерно высокое сродство к β-каротину. Преимущество наноструктурированных материалов в большей мере связано с кинетическими и равновесными параметрами сорбции аналита.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

Список литературы

Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F., Селеменев В.Ф. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе МСМ-41 // Журн. физ. химии. - 2015. - Т. 89. №12. – С.1923-1930.

Сессия: 28-Ст/112 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 60 / Стендовый

Автоматизированная дисперсионная жидкостная микроэкстракция фторхинолонов в глубокий эвтектический растворитель для их последующего ВЭЖХ-ФЛ определения

Барбаянов К.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kirill.barbaaa@gmail.com

В наши дни использование антибиотиков широко спектра действия является незаменимым методом борьбы с микробными заболеваниями человека и животных. Так, фторхинолоны, используемые для эффективного и быстрого уничтожения патогенных бактерий, играют важную роль в ветеринарии и аквакультуре. Необоснованный и бесконтрольный прием антибиотиков, в том числе и фторхинолонов, может приводить к появлению генов резистентности у патогенных микробов и бактерий [1], что снижает эффективность использования лекарственных препаратов. Ввиду этого актуальной задачей на сегодняшний день остается строгое регулирование содержания антибиотиков в продуктах питания животного происхождения.

В данной работе был разработан новый экологичный подход к осуществлению дисперсионной жидкостной микроэкстракции антибиотиков фторхинолонового ряда с использованием трехкомпонентного глубокого эвтектического растворителя. Глубокие эвтектические растворители – это новый класс экологически чистых растворителей, близкий по своим свойствам к ионным жидкостям [2]. Они представляет собой эвтектическую смесь двух и более соединений: донора и акцептора водородной связи, которая имеет температуру плавления существенно ниже, чем составляющие ее компоненты. В данном исследовании впервые предложено использование трехкомпонентного глубокого эвтектического растворителя на основе терпеноида и смеси гидрофильной и гидрофобной карбоновых кислот. Гидрофильная карбоновая кислота в составе экстрагента служит донором протонов для образования углекислого газа-диспергатора в присутствии растворенного в водной фазе карбоната натрия. Автоматизация микроэкстракции была осуществлена на принципах циклического инжекционного анализа, что позволило увеличить воспроизводимость результатов и снизить трудозатраты.

Предложенный подход был успешно применен для ВЭЖХ-ФЛ определения фторхинолонов (норфлоксацина, флероксацина и офлоксацина) в пробах молока и креветок. Автоматизированный вариант продемонстрирован на примере анализа проб сточной воды.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, https://rscf.ru/project/21-13-00020/).

Литература

1. Jiang, W., Beloglazova N. V., Wang Z., Jiang H., Wen K., de Saeger S., Shen J., Development of a multiplex flow-through immunoaffinity chromatography test for the on-site screening of 14 sulfonamide and 13 quinolone residues in milk. Biosens. and Bioelectr.s, 66 (2015), pp. 124–128.

2. Shishov A., Bulatov A., Locatelli M., Carradori S., Andruch V., Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. Microchem. J., (2017), pp. 33-38.

Сессия: 28-Ст/113 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 98 / Стендовый

Микроэкстракционное извлечение и концентрирование зеараленона из пищевых продуктов в глубокие эвтектические растворители для его последующего хроматографического определения

Павлова К.В., Почивалов А.С., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, E-mail: st067859@student.spbu.ru

Зеараленон – токсикант, который вырабатывается плесневелыми грибами рода Fusarium и относится к числу наиболее распространенных микотоксинов. Чаще всего он поражает зерновые культуры и продукты, изготовленные из них. Тератогенные и гормоноподобные свойства зеараленона обусловили установление его предельно допустимых концентраций в продуктах питания. Существующие способы пробоподготовки требуют применения больших объемов растворителей, длительны и трудозатратны, в связи с этим, целью исследования стала разработка нового микроэкстракционного способа извлечения и концентрирования зеараленона из проб пищевых продуктов.

Предложенный способ является двухстадийным и предполагает использование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), являющихся экологически безопасной альтернативой токсичным органическим растворителям. В данной работе впервые были изучены гидрофобные ГЭР на основе ментола и длинноцепочечных спиртов.

Разработанный подход включает предварительное выделение аналита из матрицы пробы пищевого продукта в раствор прекурсоров ГЭР в полярном растворителе в ультразвуковом поле с последующей дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией при введении экстракта в водную среду. Образование фазы ГЭР происходит *in situ*, обеспечивая экспрессное концентрирование зеараленона. Определение аналита в экстракте выполнялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Достигнута степень извлечения более 90 %, а предел обнаружения составил 2 мкг/кг. Апробация разработанного способа была успешно проведена путем анализа проб хлеба, зерна и кукурузных хлопьев, что подтверждает его аналитические возможности при осуществлении контроля качества пищевых продуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00020, https://rscf.ru/project/21-13-00020/

Сессия: 28-Ст/114 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 198 / Стендовый

Глубокие эвтектические растворители как эффективные экстрагенты в методах жидкостной экстракции благородных металлов

Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шишов А.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, valeriyamaksimova6@gmail.com

Согласно одному из основных принципов «зеленой» химии актуально создание новых материалов, обладающих улучшенными характеристиками и наименьшей токсичностью. В последнее десятилетие активно изучают глубокие эвтектические растворители (ГЭР), характеризующиеся низкой летучестью, биоразлагаемостью компонентов и простотой синтеза. В методах химического анализа, в частности, в экстракционных методах разделения и концентрирования ГЭР являются альтернативой традиционным реагентам и органическим растворителям, проявляя сродство ко многим органическим и неорганическим веществам [1]. Физические свойства ГЭР – вязкость, полярность, гидрофильность/гидрофобность, проводимость – легко изменять, варьируя состав и мольное соотношение компонентов.

Сложность разработки методов определения благородных металлов (БМ) обусловлена их низкими концентрациями, сложным матричным составом образцов. Использование даже современных чувствительных методов анализа требует предварительного концентрирования БМ. Высокая селективность ГЭР позволяет разработать новые подходы экстракционного выделения БМ.

Представленное исследование, одно из первых, направлено на изучение экстракционной способности ряда ГЭР по отношению к БМ. В качестве акцепторов водородных связей в составе ГЭР использовали аммонийные соли, фосфорорганические и ароматические природные соединения, в качестве доноров водородных связей – карбоновые кислоты и спирты. Изучено влияние различных параметров экстракции на степень извлечения БМ: состава и мольного соотношения компонентов ГЭР, кислотности раствора, кинетического фактора, соотношения фаз, концентрации определяемых металлов, солевого фона.

Эффективность группового извлечения металлов из модельного технологического раствора в присутствии 100 г/л NaCl с использованием ГЭР на основе тетраоктиламмоний бромида и гексановой кислоты составила >99,7% для Au(III), Pt(IV) и Pd(II); 91,8% для Ru(IV); 54,1% для Ir(IV); 45,3% для Rh(III) [2]. Обсуждены особенности реэкстракции металлов и повторного использования экстрагентов.

Разработана методика определения золота методом электротермической атомно–абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) с предварительным индивидуальным экстракционным концентрированием. Количественное извлечение достигается природной эвтектической смесью ментол/камфора при исходной концентрации Au(III) – 0,1-1 мкг/л, кислотности раствора – 0,1-6 М HCl. Продемонстрирована возможность определения золота непосредственно в фазе ГЭР, выбраны условия и температурно–временная программа определения золота в присутствии ГЭР и изопропилового спирта. Отсутствие необходимости стадии реэкстракции и эффективность извлечения золота при высоком соотношении объемов фаз позволяет достичь коэффициентов концентрирования 100-500.

Список литературы:

1.Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Deep eutectic solvents are not only effective extractants // Trends in Analytical Chemistry. –2020. – № 129. – 115956.

2.Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V. Extraction of platinum group metals and gold from industrial environments into deep eutectic solvents // SSRN. 2022.

Сессия: 28-Ст/115 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 417 / Стендовый

Магнитная твердофазная экстракция элементов в динамическом режиме

Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, da.trof@yandex.ru

Магнитную твердофазную экстракцию (МТФЭ) широко используют в пробоподготовке при анализе различных неорганических и биоорганических материалов [1-3]. Магнитные сорбенты просты и доступны в получении, отличаются легко модифицируемой поверхностью для придания необходимых избирательности и полноты извлечения аналитов при решении конкретных задач. Благодаря варьированию пространственной конфигурации магнитных сорбентов под действием внешнего магнитного поля открываются новые возможности организации сорбционных процессов: в статических условиях отсутствует необходимость центрифугирования и фильтрования при разделении фаз, в проточном варианте возможно распределение сорбента в заданном объеме без применения сорбционных колонок и специальных удерживающих устройств.

В докладе представлены сравнительные данные по удерживанию магнитных сорбентов в динамическом режиме в волновом поле, создаваемом различными источниками: постоянным магнитом, электромагнитами переменного и постоянного тока, импульсным электромагнитом. Приведены схемы и характеристики экспериментальных магнитных установок, разработанных для данных целей.

В качестве сорбентов использовали наночастицы магнетита, синтезированные и модифицированные разными способами. Применяли классический метод соосаждения и способ получения магнитных наночастиц в водных двухфазных системах [4]. В качестве модификаторов поверхности наночастиц использовали диоксид кремния, полимерные соединения, фосфониевые ионные жидкости. Показано, что эффективность удерживания сорбента и возможность его повторного использования зависят от ряда факторов: структурно-фазовых характеристик сорбента, природы модифицирующих соединений, состава, объема и скорости пропускания анализируемого раствора и др.

Выбраны оптимальные условия процесса МТФЭ на примере выделения различных экотоксикантов при их определении в природных и сточных водах, а также благородных металлов при их концентрировании из солянокислых многокомпонентных растворов.

Список литературы:

[1] Моходоева О.Б., Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М. Модифицированные ионными жидкостями магнитные наночастицы в анализе объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 6. С. 483-495. DOI: 10.31857/S0044450221060050.

[2] Shkinev V., Maksimova V., Mokhodoeva O., Larichev V., Spivakov B., Osmolovskaya O., Egorova A., Smirnova I., Dzhenloda R. Nanosized magnetite modified with poly(ethylene glycol) for efficient sorption of L-lysine-α-oxidase from the culture fluid // Mater. Lett. 2022. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132535.

[3] Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhenloda R., Spivakov B. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. 117049. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117049.

[4] Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzhenloda R.K., Mokhodoeva O.B., Voshkin A.A. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethyleneglycol ammonium sulfate–water extraction system // Mend. Commun. 2017. V. 27. I. 5. P. 485-486. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.09.018.

Сессия: 28-Ст/116 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 357 / Стендовый

Спектрофотометрическое определение тетрациклинов в лекарственных препаратах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием

Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Карасева А.А., Быкова Т.А.

ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, г. Саратов, E-mail: shestopalovanb@yandex.ru

Антибиотики тетрациклиновой группы – тетрациклин (ТЦ) и доксициклин (ДЦ) – широко применяются в медицине и ветеринарии. Определение тетрациклинов в лекарственных препаратах (ЛП) подчас затруднено наличием вспомогательных веществ, не позволяющих проводить анализ без стадии предварительного отделения аналитов от матрицы ЛП. В этой связи практический интерес представляют экстракционные системы на основе нетоксичных, малолетучих неионных поверхностно-активных веществ (нПАВ) как экологически безопасная альтернатива жидкостно–жидкостной экстракции органическими растворителями, соответствующая принципам «зеленой химии».

В качестве экстрагентов в основном применяют полиоксиэтилированные алкилфенолы (Тритон Х-100, Тритон Х-114) и их промышленные аналоги (ОП-7, ОП-10), водные растворы которых образуют двухфазные системы при достижении определенной температуры (температуры помутнения) или добавлении электролитов («высаливание»). Выделяют два вида экстракции в зависимости от фактора, приводящего к разделению фаз. Если фазообразование происходит под действием температуры, то говорят об экстракции «в точке помутнения», если только под действием неорганических солей – о водных двухфазных системах, в которых расслоение происходит при более низких температурах – 20–25°С.

Цель настоящей работы состояла в сравнении эффективности экстракционных систем на основе Тритона Х-100 и ОП-10 для извлечения ТЦ и ДЦ по технологиям экстракции «в точке помутнения» и «высаливания»; разработке простых и экономичных методик определения тетрациклинов в лекарственных препаратах экстракционно-спектрофотометрическим методом. В качестве высаливателя применяли сульфат натрия, способствующий как фазовому расслоению растворов нПАВ, так и увеличивающий экстракционную способность систем.

Исследование термической устойчивости ТЦ показало, что при температуре разделения фаз (80°С) антибиотик не устойчив, что не позволяет использовать политермический режим для его концентрирования. ДЦ к нагреванию термически устойчив. Изучено влияние pH среды, концентрации ТЦ и ДЦ, нПАВ, электролита и режима фазового расслоения на эффективность перехода аналитов в мицеллярную фазу. Рассчитаны количественные параметры экстракции. Установлено, что максимальное однократное извлечение из водных растворов возможно в изотермическом режиме: ТЦ ($R > 80\%$) и ДЦ ($R > 92\%$). Для технологии «высаливания» предложен способ проведения экстракционной процедуры «в шприцах», позволяющий просто и эффективно проводить как саму процедуру фазового расслоения в небольших объемах, так и разделение фаз.

Разработаны экспрессные методики экстракционно-спектрофотометрического определения тетрациклина и доксициклина в лекарственных препаратах с погрешностью определения не превышающей 10%.

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

Сессия: 28-Ст/117 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 370 / Стендовый

Извлечение пау и пхб из вод дисперсионной жидкостной микроэкстракцией с бинарным диспергирующим агентом

Довгая П.А., Арутюнян Ж.В., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Корпакова И.Г.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
e–mail: cheta97@yandex.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к классу суперэкотоксикантов и присутствуют в объектах окружающей среды в следовых концентрациях, что затрудняет их определение в многокомпонентных матрицах. Это обуславливает необходимость разработки методик их определения, сочетающих эффективные способы извлечения и концентрирования аналитов с последующим высокочувствительным детектированием.

Данное исследование посвящено разработке нового способа хроматомасс-спектрометрического определения полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов в природных водах с использованием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с бинарным диспергирующим растворителем.

Изучены различные составы экстракционных схем для одновременного извлечения ПХБ и ПАУ из вод. Выявлены оптимальные соотношения компонентов в экстракционных смесях, в качестве диспергирующего агента применили бинарную смесь растворителей. Изучено влияние ультразвуковой обработки проб и центрифугирования на эффективность извлечения аналитов. Степени извлечения по всем определяемым компонентам превышали 91%. Пределы хроматомасс-спектрометрического определения для 20 конгенеров ПХБ составили 38 нг/л, 20 ПАУ, в зависимости от молекулярной массы, от 7.5 до 15 нг/л.

По результатам исследования предложена универсальная аналитическая схема одновременного хроматографического определения ПАУ и ПХБ в природных водах.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-43-230003 р_а) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Сессия: 28-Ст/118 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 386 / Стендовый

Электрофлотационная деэмульсификация экстракта в жидкостно-жидкостной микроэкстракции

Крылов В.А., Мосягин П.В.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия, k658995@mail.ru

Предельно допустимые концентрации многих органических токсикантов (полициклические ароматические углеводороды, пластификаторы полимеров, галогенпроизводные углеводородов) в воде составляют $m \cdot 10^{-2}$-$n \cdot 10^{-6}$ мг/л. Для надежного определения столь низких концентраций примесей необходимо использовать методы эффективного концентрирования. Наибольшее применение нашли твердофазная и жидкостно-жидкостная микроэкстракции (ЖЖМЭ). Применение твердофазной микроэкстракции ограничено сложностью десорбции высококипящих аналитов. Наиболее эффективное жидкостно-жидкостное концентрирование достигается микроэкстракцией с диспергированием экстрагента. Деэмульсификация экстракта реализуется с помощью центрифугирования. Это ограничивает возможность автоматизации, вызывает риск разрушения стеклянных ампул для микроэкстракции, уменьшает экспрессность пробоподготовки. В последние годы предложено проводить деэмульсификацию методом флотации. В этом случае частицы диспергированного экстракта сорбируются на поверхности пузырьков газа и агрегируются в экстракт. В качестве газа используется азот, воздух и диоксид углерода, образующийся в исследуемой пробе по реакции карбонатов или гидрокарбонатов с минеральными кислотами. Недостатком этого приема является возможное загрязнение образца примесями из кислот и барботируемых газов. Применение кислот может приводить к побочным химическим реакциям с аналитом. Существенным недостатком разработанного флотационного выделения экстракта является также образование слишком крупных пузырьков (2,5-3 мм), а, следовательно, малой поверхности сорбции частиц растворителя, что снижает экспрессность деэмульсификации.

Нами для повышения эффективности и надежности ЖЖМЭ концентрирования предложена электрофлотационная деэмульсификация. Образование микропузырьков происходит в этом случае в результате электролиза анализируемой воды. Применение электрофлотации позволяет управлять размерами микропузырьков и скоростью деэмульсификации посредством изменения подаваемого на электроды напряжения. Кроме того, метод свободен от введения внешних газов. Разработаны установки для микроэкстракции с использованием «легких» экстрагентов (с плотностью меньшей, чем у воды) и «тяжелых» экстрагентов (с плотностью большей, чем у воды). Электролиз проводился на установках с платиновыми электродами. Время разрушения эмульсии не превышало 10 минут.

Эффективность концентрирования исследована на примере полициклических ароматических углеводородов и эфиров ортофосфорной кислоты: коэффициенты концентрирования из воды составили 971-2820 и 50-715 соответственно. Для анализа экстрактов использовали методы хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии. Предел обнаружения аналитов в воде составил от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ мг/л, что не уступает уровню ведущих результатов.

Экстракция как приём пробоподготовки в анализе химреагентов, применяемых при добыче нефтяного сырья

Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Прокофьева О.В., Спиридонова И.В., Карпухин А.К., Занозина И.И.

АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, sekr@sni.rosneft.ru

Одной из причин появления хлорорганических соединений (ХОС) в нефтесырье НПЗ является деятельность предприятий нефтедобывающей отрасли, которые применяют реагенты, содержащие соединения хлора в разнообразных технических и технологических целях, например, для повышения нефтеотдачи пластов и удаления парафиновых отложений, в смазочных добавках для буровых растворов, в ингибиторах коррозии, комплексных ингибиторах, бактерицидах, а также реагентах, изготовленных на базе отходов нефтехимических производств и др. Многие ХОС весьма устойчивы, имеют низкую реакционную способность и совершенно не представляют опасности при транспортировке по трубам. Однако при переработке подобных соединений возникают проблемы. Уже в процессе перегонки под действием высокой температуры в результате гидролиза или при обработке водородом на катализаторе образуется хлористый водород, что вызывает отравление катализаторов процесса. При значительных концентрациях подобных ХОС оборудование может быть выведено из строя в короткие сроки.

В настоящее время в РФ в сфере аналитического контроля содержания ХОС в образцах нефти и нефтепродуктов применяется ГОСТ Р 52247-2004 –аналог международного стандарта ASTM D 4929, но стандарт не предназначен для исследования химических реагентов (ХР), применяемых в нефтедобыче и нефтепереработке, имеющих различную фазовую форму, вплоть до твердых конгломератов или рассыпчатых состояний и существенно разную растворимость в полярных и неполярных растворителях.

Поэтому из-за сложности состава ХР определить в них ХОС не представляется возможным без предварительной пробоподготовки. Для извлечения ХОС из ХР был рассмотрен процесс экстракции. Т.к. жидкостная экстракция является одним из наиболее распространённых и простых процессов химической технологии, которая используется для извлечения, разделения и концентрирования растворённых веществ из водно-органических растворов.

В процессе проведения исследований были разработаны варианты экстрагирования ХОС из различных ХР – водорастворимых, нефтерастворимых, кислотного состава и твердых.

Метод заключается в смешивании твердого ХР с неполярным растворителем, который растворяет извлекаемое вещество (ХОС) и отделении твердой части от жидкой.

В качестве экстрагента применяли углеводородный растворитель. Для регулирования взаимной растворимости компонентов фаз, а также улучшения эффективности и селективности процесса экстракции ХОС добавляли этиловый спирт.

Таким образом, в ходе кропотливых комплексных исследований ряда химических реагентов различного назначения с учетом агрегатного состояния, особенностей состава и агрессивности входящих в них веществ, разработана методология пробоподготовки для последующего определения ХОС, что позволит на стадии входного аналитического контроля ХР предотвратить попадание агрессивных соединений в нефть и обеспечить безаварийную работу технологического оборудования.

Сессия: 29-Ст/1 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 629 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Альтернативные способы определения воды и остаточных органических растворителей в фармацевтических субстанциях

Шохина О.С., Медведевских М.Ю.

УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», г.Екатеринбург,
E-mail: shokhinaos@uniim.ru

Качественный и количественный анализ фармацевтических субстанций осуществляется на всех этапах жизненного цикла лекарственных средств – при выпуске с производства, при расчете дозировки и применения по назначению, при производстве стандартных образцов, применяемых для идентификации и контроля состава и т.д.

При анализе состава ФС содержание действующего вещества в них определяется в пересчете на безводное и свободное от остаточных органических растворителей (ООР) вещество.

Для определения содержания воды в ФС традиционно используется два основных, принципиально разных метода: термогравиметрический, называемый в Государственной Фармакопее Российской Федерации (ГФ РФ) «потеря в массе при высушивании» и титриметрический, основанный на специфическом взаимодействии воды с реактивом Карла Фишера.

В части ООР, ГФ РФ разделяет на классы токсичности ООР по степени возможного риска для здоровья человека и устанавливает их предельно допустимое содержание, но не регламентирует их методы определения. Как результат, не существует единого подхода при количественном определении ООР в ФС.

В рамках настоящей работы было показано ограничение применимости традиционно используемых методов определения воды и ООР, а также рассмотрена возможность применения альтернативных методов, которые могли бы нивелировать эти ограничения, что особенно актуально в настоящее время, характерное бурным развитием инструментальных методов физико-химического анализа и ростом оснащенности лабораторий контроля качества лекарственных средств.

Работа выполнялась в рамках разработки стандартных образцов ФС с применением оборудования, входящего в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017 и Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208-1-2016. Были исследованы более 30 ФС с целью определения в них воды и ООР. При этом использовались, как традиционно применяемые для этих целей методы, так и методы высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ДМД), газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГЖХ-МС) и термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим детектированием (ТГА-МС).

В результате работы продемонстрирована возможность использования альтернативных методов, таких как ВЭЖХ-ДМД, ГЖХ-МС и ТГА-МС для определения в ФС воды и ООР, особенно, при их совместном присутствии, а также целесообразность применении комплексного подхода, сочетающего в себе предварительный анализ состава и свойств ФС, а также использование совокупности различных методов, как традиционных, так и альтернативных, для получения достоверных результатов при определении воды и ООР в ФС.

Сессия: 29-Ст/2 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 9 / *Доклад не был представлен* Стендовый

О возможности амперометрического детектирования низкомолекулярных карбонилов и полиаренов

Халиков И.С.

ФГБУ "НПО "Тайфун", Обнинск, E-mail: khalikov@rpatyphoon.ru

Электрохимические методы относятся к числу одних из наиболее распространенных физико-химических методов определения различных аналитов. Настоящий доклад посвящен рассмотрению возможности использования ВЭЖХ с амперометрическим детектором (ВЭЖХ-АД) для определения низкомолекулярных альдегидов и кетонов, а также полиаренов (ПАУ, полициклических ароматических углеводородов). Как известно, амперометрическое детектирование для некоторых классов веществ обладает рядом преимуществ по сравнению с УФД, более низким пределом обнаружения и высокой селективностью.

Одним из методов определения низкомолекулярных карбонильных соединений в объектах природной среды является метод на основе получения производных с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде с последующим разделением образующихся гидразонов методом ВЭЖХ с использованием ультрафиолетового детектора (УФД) или детектора на основе диодной матрицы на длине волны 360 нм.

Нами были изучены условия ВЭЖХ-АД и проведена оптимизация (варьирование напряжения на электроде, изменение состава подвижной фазы) определения разных концентраций 17 динитрофенилгидразонов карбонилов (смеси 15 соединений TO11/IP–6A Aldehyde/Ketone–DNPH Mix, включающей гидразоны формальдегида, ацетальдегида, ацетона, акролеина, пропионового альдегида, кротонового альдегида, масляного альдегида, бензальдегида, изовалерианового альдегида, валерианового альдегида, изомеров (o,m,p) толуилового альдегида, капронового альдегида, 2,5-диметилбензальдегида), а также индивидуальных соединений динитрофенилгидразонов метилэтилкетона и циклогексанона от фирмы "Supelco", USA). Установлено, что оптимальный сигнал регистрируется при потенциале рабочего стеклоуглеродного электрода (+1300 мВ) относительно стального электрода сравнения. Чувствительность определения динитрофенилгидразонов исследуемых карбонилов с помощью амперометрического детектирования была не ниже стандартно используемого УФД (360 нм), а во многих случаях и выше. Массовую концентрацию альдегидов и кетонов рассчитывали по уравнениям, выражающим зависимость концентрации альдегидов и кетонов от площади пиков соответствующих гидразонов.

Исследование возможности обнаружения 28 ПАУ с помощью ВЭЖХ-АД показало, что многие из этих аналитов являются электроноактивными и могут окисляться на поверхности стеклоуглеродного электрода. Оптимальный сигнал регистрируется при потенциале рабочего электрода (+1300 мВ) относительно стального электрода сравнения. С помощью амперометрического детектирования не обнаружены следующие ПАУ: нафталин, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, флуорен, дибензотиофен, фенантрен, флуорантен, хризен, бенз(b)нафто(2,1-d)тиофен, бенз(b)флуорантен, коронен. Следует отметить, что идентификацию аценафтилена и циклопента(c,d)пирена можно проводить с помощью ВЭЖХ-АД, которые не обнаруживались с помощью ВЭЖХ-флуориметрического детектора в этих условиях.

Работы по идентификации и количественного определения динитрофенилгидразонов и ПАУ проводили на хроматографе "Knauer Smartline" (Германия) с колонкой "Envirosep PP" (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C_{18} (4 x 2 мм) производства фирмы "Phenomenex". Использовали детектор амперометрический (ОАО НПО "Химавтоматика"), многоволновый детектор Smartline 2550 ("Knauer") и программное обеспечение "МультиХром, версия 3.2". Элюирование динитрофенилгидразонов осуществляли в градиентном режиме смесью ацетонитрила и воды (0,1 % раствора фосфорной кислоты) в объемном соотношении от 50 до 60%, при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40 °С, а ПАУ – от 55 до 90% при скорости потока 0,75 мл/мин (40 °С).

Сессия: 29-Ст/3 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 390 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Возможность использования модификаторов на основе гексарениевых кластеров и восстановленного оксида графена в составе иммуносенсоров для определения лекарственных соединений

Газизуллина Э.Р., Янчурина Ю.А., Брусницын Д.В., Медянцева Э.П.

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, E–mail: elvina1704@yandex.ru

Важной задачей является контроль содержания лекарственных соединений для выявления их остаточных количеств в медико-биологических объектах. Чаще всего для таких целей используются хроматографические методики определения, однако они имеют достаточно высокую стоимость анализа и требуют длительную и сложную пробоподготовку с использованием токсичных растворителей. Поэтому важно разрабатывать высокочувствительные, специфичные и в то же время доступные и экспрессные методики определения, что выполнимо с помощью амперометрических иммуносенсоров.

Предложенный нами гибридный модификатор на основе восстановленного оксида графена в аминопроизводном на платформе полиэфирополиола второй генерации и халькогенидных кластеров рения хорошо зарекомендовал себя при определении трициклического антидепрессанта амитриптилина. Гексарениевые кластеры обладают электрохимической активностью, что позволяет использовать ток их окисления (при потенциале 575 мВ) в качестве аналитического сигнала при регистрации иммунохимических взаимодействий. Введение восстановленного оксида графена в состав модификатора способствует увеличению тока окисления кластеров в 4 раза. Нами показана возможность использования данного модификатора в составе амперометрического иммуносенсора для определения нестероидного противовоспалительного препарата диклофенака и некоторых трициклических антидепрессантов (имипрамин, дезипрамин).

В качестве биочувствительных компонентов соответственно применяли специфические моноклональные антитела к диклофенаку (разведение 1: 50) и поликлональные антитела против трициклических антидепрессантов (разведение 1: 10). Взаимодействие антител с антигеном проявляется в уменьшении тока окисления кластеров рения на дифференциальной импульсной вольтамперограмме за счет увеличения сопротивления и образования комплекса антиген-антитело на поверхности электрода.

Области рабочих концентраций иммуносенсоров составляют 1×10^{-4} – 1×10^{-9} моль/л для диклофенака и 1×10^{-6} – 1×10^{-10} моль/л для антидепрессантов, нижние границы определяемых содержаний на уровне 6×10^{-10} и 8×10^{-11} моль/л соответственно. Разработаны методики определения лекарственных соединений иммуносенсорами в урине с погрешностью не более 0.070.

Сессия: 29-Ст/4 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 544 / Стендовый

Определение С-реактивного белка человека иммунохимическим методом с применением самоорганизующихся меток на основе наночастиц золота

Кокорина А.А., Подколодная Ю.А., Калишина К.Р., Горячева И.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, rector@sgu.ru

Разработка новых подходов для анализа биомаркеров воспаления на ранних этапах заболевания играет важную роль для их эффективного лечения и устранения последствий. Начальные этапы заболеваний характеризуются низкими концентрациями маркеров воспаления, что значительно осложняет их определение. Кроме того, в биологических жидкостях они присутствуют в смеси с другими соединениями, что может негативно влиять на результат анализа.

В данной работе представлен многообещающий одноэтапный подход для синтеза наночастиц золота, покрытых биотином, для создания меток для иммунохимического анализа. Он предполагает прямое восстановление тетрахлороаурата (III) водорода в присутствии биотина. Полученные наночастицы имеют характерный максимум поверхностного плазмонного резонанса, превосходную коллоидную стабильность и эффективность связывания со стрептавидином. Формирование меток для иммуноанализа происходит за счет самосборки комплекса между молекулами биотина на поверхности наночастиц, активными биотин-связывающими карманами стрептавидина, а также биотином, связанным со специфическими антителами. Размер комплекса и эффективность взаимодействия с антителами легко настраиваются за счет варьирования концентрацией компонентов и временем их взаимодействия. При этом предлагаемые самоорганизующиеся метки не требуют дополнительных реагентов или манипуляций для синтеза, разделения или очистки. Разработанные метки применялись для определения модельного аналита С-реактивного белка (СРБ) как основного биомаркера воспаления. Данные метки продемонстрировали конкурентное преимущество по сравнению с существующими подходами, предел обнаружения составил 1,2 нг/мл и предел количественного определения – 3,9 нг/мл в плазме крови человека. Кроме того, предложенный подход является универсальным и потенциально может применяться для количественного определения других биомаркеров в различных иммуноанализах в сочетании со специфическими биотинилированными антителами.

Таким образом, разработанный подход соответствует современным тенденциям в аналитической химии и клинической практике для определения хронических уровней СРБ в плазме крови человека с целью мониторинга течения воспалительного процесса, а также прогресса лечения.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 20-13-00195).

Сессия: 29-Ст/5 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 421 / Стендовый

Использование электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена с включенными частицами золота, для селективного вольтамперометрического определения парацетамола и ацикловира

Гедмина А.А., Поздняк А.А., Челнокова И.А., Латыпова Е.А., Шайдарова Л.Г.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт им.А.М. Бутлерова, Казань, anya_pozdnyak@mail.ru

При лечении вируса ветряной оспы обычно назначают парацетамол (ПЦ) вместе с противовирусным препаратом ацикловиром (АЦв). Для изучения влияния введенной дозы ПЦ на фармакокинетическое поведение АЦв необходим селективный и чувствительный способ определения этих соединений при совместном присутствии в урине человека. Кроме того, в связи с широким распространением дженериков (воспроизведенных аналогов) этих лекарственных средств важно оценить эквивалентность количественного состава оригинальным препаратам.

Изучено электроокисление ПЦ и АЦв на электроде из стеклоуглерода (СУ) с композитной пленкой на основе восстановленного оксида графена с включенными частицами золота (Au-ГО$_{red}$), с целью разработки селективного вольтамперометрического способа определения этих соединений при совместном присутствии. Иммобилизацию оксида графена на поверхности СУ (ГО$_{red}$-СУ) проводили в две стадии, состоящие из капельного испарения суспензии оксида графена с хитозаном с помощью ИК-лампы и электрохимического восстановления оксида графена. Иммобилизацию частиц золота на поверхности СУ (Au-СУ) и ГО$_{red}$-СУ (Au-ГО$_{red}$-СУ) проводили в потенциостатическом режиме.

При окислении ПЦ и АЦв в кислых растворах на Au-ГО$_{red}$-СУ на вольтамперограммах наблюдаются два пика при E +0.70 В и при E +1.10 В, соответствующие окислению парацетамола и ацикловира соответственно и многократно превышающие величину тока окисления модификатора на фоновой кривой. Многократное увеличение тока, линейная зависимость величины тока окисления ПЦ и АЦв от их концентрации, позволяет отнести процесс к каталитическому. Большее значения каталитических эффектов для обоих субстратов, наблюдаются на композитном электроде Au-ГО$_{red}$-СУ по сравнению с электродом Au-СУ, что указывает на влияние оксида графена на увеличение электрокаталитической активности частиц золота.

Установлено, что величина каталитического эффекта зависит от условий иммобилизации оксида графена и электроосаждения частиц золота. Так, наибольшие величины прироста тока для ПЦ и АЦв наблюдаются при следующих условиях: нанесение на поверхность СУ 3 мкл суспензии оксида графена с последующим его электровосстановлением в течении 15 циклов и электроосаждение частиц золота при E -0.3 В в течении 180 секунд в растворе с pH 2.0.

Разработан вольтамперометрический способ определения ПЦ и АЦв с нижней границей определяемых содержаний 50нМ обоих аналитов. Этот способ был апробирован при анализе лекарственных средств. Кроме того, показана возможность использования разработанного высокочувствительного вольтамперометрического способа определения рассматриваемых органических соединений в урине.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Сессия: 29-Ст/6 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 22 / Стендовый

Определение жиро - и водорастворимых витаминов в витаминно-минеральном кормовом концентрате для птиц

Шабуня П.С., Фатыхова С.А.

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь e-mail: iboh_lfhi@rambler.ru

В современном птицеводстве активно используют комплексные кормовые добавки, которые являются незаменимыми на всех этапах производства, обеспечивая сбалансированность рациона. Если говорить о витаминах, то птицы чаще всего страдают от дефицита витаминов А, В, Д, Е, что негативно отражается на росте и развитии поголовья. Все кормовые добавки для сельскохозяйственных животных проходят государственную регистрацию и должны быть надлежащего качества, поэтому важно иметь достоверные методы контроля содержания активных действующих веществ.

Задачей данной работы было подобрать условия для ВЭЖХ анализа жирорастворимых и витаминов группы В в витаминно-минеральном кормовом концентрате для птиц, в состав которого помимо витаминов входили β-каротен в большой концентрации и кремофор в качестве солюбилизирующего агента. Разработанные методики позволили эффективно разделить анализируемые жирорастворимые витамины и β-каротен; все витамины группы В, включая никотиновую кислоту, в которую превращался никотинамид при хранении готового препарата.

Все работы были выполнены на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодно-матричным детектором. Разделение проводили на колонке Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 длиной 150 мм, диаметром 4,6 мм и размером зерна 5 мкм. В качестве подвижной фазы для жирорастворимых витаминов использовали смесь метанола и этанола в соотношении 3:1 (об./об.) при скорости потока 1 мл/мин. Объем инжекции 40 мкл, время анализа – 40 минут. Температура колонки +30ºС. Детекция при длинах волн: 265 нм (холекальциферол, Д3); 280 нм (токоферол ацетат, Е; ретинол пальмитат, А). Растворы стандартов (200 мкг/мл вит. А, 250 мкг/мл вит. Е, 15 мкг/мл вит. Д3) и препаративной формы готовили в подвижной фазе. Порядок выхода и времена удерживания анализируемых веществ: 1 - холекальциферол (около 5 мин), 2 - токоферол ацетат (около 8 мин), 3 - ретинол пальмитат (около 21 мин), 4 - β-каротен (около 35 мин). Для анализа водорастворимых витаминов в качестве подвижной фазы А был 5мМ водный раствор формиата аммония, фазы В – ацетонитрил. Градиентный режим элюирования от 0 до 30% фазы В за 10 минут при скорости потока 0,8 мл/мин. Температура колонки +40ºС. Объем инжекции 10 мкл, время анализа – 15 минут. Детекция при длинах волн: 214 нм (пантенол, В5); 267 нм (пиридоксин, В6; рибофлавин, В2; никотинамид, РР; цианокобаламин, В12). Растворы стандартов (80 мкг/мл вит. В6, 80 мкг/мл вит. РР, 240 мкг/мл вит. В5, 8 мкг/мл вит. В12, 40 мкг/мл вит. В2) и препаративной формы готовили в деионизованной воде. Порядок выхода и времена удерживания анализируемых веществ: 1 - пиридоксин (около 6 мин), 2 - никотинамид (около 7 мин), 3 - пантенол (около 7,5 мин), 4 - цианокобаламин (около 8,5 мин), 5 – рибофлавин (около 9,5 мин).

Список литературы

1. A.P. Zdzieblo, W.M. Reuter / The Qualitative and quantitative analysis of water-soluble B vitamins by HPLC-PDA in various multivitamin tablets // Application note, Liquid Chromatography. – 2015. – PerkinElmer, Inc. USA

2. M. Kimura, D. e Rodriguez-Amaya / Carotenoids of tomato and tomato paste: verification of occurrence of γ-carotene // Rev. Inst. Adolfo Lutz. – 2003. - Vol. 62 (1). - P.21-26

Сравнительный анализ 3-(метилтио)пропионовой кислоты хроматографическими методами.

Новикова А.Е., Санто Л.П., Варламова Д.О., Киверо А.Д.
АО «АГРИ», Москва, kiveroad@rambler.ru

3-(метилтио)пропионовая кислота (3-МТПК) и ее производные находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Данное вещество является промежуточным продуктом метаболизма метионина у млекопитающих [1], обладает противогрибковой активностью [2], а этиловой эфир этого соединения может быть использован для создания антиканцерогенных препаратов [3]. Все эти свойства 3-МТПК делают её важным объектом для изучения с целью дальнейшего биотехнологического получения. При биологическом синтезе активных веществ часто возникает задача первоначального скрининга бактериальных штаммов на способность продуцировать целевой компонент. Таким образом, целью нашей работы был поиск быстрого и эффективного метода анализа 3-МТПК, обладающего высокой чувствительностью и не требующего специальной пробоподготовки образцов.

В работе были использованы методы газовой хроматографии и жидкостной хроматографии в обращённо-фазовом и ионообменном режимах. Для тестирования трёх рассматриваемых методов использовались разведённые образцы культуральной жидкости без дополнительных стадий пробоподготовки. Измерение 3-МТПК посредством газовой хроматографии с ПИД продемонстрировало требуемую чувствительность, хорошую селективность, но при этом низкую воспроизводимость анализа из-за наличия серосодержащих компонентов в исследуемых пробах. Выбранная методика ионообменной хроматографии с кондуктометрическим детектированием показала хорошую воспроизводимость, устойчивость к сложным биотехнологическим объектам, но не обладала высокой чувствительностью. Разработанный метод ОФ-ВЭЖХ с УФ детектором позволил за счет использования УВЭЖХ режима достичь высокой скорости анализа 3-МТПК, чувствительности и приемлемого разделения с сопутствующими компонентами образцов.

Таким образом, при скрининге большого количества образцов для измерения 3-(метилтио)пропионовой кислоты была предложена методика на основе ОФ хроматографии в УВЭЖХ режиме.

Литература
1. Steele R. D. J. Biol. Chem. 1979. №254 (18). P. 8885-90.
2. Kim Y. C. J. Antibiotics. 2003. №56 (2). P. 177-180.
3. Nakamura Y. Mutation Research. 2010. №703 (2). P. 163-168.

Сессия: 29-Ст/8 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 118 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Разделение каротиноидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ

Дейнека В.И., Буржинская Т.Г., Дейнека Л.А.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, deineka@bsuedu.ru

Каротиноиды относятся к важнейшим биологически активным природным соединениям, биосинтез которых в природе оценивается в 100 млн. тонн в год. К настоящему времени известно 1204 типов структур этих соединений, поэтому их определение предполагает хроматографическое разделение перед определением их строения и свойств подходящими методами. Для разделения используется нормально-фазовая хроматография (обычно реализуемая в режиме ТСХ), обращенно-фазовая (ОФ) хроматография (наиболее часто используемый вариант ВЭЖХ) и даже хиральная хроматография в ряде случае позволяет получать важную информацию.

Большое число торговых марок обращенных фаз, как известно, не отличающихся одинаковыми хроматографическими свойствами, создают проблемы при сопоставлении разделяющей способности стационарных фаз. Особенно серьезно различается селективность разделения каротиноидов на так называемых «мономерных» и на «полимерных» стационарных фазах, различающихся лишь технологией дериватизации силикагелей алкилсиланами.

Важное преимущество каротиноидов - способность поглощать излучение в видимой области электромагнитного спектра в виде сложной электронно-колебательной структуры полос абсорбции, параметры которой позволяют осуществлять дифференциацию каротиноидов по строению хромофора. Это позволяет детектировать каротиноиды на фоне иных липофильных примесей с использованием спектрофотометрического (лучше – диодно-матричного) детектора. Масс-спектрометрическое детектирование позволяет дополнить информацию о строении концевых структур молекул. Но частичную дополнительную информацию о строении каротиноидов можно получить и при исследовании хроматографического поведения, как важнейшего физико-химического свойства анализируемых аналитов при использовании специальных приемов анализа полученной информации.

Среди специфических задач при разделении каротиноидов, можно выделить 1) задачу разделения неэтерифицированных ксантофиллов и каротинов; 2) задачу разделения эфиров ксантофиллов; 3) задачу разделения геометрических *(цис-транс*) изомеров; 4) задачу разделения энатиомеров и диастереомеров для, например, дифференциации природных и синтетических подкормок.

В настоящей работе приведены решения задач 1) – 3) на основе учета механизмов удерживания каротиноидов, существенно различающихся в случаях «мономерных» и «полимерных» обращенных фаз. Для первого варианта предложен распределительный механизм, осложненный спецификой строения поверхностного модифицированного слоя, принципиально важного для удерживания молекул большого размера. Для второго варианта предложен адсорбционный механизм, предполагающий укладку молекул в специфические для алканов в твердом состоянии борозд между алкильными радикалами. Предложенные механизмы подтверждены многочисленными примерами экспериментально полученных результатов исследований.

Определение макролидных антибиотиков методом жидкостной хроматографии со смешанным механизмом удерживания

И.С. Воронов, Д.И. Фалёв, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков.

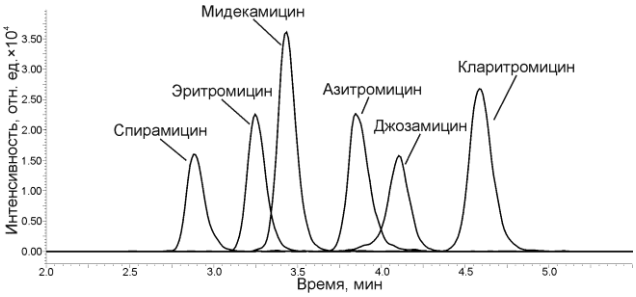
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Набережная Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия, E-mail: i.voronov@narfu.ru

В последнее время на фоне пандемии Ковид-19 сильно возросло потребление антибиотиков. Макролиды на данный момент являются лидерами в мировом потреблении антибиотиков. Попадая в природные экосистемы, в основном со сточными водами, они наносят окружающей среде сильный ущерб. Антибиотики могут способствовать развитию у бактерий генов, резистентных к данным препаратам. Поэтому контроль содержания макролидных антибиотиков в сточных и природных водах является приоритетной задачей современной аналитической химии.

Как правило, макролиды определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) с применением классических октадецильных неподвижных фаз. Однако очень сложно добиться полного разделения широкого спектра макролидов с помощью этих неподвижных фаз. Поэтому разработка новых подходов к хроматографическому разделению макролидов с применением других механизмов удерживания является довольно актуальной задачей.

Так как макролидные антибиотики представляют собой слабые основания, то перспективным для хроматографического разделения является использование неподвижных фаз со слабым катионобменным механизмом удерживания. В данном исследовании предлагается подход к определению макролидных антибиотиков методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций с использованием неподвижной фазы со смешанным механизмом удерживания.

Было определено влияние состава подвижной фазы, ионной силы и pH на хроматографическое разделение макролидных антибиотиков. Пределы обнаружения данного подхода (с учетом коэффициента извлечения и фактора концентрирования) варьируются от 0,05 до 2,1 нг/л. Хроматограмма модельной смеси макролидов представлена на рисунке 1.



ВЭЖХ-МС/МС хроматограмма модельной смеси макролидов на неподвижной фазе Acclaim Mixed-Mode WCX-1 в оптимизированных условиях

Разработанный подход был успешно применен для анализа муниципальной сточной воды г. Архангельска. В сточной воде были обнаружены макролиды с концентрациями от 0,1 до 325 нг/л.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007)

Сессия: 29-Ст/10 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 292 / Стендовый

Применение методов масс-спектрометрии высокого разрешения для поиска и идентификации азотсодержащих структур в ионно-жидкостных лигнинах

Белесов А.В., Пиковской И.И., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, a.belesov@narfu.ru

Развитие перспективных технологий биорефайнинга с вовлечением в оборот возобновляемых ресурсов биомассы растений как альтернативы ископаемым углеводородам опирается на применение растворителей лигноцеллюлозных материалов, отвечающих принципам зеленой химии. Прежде всего, к ним относятся ионные жидкости на основе солей алкилимидазолия, способные полностью растворять биомассу растений при температуре 120-150°C с последующей возможностью селективного выделения полисахаридной и лигнинной фракций. Получаемые в результате такого процесса ионно-жидкостные лигнины отличаются присутствием в элементном составе азота, природа которого до сих пор не выяснена из-за чрезвычайно сложного состава исследуемого объекта.

В настоящем исследовании предложен подход к выявлению и идентификации минорных азотсодержащих соединений в составе ионно-жидкостных лигнинов, основанный на применении высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением, проявляющей селективность к протонируемым азотсодержащим соединениям. Масс-спектрометрическое детектирование проводилось в тандемном варианте с использованием техники SWATH (широкополосной активируемой соударениями диссоциации всех ионов-предшественников), мониторингом по точной массе фрагментных ионов алкилимидазолия, последующим поиском соответствующих ионов-предшественников и получением их тандемных масс-спектров. Анализ полученных масс-спектрометрических данных позволил выявить ряд продуктов химического взаимодействия катионов алкилимидазолия с олигомерами лигнина с образованием ковалентных связей, предложить их структуры. Впервые показано, что присоединение катиона 1-бутил-3-метилимидазолия и некоторых продуктов его трансформации протекает по алифатическим атомам углерода в фенилпропановых структурных звеньях лигнина. Высказано предположение, что в качестве реакционных центров выступают карбонильные группы и двойные связи, взаимодействующие с реакционноспособными карбеновыми интермедиатами, образующимися при депротонировании катиона ионной жидкости.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 21-73-20275. Работа А.В. Белесова поддержана грантом РФФИ для аспирантов № 20-33-90153-асп

Сессия: 29-Ст/11 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 377 / Стендовый

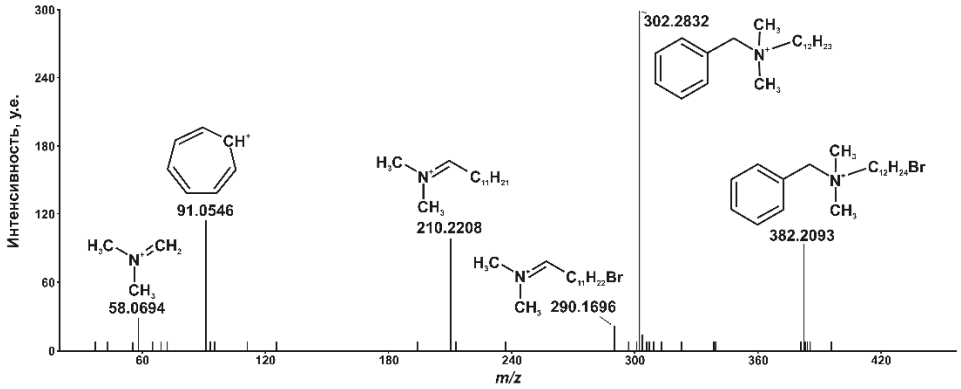
Хроматомасс-спектрометрическое изучение процессов трансформации катионов бензалкония в водных растворах под действием активного брома

Варсегов И.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Шаврина И.С., Лебедев А.Т.

Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, varsegov.i@mail.ru

Современные способы обработки воды включает в себя применение разнообразных дезинфицирующих агентов. Для этого широко используется хлор, бром, озон, комбинированные техники с использованием дополнительных этапов обработки, такие как УФ-обработка, механическая обработка. Применение данных веществ неизбежно приводит к образованию побочных продуктов дезинфекции. Особое внимание следует уделить азотсодержащим побочным продуктам, в силу их более выраженной токсичности и реакционной способности по сравнению с другими. Одним из таких представителей является соль четвертично-аммониевого основания – бензалкония хлорид, обладающий альгицидными свойствами и нашел широкое применение в промышленности и быту.

В настоящем исследовании представлены результаты модельного бромирования бензалкония с идентификацией образующихся продуктов методами высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения. Анализ полученных масс-спектрометрических данных позволил установить ряд продуктов, среди которых присутствуют – моно- и дибромпроизводные. Их последующее превращение приводит к образованию гидрокси- и гидроксибромпроизводных. Образование данных продуктов связано с фотоинициируемым механизмом радикального замещения атомов водорода в алкильной цепи. Однако стоит отметить, что ароматическое кольцо, заместители атома азота и бензильный атом углерода остаются не активными. Длительное воздействие активного брома приводит к деструкции бензалкония с образованием бромоформа, бромацетонитрила и бромалканов. Уровень pH играет достаточно важную роль в образовании круга продуктов. Снижение pH ускоряет реакцию бромирования.



Тандемный масс-спектр монобромпроизводного Бензалкония (m/z 382.2093)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00377)

Сессия: 29-Ст/12 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 432 / Стендовый

Применение сверхкритической флюидной хроматографии для разделения экстрактивных веществ компрессионной древесины

Онучина А.А., Овчинников Д.В., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, a.onuchina@narfu.ru

Компрессионная (испытывающая большие механические нагрузки) древесина сучков и корней хвойных пород деревьев содержит до 20-25% экстрактивных веществ, биосинтез которых провоцируется механическим стрессом. В их составе преобладают димерные фенольные соединения – лигнаны и стильбены, характеризующиеся широким спектром биологической активности, включая в антиоксидантные свойства, противоопухолевое и гепатопротекторное действие. Применение таких соединений для создания фармацевтических препаратов требует решения задач выделения и очистки индивидуальных целевых компонентов сложных по составу экстрактов, что осложняется близостью их структуры и физико-химических свойств. Так, малое различие в полярности многих аналитов не позволяет эффективно использовать традиционные методы обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Нами предложен альтернативный подход к разделению лигнанов и других фенольных компонентов экстрактов компрессионной древесины, основанный на применении сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) на полярных неподвижных фазах, обеспечивающей ортогональную по отношению к ВЭЖХ селективность, высокую скорость и эффективность разделения. Результаты скрининга неподвижных фаз показали, что наибольшей селективностью характеризуются диольная и этилпиридиновая фазы при использовании в качестве элюента диоксида углерода с добавкой метанола в качестве модификатора. Оптимизация условий разделения (обратное давление, температура, профиль градиента модификатора) позволили достичь полного разделения десятков целевых соединений и разработать методику СФХ-МС контроля состава экстрактов. На основе масштабирования разделения предложен подход к препаративному выделению индивидуальных соединений (рисунок) чистотой > 98% в количествах до 100 мг за один анализ.

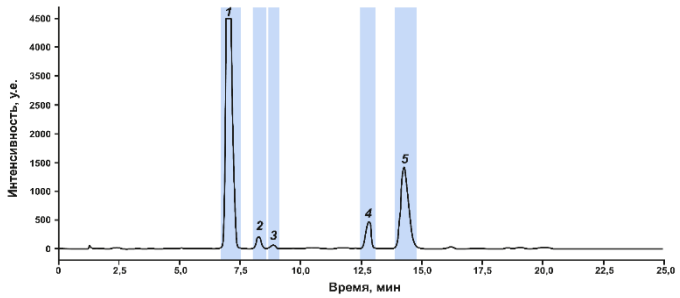


Рисунок. *Хроматограмма экстракта компрессионной древесины сосны в режиме препаративной СФХ на диольной неподвижной фазе. Цифрами отмечены отобранные фракции мажорных компонентов, присутствующие в экстракте.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20071)

Сессия: 29-Ст/13 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 137 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье методом жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии с использованием неподвижной фазы на основе пористого графитированного углерода.

Фалёв Д.И., Воронов И.С., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск., d.falev@narfu.ru

Пентациклические тритерпеноиды – один из важнейших классов вторичных метаболитов растений, обладающий ценными биологически активными свойствами. В первую очередь, исследователи выделяют их противовоспалительные, антибактериальные и противоопухолевые свойства. Таким образом, данные соединения все более часто применяют для производства лекарственных препаратов. Это обусловливает необходимость создания целого комплекса аналитических методик, обеспечивающих идентификацию, скрининг и высокочувствительное определение соединений данного класса в растительном сырье, фармацевтических субстанциях, лекарственных препаратах, тканях и биологических жидкостях человека и животных.

В работе изучено влияние основных параметров на хроматографическое разделение пентациклических тритерпеноидов на неподвижной фазе на основе пористого графитированного углерода.

Благодаря сочетанию хроматографического разделения на неподвижной фазе на основе пористого графитированного углерода с тандемным масс-спектрометрическим детектированием с химической ионизацией при атмосферном давлении в положительном режиме разработана новая методика определения пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье (рисунок 1).

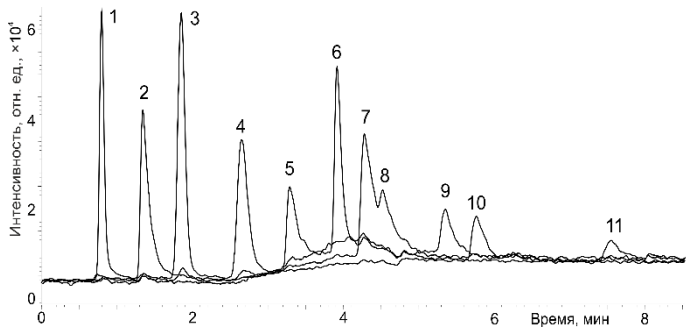


Рисунок 1. ВЭЖ-МС/МС хроматограмма модельной смеси тритерпеноидов (1 – бетулиновая кислота, 2 – бетулин, 3 – олеаноловая кислота, 4 – урсоловая кислота, 5 – 3β-тараксерол, 6 – лупеол, 7 – эритродиол, 8 – уваол, 9 – фриделин, 10 – β-амирин, 11 – α-амирин).

Методика валидирована и успешно апробирована на реальных объектах – субкритических экстрактах Кукушкиного льна (*Polytrichum commune*) и Иван-чая узколистного (*Chamaenerion angustifolium*), в которых обнаружены большинство определяемых аналитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00291, https://rscf.ru/project/21-73-0029

Сессия: 29-Ст/14 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 342 / Стендовый

Влияние динамических модификаторов на удерживание азотсодержащих соединений в условиях СФХ-МС

Овчинников Д.В., Фалёв Д.И., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Лаборатория экоаналитических исследований,
Центр коллективного пользования научным оборудованием "Арктика",
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск, E-mail: d.ovchinnikov@narfu.ru

Азотсодержащие соединения высокой и средней полярности широко используются в качестве реагентов органического синтеза, в производстве лекарственных препаратов, в качестве компонентов ракетного топлива и т.д. С другой стороны, ввиду высокой токсичности, канцерогенным и тератогенным свойствам, многие соединения данного класса известны как приоритетные загрязнители окружающей среды. Всё это обусловливает актуальность создания и развития высокочувствительных и селективных методов их определения в различных объектах.

Перспективной альтернативой традиционным хроматографическим методам разделения полярных азотсодержащих соединений является сверхкритическая флюидная хроматография в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (СФХ-МС). Данный метод позволяет использовать полярные неподвижные фазы, тем самым осуществлять разделения с ортогональной по отношению к обращенно-фазовой жидкостной хроматографией селективностью. Важным аспектом в оптимизации разделения в СФХ является возможность изменения свойств подвижной фазы в широких пределах путем введения динамических модификаторов.

В данном исследовании с использованием 65 тестовых азотсодержащих соединений разных классов проведена оценка возможности их эффективного удерживания и разделения на различных неподвижных фазах (немодифицированный силикагель, нитрильная, этилпиридиновая, пентафторфенильная, аминная, цвиттерионная сульфобетаиновая,) в присутствии динамических модификаторов подвижной фазы (муравьиная кислота, формиат аммония и вода).

Установлено, что использование кислотного динамического модификатора нежелательно. Для неполярных соединений с малой способностью к удерживанию данная добавка не оказывает эффект, а в случае соединений с высокой склонностью к удерживанию, приводит к увеличению времен элюирования.

Введение воды приводит к разнонаправленным труднопредсказуемым эффектам в зависимости от типа аналита и неподвижной фазы, что может затруднять ее использование. В целом, наблюдаемые эффекты на удерживание, равно как и на форму хроматографических пиков, незначительны.

Наиболее перспективным представляется использование солевых модификаторов, что показано на примере формиата аммония. Наибольший эффект данный модификатор оказывает в случае полярных азотсодержащих соединений с избыточным удерживанием, в частности, для соединений с аминогруппами или производных имидазола.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00416).

Сессия: 29-Ст/15 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 343 / Стендовый

Ионизация компонентов подвижной фазы в условиях СФХ-МС в отрицательном режиме ХИАД

Овчинников Д.В., Вахрамеев С.А., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Лаборатория экоаналитических исследований,
Центр коллективного пользования научным оборудованием "Арктика",
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск, E-mail: d.ovchinnikov@narfu.ru

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) является перспективной альтернативой традиционным хроматографическим методам и обладает рядом преимуществ перед ними в селективности, эффективности, скорости разделения и экологичности. Ее сочетание с масс-спектрометрическим детектированием с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД) является одним из центральных направлений развития метода и требует понимания специфики ХИАД при использовании подвижных фаз на основе диоксида углерода.

В настоящем исследовании с применением масс-спектрометрии высокого разрешения изучен компонентный состав отрицательно заряженных ионов, образующихся в условиях ХИАД для систем диоксид углерода – органический модификатор (метанол, изопропанол, ацетонитрил), влияние на него состава подвижной фазы и параметров ионного источника (напряжение на игле коронного разряда, температура).

Не являясь инертным соединением, диоксид углерода принимает участие в образовании ионов угольных кислот (гидрокарбонат, карбонат-ион-радикал, перкарбонат), доминирующих в масс-спектрах при малом содержании органических сорастворителей. Использование спиртов в качестве модификаторов подвижной фазы приводит к образованию соответствующих анионов алкилугольной кислоты, содержание которых в газовой фазе достигает максимума при соотношении диоксид углерода/спирт, близком к 1:1. Использование смесей диоксида углерода с ацетонитрилом приводит к образованию в условиях ХИАД (–) депротонированного аддукта (1:1) данных соединений, а также продуктов трансформации органического модификатора – циановой (изоциановой) кислоты и малононитрила, концентрация которых максимальна в области составов в качестве подвижной фазы, наиболее важных для сверхкритической флюидной хроматографии (до 30% модификатора). Состав системы диоксид-углерода – органический сорастворитель оказывает значительное влияние на температурные зависимости концентраций частиц, образующихся в ионном источнике ХИАД.

Учитывая высокие интенсивности сигналов ионов, образующихся с участием диоксида углерода, а также их относительно высокое сродство к протону, специфику состава плазмы коронного разряда необходимо учитывать при изучении процессов ионизации аналитов различных классов, разработке и оптимизации аналитических методик с применением сверхкритической флюидной хроматографии – масс-спектрометрии.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-73-00289.

Сессия: 29-Ст/17 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

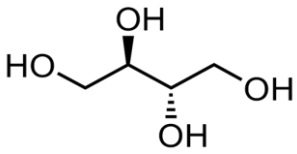
Рег. № 305 / Стендовый

Определение состава подсластителей методом гидрофильной хроматографии на комплексообразующем сорбенте

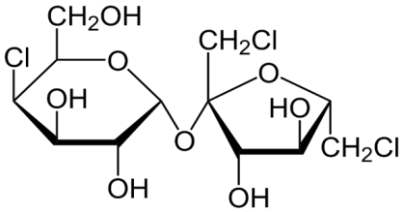
Лаптев А.Ю., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: andrey.u.l@mail.ru

В настоящее время в пищевых добавках в качестве заменителей сахара используются различные высокоинтенсивные подсластители, такие как ацесульфам К, адвантам, аспартам, цикламат, неогесперидин дигидрохалкон, неотам, сахарин, стевиоловые гликозиды, сукралоза и тауматин, а также низкокалорийные подсластители такие, как полиолы или сахарные спирты: эритрит, мальтит, изомальтит, лактит, маннит, сорбит, ксилит. Одним из самых популярных многоатомных спиртов, используемых в качестве заменителя сахара, является эритрит. На практике используются комбинации различных подсластителей. Так, в пищевые добавки, содержащие высокоинтенсивные подсластители, добавляют наполнители и дополнительные подсластители, чтобы довести продукт до соответствующего объёма и текстуры эквивалентного количества сахара. Однако повышенное содержание некоторых подсластителей может отрицательно влиять на организм человека. Соответственно, в настоящее время актуален контроль состава комбинированных подсластителей. В данной работе в качестве объекта исследования была выбрана смесь на основе гликозидов стевии, эритрита и сукралозы.



Эритрит



Сукралоза

Целью нашей работы было изучение возможности разделения и определения сукралозы и эритрита в комбинированных подсластителях методом гидрофильной хроматографии с использованием комплексообразующего сорбента на основе силикагеля с привитыми группами 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты (ГИДК), насыщенной ионами лантана и рефрактометрическим детектированием.

Показано, что оптимальные условия разделения и определения эритрита и сукралозы - подвижная фаза состава 95:5 об.% ацетонитрил-вода. Количественное определение подсластителей проводили с помощью способа стандартных добавок для сукралозы и с помощью способа внешнего стандарта для эритрита. Рассчитаны хроматографические параметры системы и пределы обнаружения эритрита и сукралозы. Пределы обнаружения сукралозы и эритрита составили 11 мкг/мл и 48 мкг/мл соответственно. Используя различия в растворимости эритрита и сукралозы в ацетонитриле возможно концентрирование сукралозы и определение ее низких содержаний в комбинированных подсластителях на основе эритрита.

Сессия: 29-Ст/18 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 345 / Стендовый

Применение цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии

Лузанова В.Д., Бандорин И.С., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, viktorialuzanova.1998@gmail.com

В настоящее время активно изучается применение ультрамикропористых сорбентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Диаметр однородных по размеру пор этого класса сорбентов примерно в два раза больше размера молекул большинства низкомолекулярных соединений, что обусловливает их ярко выраженные адсорбционные и молекулярно-ситовые свойства, что позволяет с исключительно высокой селективностью выделять низкомолекулярные компоненты из сложных по составу смесей и разделять близкие по строению низкомолекулярные соединения. Однако, большинство известных ультрамикропористых сорбентов, таких как металлоорганические каркасы и координационные полимеры, имеют недостаточную механическую прочность и гидролитическую устойчивость, что ограничивает их использование в ВЭЖХ. Цеолиты лишены таких недостатков. Тем не менее, применение цеолитов в качестве сорбентов в ВЭЖХ рассмотрено лишь в единичных работах, поэтому представляло интерес изучить их хроматографические свойства ситематически.

В работе использовали колонки из нержавеющей стали размером 100×4,6 мм и 50×4,6 мм, заполненные цеолитом 13Х (фожазит) со средним размером частиц 5 мкм. В качестве наполнителя колонок использовали образец Ц-202-98 13Х (ВНИИНП, Москва). Данный сорбент был охарактеризован с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота (BET), рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Цеолит имеет микропористую структуру с преобладанием пор с диаметром 0,7 нм и небольшим количеством пор с размерами 1,3; 1,6 и 1,9 нм, удельная поверхность составляет 618 $м^2/г$. Методом рентгеновской дифракции подтверждено, что данный сорбент имеет структуру фожазита (FAU).

В условиях нормально-фазовой ВЭЖХ изучено удерживание ряда модельных соединений с использованием метанола и ацетонитрила в качестве элюентов. Детектирование проводили рефрактометрически и спектрофотометрически. Был изучен молекулярно-ситовой эффект для цеолита с использованием в качестве сорбатов соединений с различными значениями кинетических диаметров. Также получены зависимости удерживания низкомолекулярных соединений с кинетическими диаметрами в диапазоне от 0,23 до 0,70 нм от их полярности. Найдено, что в элюенте метаноле удерживаются только соединения с полярностью (P') выше, чем у элюента. Однако при использовании в качестве подвижной фазы ацетонитрила удерживание наблюдали для соединений, имеющих полярность ниже, чем у элюента. При этом в любом элюенте наиболее сильно удерживалась вода.

В оптимальных условиях показана возможность прямого определения содержания примесей воды в различных органических соединениях с использованием рефрактометрического и спектрофотометрического детекторов. Определено содержание микропримесей воды в ряде органических веществ, например, в 1,4-диоксане содержится 1,1 масс. % воды, а в резорцине 0,8 масс. %. Правильность полученных результатов подтверждали методом титрования по Карлу Фишеру.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00584а).

Сессия: 29-Ст/19 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 339 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение карбамазепина и окскарбазепина методом ОФ ВЭЖХ-УФ

Попов А.С., Струнин Д.Д., Левкина В.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, aspopov.anchem.msu@mail.ru

Карбамазепин – эффективное средство для контроля эпилептических припадков, широко использующееся при лечении эпилепсии и невралгии тройничного нерва. Противоэпилептический эффект у данного препарата сочетается с благоприятным психотропным эффектом – улучшается настроение, повышается общительность, облегчается социальная и профессиональная реабилитация пациентов. Окскарбазепин структурно отличается от карбамазепина наличием дополнительного атома кислорода у бензилкарбоксамидной группы. Данное отличие уменьшает воздействие метаболитов препарата на печень, а также предотвращает тяжёлые формы анемии, иногда связанные с приёмом карбамазепина. Контроль содержания подобных лекарственных веществ и в образцах биоматериала для диагностических целей, и в готовых лекарственных формах является необходимой и востребованной аналитической задачей.

Однако в литературе и в открытых источниках встречается информация об условиях определения карбамазепина и окскарбазепина только в присутствии их метаболитов в биологических объектах (кровь, плазма, печень и т.д.), в связи с чем целью данной работы являлась разработка простого и экспрессного способа определения только карбамазепина и окскарбазепина при их совместном присутствии. Подобное решение сможет упростить процедуры исследования фармакокинетики и фармакодинамики, а так же контроль качества фармацевтической продукции, содержащей в качестве основного компонента данные соединения.

В ходе работы проведено варьирование условий определения карбамазепина и окскарбазепина методом ОФ ВЭЖХ с использованием колонки Spherisorb ODS (5,0 мкм, 4.6 мм × 250 мм, Phenomenex, США). Установлено, что использование в качестве подвижной фазы смеси вода – ацетонитрил (50:50 об. %) при УФ-детектировании (λ=280 нм для карбамазепина и λ=254 нм для окскарбазепина) позволяет достичь следующих пределов обнаружения: 0.5 нг/мл и 0.1 мкг/мл для карбамазепина и окскарбазепина соответственно. Оценку применимости предложенного способа к анализу реальных объектов проводили на примере определения карбамазепина и окскарбазепина в свиной печени с искусственно введенными целевыми веществами.

Сессия: 29-Ст/20 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 128 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Хемометрический подход в определении механизмов удерживания лекарственных средств с действием на центральную нервную систему в условиях сверхкритической флюидной и гидрофильной хроматографии

Обрадович Д.[1], Комста Л.[2], Ставрианиди А.Н.[3,4], Покровкий О.И.[5], Шпигун О.А.[3], Вуйич З.[1]

[1]Кафедра фармацевтической химии, Фармацевтический факультет, Белградский университет, Войводе Степе 450, 11000 Белград, Сербия
[2]Кафедра медицинской химии, Фармацевтический факультет Люблинского медицинского университета, Jaczwsjiego 4 20-090 Люблин, Польша
[3]Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1/3, ГСП-1, 119991 Москва, Россия, stavrianidi.andrey@gmail.com
[4]Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина РАН, Ленинский проспект, д. 31, ГСП-1, 119071 Москва, Россия
[5]Институт общей и неорганической химии имени Курнакова РАН, Ленинский проспект, д. 31, ГСП-1, 119071 Москва, Россия

Лиганды серотониновых и имидазолиновых рецепторов представляют собой структурно гетерогенные соединения, которые по вторичным или основным механизмам достигают влияния на центральную нервную систему. В связи с их выдающимися терапевтическими свойствами, а также для достижения большей селективности, при разработке новых лекарственых препаратов проводят структурные модификации существующих лигандов и синтез родственных аналогов. В этом процессе необходимо иметь соответствующий хроматографический метод как для аналитического контроля, так и для биофармацевтических испытаний *in vitro*. Механизм удерживания 26 выбранных имидазолиновых и серотониновых лигандов был исследован в условиях хроматографии гидрофильных взаимодействий (HILIC) и сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) на *mixed-mode* диольной и диольной неподвижной фазе. В качестве модификатора подвижной фазы был использован метанольный раствор формиата аммония с добавлением 0,1% уксусной кислоты. Эксперименты по установлению сходств и различий в механизмах удерживания были проведены на основе плана центрального композитного дизайна, изменением температуры (20-30 ℃), концентрации формиата аммония (15-25 мМ) и содержания метанола (20-30%, об./об.). Различные хемометрические подходы (множественная линейная регрессия, анализ основных компонентов, параллельный факторный анализ) были использовани для изучения удерживания, а также для выбора наиболее важных молекулярных механизмов, оказывающих существенное влияние на удерживание исследуемых лигандов. Полученные результаты ясно показали ортогональность между СФХ и HILIC. Было замечено, что тип неподвижной фазы в колонке влияет на удерживание испытуемых соединений в зависимости от используемого хроматографического режима: различия в порядке элюирования между *mixed-mode* и диольной фазе наблюдаются в HILIC, но не в режиме СФХ. Также, в СФХ достигается лучшее разделение зипрасидона и его примесей по сравнению с HILIC. Полученные результаты позволяют в дальнейшем успешно оптимизировать фармацевтические исследования в зависимости от типа колонки, структурных характеристик тестируемых соединений и типа хроматографического режима.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Сессия: 29-Ст/21 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 341 / Стендовый

Повышение гидрофильности полимерной матрицы и ковалентно привитого функционального слоя анионообменников

Ужель А.С., Попкова Е.К., Горбовская А.В., Шпигун О.А.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, e-mail: anna_uzhel@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития метода ионной хроматографии является разработка новых неподвижных фаз. В настоящее время активно развивается направление по получению ковалентно привитых анионообменников на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ). Однако высокая гидрофобность поверхности матрицы приводит к длительному удерживанию, низкой эффективности и симметрии пиков поляризуемых анионов (нитрат, иодид, роданид, перхлорат и др.) Таким образом, поиск новых вариантов повышения гидрофильности самой матрицы и функционального слоя, закрепленного не ее поверхности, является актуальной задачей. Перспективным путем функционализации матрицы является эпоксидирование остаточных двойных связей ПС-ДВБ, так как это метод позволяет одновременно модифицировать матрицу для дальнейшего введения функциональных групп и гидрофилизовать ее поверхность. С точки зрения повышения гидрофильности функционального слоя интересным представляется закрепление полиэтиленимина (ПЭИ) с его последующей кватернизацией глицидолом, способным к полимеризации в щелочной среде с образованием разветвленных гидрофильных цепей.

В данной работе получен ряд сорбентов на основе полимерной матрицы с ковалентно привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом. Впервые предложен способ функционализации ПС-ДВБ для получения анионообменников за счет окисления двойных связей на его поверхности с целью повышения степени гидрофилизации матрицы. Выявлены пути повышения гидрофильности, эффективности и емкости сорбентов за счет увеличения количества глицидола в 3 раза по сравнению с исходной методикой, продолжительности синтеза до 10 часов, температуры реакционной среды до 80°С. Предложен способ повышения гидрофильности ионообменного слоя за счет полимеризации глицидола в щелочной среде. Показано, что оптимальным подходом является двухкратное добавление глицидола до и после добавления щелочи, так как в этом случае первая добавка глицидола расходуется на кватернизацию ПЭИ, а вторая — на полимеризацию в ионнобменных центрах.

На полученных сорбентах исследовано удерживание стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов, оксоанионов, анионов органических, алкилфосфоновых и галогенуксусных кислот в режиме ионной хроматографии с подавлением. Продемонстрировано снижение удерживания оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов вплоть до изменения порядка элюирования для сорбентов на основе эпоксидированной матрицы. Установлено, что повышение количества глицидола и замена способа функционализации на эпоксидирование позволяет снизить удерживание органических кислот вплоть до изменения порядка элюирования. Наиболее гидрофильный анионообменник среди полученных позволял элюировать иодид за 5 минут с высокой эффективностью (до 14000 тт/м), роданид и перхлорат — за 10,5 минут, а также оказался способен к разделению смесей алкилфосфоновых или галогенуксусных кислот в присутствии неорганических анионов. Осуществлено определения иодида в препарате «иодид калия» на сорбенте с эпоксидированной матрицей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 20-13-00140.

Сессия: 29-Ст/22 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 411 / Стендовый

Пассивная сорбция альфа-бисаболола из эфирного масла виролы с помощью полимера Tenax-TA и его количественное определение методом ТД/ГХ/МС

Маркова Е.С., Васильев А.А., Фурман А.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Попик М.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, kate.s.markova@yandex.ru

Эфирные масла − жидкие многокомпонентные смеси различных органических соединений (в основном терпенов и терпеноидов), обладающие характерным запахом. Ценность масла обусловлена содержанием его главного компонента. Эфирное масло виролы получают из древесины кандеи методом паровой дистилляции. Оно обладает выраженным антимикробными и противовоспалительными свойствами, а также способствует транспорту других веществ во внутренние слои кожи. В его составе содержится до 95% альфа-бисаболола. Высокая стоимость эфирных масел, трудоемкость производства и широкое использование приводят к тому, что в продаже наряду с качественной продукцией часто встречается фальсифицированная. Использование подделок опасно для человека, в связи с чем установление подлинности эфирных масел имеет большое значение. Одним из наиболее распространенных способов фальсификации является разбавление или добавление очищенных фракций керосина к эфирным маслам, что существенно понижает содержание основного компонента. Для контроля качества эфирномасличной продукции используют хроматографические методы, а также их комбинацию с масс-спектрометрией. Процентные соотношения основных компонентов относительно друг друга устанавливают методом нормализации. При проведении анализа эфирное масло вводят в хроматограф в виде небольшой пробы без предварительной пробоподготовки. Однако такой вариант может вызвать перегруз колонки. Согласно литературным данным, для концентрирования ЛОС из эфирного масла виролы рекомендуется применение полимерного сорбента Tenax-TA. Таким образом целью данной работы является качественное и количественное определение альфа-бисаболола в эфирном масле виролы с помощью его сорбции на поверхности поли-2,6-дифенил-п-фениленоксида и последующем анализе методом газовой хроматографии с термодесорбцией.

В работе определен качественный состав эфирного масла виролы. Помимо основного компонента – альфа-бисаболола (t_R = 15,6 мин) – эфирное масло содержит альфа-бисаболол оксид В (также заявленный производителем), а также различные кетоны, терпены, циклодиины, сесквитерпеновые спирты и гетероциклические соединения. Установлены оптимальные условия температуры и времени десобции эфирного масла для достижения наибольшей чувствительности при определении основного компонента. Самую большую площадь пик бисаболола имеет при следующем температурном профиле термодесорбера: начальная температура 50 ºС, нагрев со скоростью 120 ºС/мин до 250 ºС (общая длительность программы – 1,86 мин). Количественно определено содержание альфа-бисаболола в эфирном масле виролы методом нормализации (ω = 42,4%). Такое низкое значение относительно заявленного производителем (95%) не означает плохое качество масла. Необходима дальнейшая доработка предложенного способа анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90073.

Сессия: 29-Ст/23 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 412 / Стендовый

Сравнение компонентного состава и изучение процессов генерации синтетических нефтей методом газовой хромато-масс-спектрометрии на примере баженовской свиты

Левкина В.В., Зенькова А.Д., Иванова М.А., Попов А.С., Пирогов А.В., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, jugora@mail.ru

Дефицит традиционных запасов углеводородов (УВ) и постепенное увеличение спроса человечества на энергию спровоцировали интерес мировых ученых к синтетическим нефтям. Одним из перспективных методов получения синтетических нефтей является акватермолиз — термическое воздействие на природную горную породу с добавлением воды при определенном давлении. При этом, процесс генерации синтетических нефтей и изменение состава образующейся в процессе акватермолиза смеси с течением времени является до сих пор малоизученным. Целью работы является сравнение компонентного состава получаемой синтетической нефти и экстрактов, полученных из пород баженовской свиты, а также изучение компонентного состава синтетической нефти в зависимости от времени проведения акватермолиза.

В результате работы показана возможность моделирования процесса генерации углеводородов и формирования нового продукта (синтетической нефти) с помощью акватермолиза пород баженовской свиты с заданными параметрами — температуре 350 ºС и давлении ~100 атм. Продемонстрирована невозможность оценки воспроизводимости экспериментов по акватермическому воздействию на породы баженовской свиты, полученные из одного месторождения, методами математической статистики, доверительный интервал в некоторых случаях в несколько раз превышает среднее значение.

По результатам хроматографического анализа проведено сравнение распределения алканов в синтетических нефтях, гексановом и хлороформном экстрактах. В образцах синтетической нефти и хлороформного экстракта максимум распределения приходится на эйкозан (С20) и сохраняется во всех образцах независимо от длительности акватермолиза. Показаны сходства и различия в распределении биомаркерных соотношений УВ для синтетической нефти, гексанового и хлороформного экстрактов. Выявлено 4 потенциальных маркера синтетической нефти с помощью метода частичных наименьших квадратов: для насыщенной фракции — флюоксиместерон, для ароматической фракции — каприновая кислота, лауриновая кислота, *α*-фенил-бензолметанимин.

Сессия: 29-Ст/24 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 369 / Стендовый

Концентрирование аналитов дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией и экстракционным вымораживанием при ВЭЖХ-ФЛД определении ПАУ в водах

Арутюнян Ж.В., Довгая П.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Бехтерев В.Н., Темердашев З.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
e–mail: cheta97@yandex.ru

При извлечении полиароматических углеводородов (ПАУ) по технике дисперсионной жидкость–жидкостной микроэкстракции из загрязненных природных вод важным этапом становится предварительная очистка получаемых экстрактов от мажорных компонентов. При этом предлагаемый способ очистки должен гарантировать минимальные потери определяемых компонентов. В этом плане интересно рассмотрение сочетания дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с экстракционным вымораживанием под действием центробежных сил в качестве техники пробоподготовки и очистки аналитов.

Полученные нами результаты исследований позволили разработать оригинальный способ ВЭЖХ-ФЛД определения ПАУ в природных водах сочетанием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с бинарным диспергирующим растворителем с экстракционным вымораживанием под действием центробежных сил. Способ включает двухэтапную схему пробоподготовки образцов вод с последующим ВЭЖХ-ФЛД-определением ПАУ. На первом этапе к образцу добавляют ацетонитрил, и проводят экстракционное вымораживание под действием центробежных сил, преимущественно направленное на очистку от мажорных примесных компонентов и, в определенной степени, концентрирование аналитов. Полученный ацетонитрильный экстракт можно сразу анализировать методом ВЭЖХ, но при следовом содержании аналитов необходимо проводить процедуру концентрирования. Для этого полученный экстракт вносят в пробирку с дистиллированной водой, добавляют экстрагирующую смесь с бинарным диспергирующим агентом, проводят ультразвуковую обработку. Последующее отделение хлороформного экстракта проводят центрифугированием в подобранных условиях. Степени извлечения по определяемым компонентам варьировали от 91 до 98%. Предложенная схема анализа позволяет проводить ВЭЖХ-ФЛД-определение ПАУ в водах на уровне 0.1 – 0.2 нг/л.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-43-230003 р_а) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Сессия: 29-Ст/25 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 384 / Стендовый

Газохроматомасс-спектрометрическое определение фенольных соединений в водных экстрактах лекарственного растительного сырья с предварительной дериватизацией аналитов

Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Чубукина Т.К.

Кубанский государственный университет, Краснодар,
elenashilko94@gmail.com

Для определения фенольных соединений (ФС) в экстрактах лекарственного растительного сырья (ЛРС) чаще всего используют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с различными вариантами детектирования, реже, газовую хроматомасс-спектрометрию (ГХ-МС). С другой стороны, ВЭЖХ не всегда достоверно позволяет проводить идентификацию и определение компонентов. ГХ-МС позволяет, во многом, решать такого рода задачи, появляется возможность расширить спектр идентифицируемых и определяемых компонентов не только благодаря стандартным образцам, но и возможностью применения библиотек масс-спектров в сочетании с параметрами удерживания. Ряд ФС, входящих в состав экстрактов лекарственного растительного сырья являются нелетучими, а фенольные кислоты, в частности, деградируют при температурах выше 200°С, в связи с чем для их определения требуется предварительная дериватизация, усложняющая подготовку проб к анализу. Поскольку ФС являются полярными соединениями, их ГХ-МС определение возможно после экстракции с дериватизацией ацилирующими, алкилирующими или силилирующими агентами. В этой связи перспективной представляется разработка способов подготовки проб, сочетающих дериватизацию ФС и твердофазную экстракцию данных соединений.

Для оптимизации условий ГХ-МС определения ФС использовали водный экстракт зверобоя продырявленного, полученный микроволновой экстракцией, сорбент Strata C18-E и N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид (БСТФА). Разделение полученных дериватов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм, 0.33 мкм) (Agilent Technologies, США) в режиме программируемого нагрева колонки.

Влияние температуры на дериватизацию ФС изучали в диапазоне 40-70°С. Установили, что для разных классов ФС оптимальная температура дериватизации различна. Для подавляющего числа триметилсилильных (ТМС) производных ФС, в том числе кумароилхинных и кофеилхинных кислот оптимальными условиями проведения дериватизации оказался диапазон температур от 50 до 60°С. Оптимальное время инкубации сорбента Strata C18-E устанавливали в диапазоне от 5 до 40 минут. Выявлено, что концентрации ТМС производных индивидуальных соединений в зависимости от времени инкубации сорбента различны, но для качественной оценки компонентного состава водных экстрактов зверобоя достаточно инкубирования сорбента в течение 15 минут. В оптимальных условиях установленного подхода, в водных экстрактах зверобоя идентифицировано 30 соединений, включая производные кумароилхинных, кофеилхинных и жирных кислот, флавоноидов, моносахаридов и др.

Сочетающий в себе твердофазную экстракцию аналитов и их аналитическую дериватизацию способ может быть в перспективе применен не только в отношении лекарственного растительного сырья зверобоя, но и иных семейств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90045) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Сессия: 29-Ст/26 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 385 / Стендовый

Газохроматомасс-спектрометрический анализ экстрактов растений рода *Mentha* L. для оценки их компонентного различия

Назарова Д.В., Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар,
e-mail: nazarovadv1999@gmail.com

Систематика растений рода *Mentha* L. до сих пор является спорной, что связано с частой межвидовой гибридизацией, полиморфизмом морфологии и состава эфирного масла в различных условиях произрастания растений. В фармацевтической и пищевой промышленности распространено применение только одного вида мяты – мяты перечной. Тем не менее, разнообразный набор биологически активных веществ в составе того или иного вида мяты характеризует целесообразность его применения, что обуславливает важность и необходимость определения их видового различия. Биологическая активность мяты обусловлена наличием в её составе фенольных кислот, флавоноидов и терпеноидов [эфирно-масличных компонентов (ЭМК)], являющихся одними из основных компонентов эфирного масла мяты.

В качестве объектов исследования выбрали образцы растений рода *Mentha* L.: мяту длиннолистную (*M. longifolia* L.) - собрана на территории биологической станций "Камышанова поляна" им. В. Я. Нагалевского (Краснодарский край, Апшеронский район); мяту перечную (*M. piperita* L.) - приобретена у компании "Травы Кавказа" (Краснодарский край, г. Горячий Ключ). Растительное сырье перед исследованиями измельчали и просеивали в соответствии с рекомендациями Фармакопеи РФ. Для извлечения ЭМК из мяты использовали гидродистилляцию с приемником Гинзберга и субкритическую экстракцию ацетоном при различной температуре процесса. Анализ извлечений мяты обоих видов проводили методом ГХ-МС. Разделение аналитов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм, 0.33 мкм) (Agilent Technologies, США) в режиме программируемого нагрева колонки. В результате ГХ-МС исследования эфирных масел, полученных гидродистилляцией, в *M. longifolia* L. идентифицировано 25 ЭМК, мажорными среди которых выделили линалоол, камфору, линалилацетат, β-кариофиллен, 1,8-цинеол и 4-карвоментол. Анализ состава эфирного масла *M. piperita* L. позволил определить 31 ЭМК, мажорными из которых установили ментон, пулегон, 4-карвоментол, пиперитон и β-кариофиллен. При сопоставлении результатов установили компонентное различие мяты перечной и мяты длиннолистной. Аналитами, позволяющими различить мяту перечную и мяту длиннолистную по результатам ГХ-МС анализа эфирного масла, полученного гидродистилляцией, были: линалилацетат и дигидрокарвеол ацетат, пулегон, пиперитон, ментилацетат, изоборниловый эфир уксусной кислоты, дигидро-эдулан II, γ-элемен, δ-кадинен и спатуленол.

В качестве альтернативного способа извлечения ЭМК использовали субкритическую экстракцию ацетоном. Оптимальной температурой процесса для *M. longifolia* L. является 120°C, а для *M. piperita* L. - 150°C. Сопоставительный анализ компонентного состава экстрактов *M. longifolia* L., полученных двумя способами показал, что субкритическая экстракция позволяет увеличить выход компонентов и идентифицировать большее количество аналитов (32 ЭМК). Для *M. piperita* L. напротив, в экстракте, полученном субкритическим способом, прослеживалось общее снижение концентрации соединений по сравнению с экстрактами, полученными гидродистилляцией и было определено 28 ЭМК. Отметим, что извлеченные двумя способами экстракции мажорные компоненты из каждого вида мяты, были идентичными.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Сессия: 29-Ст/27 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 445 / Стендовый

Новые цвиттер-ионные сорбенты на основе силикагеля и возможности их использования в гидрофильной и обращенно-фазовой ВЭЖХ

Крыжановская Д.С., Чикурова Н.Ю., Смоленков А.Д., Чернобровкина А.В.

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

Гидрофильная хроматография (ГИХ) – современный высокоэффективный метод, позволяющий проводить определение нейтральных и заряженных полярных соединений. В настоящее время в ГИХ используют гидрофильные сорбенты с различными по природе функциональными группами, получаемыми преимущественно модифицированием силикагеля.

Цвиттер-ионные неподвижные фазы являются почти универсальными, обеспечивая разделение многих аналитов в режиме ГИХ. Ковалентное закрепление цвиттер-ионных слоев на поверхности матриц является оптимальным, поскольку обеспечивает стабильность привитых групп в потоке элюента с высоким содержанием органической фазы, характерным для гидрофильного режима.

В литературе отмечено, что сорбенты с разветвлённой структурой обладают повышенной селективностью и эффективностью. Кроме того, увеличение количества слоев спейсера улучшает экранирование матрицы на основе силикагеля, препятствуя влиянию силанольных групп на удерживание. Наиболее популярный способ получения таких сорбентов заключается в последовательном наращивании функционального слоя. Установление влияния степени разветвленности структуры сорбентов на их хроматографические свойства представляет актуальную задачу и являлось целью данной работы.

В работе синтезированы 4 сорбента на основе 3-аминопропилсиликагеля путем закрепления 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира в качестве спейсера, раскрытием оксиранового кольца с помощью цвиттер-ионного глицина и последующим повторением данных стадий. Оценку и сравнение хроматографических параметров сорбентов осуществляли с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей полярных аналитов: азотистых оснований и нуклеозидов, сахаров, витаминов, аминокислот и органических кислот. Модифицирование и экранирование матрицы на основе силикагеля разветвленными слоями с помощью 1,4-БДДГЭ подтверждали разделением модельной смеси алкилбензолов в обращенно-фазовом режиме.

Результаты теста Танака показали увеличение гидрофильности и снижение анионообменной селективности при введении цвиттер-ионов в структуру функционального слоя. На новых неподвижных фазах выбрали условия разделения модельных смесей 10 азотистых оснований и нуклеозидов за 11 минут, 7 алкилбензолов за 8 минут с эффективностью до 13000 тт/м. Эффективность по сахарам, витаминам, азотистым основаниям и нуклеозидам достигала 10000 тт/м, 33000 тт/м и 25000 тт/м соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Сессия: 29-Ст/28 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 461 / Стендовый

Анализ напитков и БАД методом гидрофильной хроматографии с использованием новых сорбентов, полученных по реакции Уги

Шемякина А.О., *Чикуро*ва Н.Ю., Чернобровкина А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, E-mail: a.o.shemyakina@yandex.ru

Гидрофильная хроматография – альтернативный метод ВЭЖХ, находящий своё применение в определении полярных и заряженных соединений в реальных объектах. Из всех условий хроматографического эксперимента именно природа сорбента оказывает ключевое влияние на удерживание аналитов, эффективность и селективность их разделения. Изменение остальных параметров позволяет подбирать оптимальные условия для разделения тех или иных классов веществ на определенной неподвижной фазе. Разработка подходов получения сорбентов, позволяющих удобных образом настраивать селективность, является перспективным направлением развития гидрофильной хроматографии.

В качестве подхода для создания новых сорбентов с амидными функциональными группами в данной работе выбрали многокомпонентную реакцию Уги с участием коммерчески доступного 3-аминопропилсиликагеля (диаметр частиц 5 мкм). Использование такой реакции позволяет существенно изменять структуру функциональных слоёв неподвижной фазы простой заменой одного или нескольких реагентов в синтезе. Применимость полученных сорбентов была показана на примере анализа БАД и напитков (кофе, вино, тонизирующий напиток, детоксикационный кисель). Правильность предложенных подходов во всех случаях проверили методом «введено-найдено». Найденные количества согласовались с введёнными.

Для разделения 10 углеводов в течение 15 минут были выбраны условия градиентного элюирования благодаря использованию детектора по светорассеянию, при этом удалось добиться разрешения пары мальтоза/лактоза. Предложенный подход применили к анализу растворимого кофе Nescafe Gold Cappuccino (Nestle UK Ltd) и красного сухого вина Gran Marques Reserva («Reserva de la Tierra, SL» C/Noves Technologies, Испания). Были выбраны условия разделения 6 водорастворимых витаминов и кофеина в течение 10 минут. Провели их определение в витаминно-минеральном комплексе «Компливит» (ОАО «Фармстандарт-УфаВИТА», Россия) и ягодном детоксикационном киселе «Леовит | DETOX» (ООО «ЛЕОВИТ нутрио», Россия).

Для одновременного определения и разделения веществ разных классов, являющегося сложной аналитической задачей, следует выбирать условия пробоподготовки, разделения и детектирования. В работе проводили определение аминокислот и водорастворимых витаминов в тонизирующем газированном напитке «BCAA ENERGY 2:1:1» (“VP Laboratory LTD”, Великобритания). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и фосфатного буферного раствора с pH 6,5 в режиме градиентного элюирования, что обеспечило экспрессность определения и разрешение основных компонентов пробы: кофеина, аскорбиновой кислоты, лейцина, изолейцина, валина и карнитина. Время разделения составило менее 11 минут. Одновременное детектирование при 210 и 270 нм благодаря использованию детектора на диодной матрице позволило повысить селективность и чувствительность определения аскорбиновой кислоты в 30 раз.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Сессия: 29-Ст/29 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 486 / Стендовый

Влияние структуры карбонильного и кислотного компонента на свойства гидрофильных сорбентов, модифицированных по реакции Уги

Беляева А.А., Чикурова Н.Ю., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, E-mail: alinabelyayeva@mail.ru

Одним из появившихся относительно недавно, но крайне перспективным хроматографическим методом является гидрофильная хроматография (ГИХ). Так как селективность и эффективность в ГИХ определяется в основном структурой неподвижной фазы, основной способ развития данного метода заключается в синтезе новых сорбентов с последующим изучением их свойств. Четырехкомпонентная реакция Уги, характеризующаяся высоким выходом и хорошей воспроизводимостью, была выбрана для синтеза сорбентов. Одной из ключевых стадий реакции является образование основания Шиффа при взаимодействии аминогрупп с карбонильным соединением. Разнообразие карбонильных соединений может привести к созданию сорбентов с повышенной селективностью и эффективностью. Более того, возможность использования в реакции Уги также полимерных соединений является интересным направлением для исследования, так как открывает перспективу создания новых потенциальных сорбентов для ГИХ с улучшенными свойствами. Поверхностный полимерный функциональный слой может позволить эффективно экранировать матрицу сорбента и таким образом снизить ее негативное влияние на удерживание аналитов.

В работе для получения новых гидрофильных сорбентов применяли реакцию Уги с использованием гликолевой кислоты, 2-морфолиноэтилизоцианида и различных карбонильных соединений. В качества амина при этом выступала матрица – аминопропилсиликагель (диаметр частиц 5 мкм). Для увеличения гидрофильности неподвижных фаз выбрали карбонильные соединения с низкими коэффициентами липофильности, такие как ацетон (logP = -0,24), 2-ацетилфуран (logP = 0,80), 2-ацетилпиррол (logP = 0,56) и ацетальдегид (logP = -0,17). Использование 2-ацетилпиррола для синтеза сорбента привело к увеличению гидрофильности его функционального слоя согласно фактору удерживанию уридина в тесте Танака (kU = 3,82) по сравнению с использованием других карбонильных соединений. Это позволило улучшить хроматографические характеристики: эффективность при разделении смеси 11 азотистых оснований и нуклеозидов увеличилась в среднем в 1,5 раза по сравнению с другими неподвижными фазами. На всех полученных сорбентах возможно разделить смесь 9 сахаров за 25 минут с эффективностью до 25000 тт/м.

В работе также синтезированы сорбенты с использованием полимерных кислот в реакции Уги. Сравнение характеристик сорбентов с помощью теста Танака показало, что увеличение количества кислоты привело к снижению анионообменной селективности при сохранении гидрофильности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Сессия: 29-Ст/30 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 524 / Стендовый

Анионообменники на основе модифицированного диоксида титана

Лошин А.А., Шпигун О.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, zeloyha@mail.ru

Наиболее часто используемой матрицей для синтеза многофункциональных сорбентов для ВЭЖХ является силикагель. Однако у силикагеля существует значительный недостаток, - химическая деструкция при очень высоких и низких pH, а также при повышенных температурах эксплуатации. Неорганические оксиды более стабильны и обладают высокой механической прочностью при высокой эффективности разделения аналитов. В то же время неорганические оксиды имеют гораздо более развитую поверхность, чем у силикагеля, что значительно осложняет процесс ее функционализации. Так, наличие центров Льюисовской кислотности на поверхности диоксида титана способствует лигандообменным взаимодействиям с основаниями Льюиса. В то же время модифицирование поверхности не позволяет блокировать льюисовские центры полностью. Именно поэтому модифицированные сорбенты на основе диоксида титана могут быть использованы как многофункциональные неподвижные фазы. В литературе описаны примеры использование модифицированных частиц диоксида титана в режимах нормально-фазовой, обращено-фазовой, гидрофильной ВЭЖХ. Наименьшее внимание уделено использованию в ионной хроматографии, что вероятно обусловлено значительной зависимостью заряда поверхности неорганической матрицы от pH подвижной фазы.

Существуют два похода к модифицированию поверхности диоксида титана - ковалентное закрепление функциональных групп и адсорбция полимерного покрытия. Из-за низкой гидролитической устойчивости связи Si-O-Ti наиболее перспективным представляется адсорбция полимерных молекул, инкапсулирующая активную поверхность диоксида титана. Кроме того, полимерное покрытие может быть дополнительно стабилизировано, а также служить носителем для создания дополнительных анионообменных групп. Необходимость повышения анионообменной емкости функционального слоя обусловлена ростом отрицательного заряда поверхности диоксида титана при использовании подвижных фаз с pH выше изоэлектрической точки.

Данная работа посвящена новым анионообменникам на основе диоксида титана, полученных адсорбцией разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ), с последующей фиксирующей сшивкой 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) и кватернизацией ненасыщенных атомов азота различными агентами (метилиодидом, триметиламином). В качестве матриц был изучен диоксид титана в модификациях рутил и анатаз. Из-за доступности рутила на нем проводили предварительные эксперименты по модифицированию, но поскольку в нем присутствуют частицы мелких фракция (меньше 5 мкм) полученные сорбенты характеризовались низкой проницаемостью и сильным размывание зон аналитов. В работе продемонстрировано, что модификация матрицы анионообменника оказывает значительное влияние на порядок удерживания исследованных аналитов, эффективность, селективность и разделяющую способность анионообменника. Сорбенты на основе рутила отличаются склонностью к значительному взаимодействию с хелатообразующими анионными остатками органических кислот (молочной, гликолевой).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909.

Пористослойные колонки с неполярной фазой поли(1-триметилсилил-1-пропином) для определения компонентного состава каталитических реакций, природного газа и продуктов его переработки

Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В.
ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН»
Новосибирск, E-mail: yakovl@catalysis.ru

В последние годы в качестве хроматографической материала применяется пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП). Высокая селективность разделения соединений органической и неорганической природы на хроматографических колонках, приготовленных на основе ПТМСП, позволяет решать разные аналитические задачи.

Определение углеводородов, метанола, сернистых соединений в газах природных, нефтяных попутных, сырой нефти и продуктов их переработки имеет важное экономическое значения для газо- и нефтеперерабатывающей промышленности.

Использование капиллярныой пористослойной колонки размером 30м × 32 х 1.55 мкм ПТМСП (ПТМСП032) позволяет селективно отделять макрозону *n*-бутана с содержанием более 90% от сопутствующих примесей и разрешающая способность для пиков углеводородов C_1 – C_2, а также структурных изомеров *o*-, *m*-, *p*- ксилолов существенно выше, чем для коммерческой колонки Rt-Q-BOND. На колонке ПТМСП032 асимметричный пик метанола элюируется до базовой линии и на его затянутом заднем фронте находятся хорошо разрешенные пики пропилена и пропана. Форма данных пиков близка к гауссовой. Большое количество метанола в анализируемой пробе не мешает определению пропилена и пропана, рис. 1.

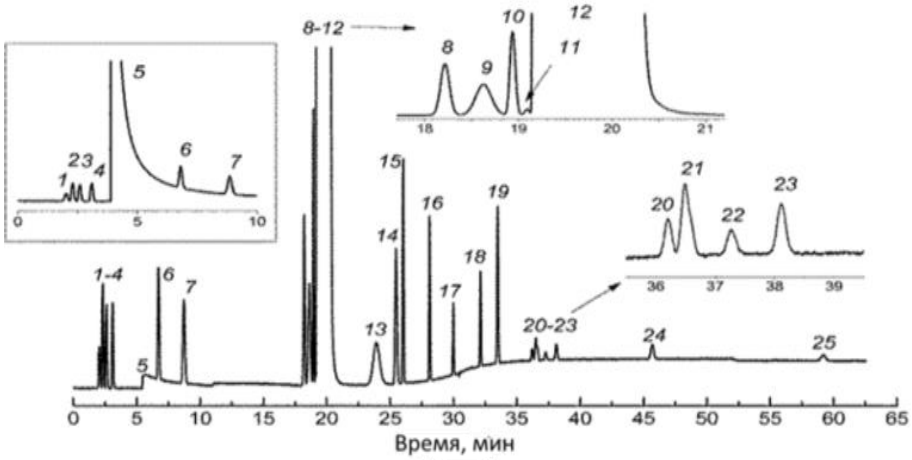


Рис. 1. Хроматограмма смеси компонентов на колонке ПТМСП032. *1* - метан, *2* - ацетилен, *3* - этилен, *4* - этан, *5* - метанол, *6* - пропилен, *7* - пропан, *8* - *1*-бутан, *9* - *i* - бутан, *10* - *транс-2*-бутене, *11* - *цис-2*-бутене, *12* - *n*-бутан, *13* - *нео*-пентан, *14* - *i* - пентан, *15* - *n* – пентан, *16* - *n* – гексан, *17*- бензол, *18* - *n* - гептан, *19* - толуол, *20* *p*-ксилол, *21* *m* – ксилол, *22* - о – ксилол, *23* - *n* – октан, *24* - *n* – нонан, *25* - *n* – декан

Высокая селективность и загрузочная емкость колонки ПТМСП032 позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки анализировать примеси углеводородов и метанола.

Эта работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного заказа для Института катализа имени Борескова (проекты АААА-А21-121011390007-7, АААА-А21-121011390053-4).

Сессия: 29-Ст/32 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 85 / Стендовый

Авторские хроматографические методики измерения ХОС в химреагентах и нефти

Занозина И.И.[1], Занозин И.Ю.[1], Спиридонова И.В.[1], Табачная Д.Г.[1], Карпухин А.К.[1], Пахомов А.Л.[2]

[1]АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, zanozinaii@sni.rosneft.ru
[2]ООО «ХРОМОС Инжиниринг», г. Дзержинск

К проблеме оперативного аналитического контроля нефтесодержащих продуктов на наличие хлорорганических соединений за последние два десятилетия в России обращались неоднократно. Например, в начале 2000-х при повсеместной коррозии технологического оборудования установок каталитического риформинга, в апреле 2019 - при «заражение» нефти, транспортируемой по трубопроводу.

Если в первую волну на отечественном рынке лабораторных услуг ни одна испытательная лаборатория не владела стандартизованной процедурой определения ХОС в нефти (хотя реально существовал ГОСТ на метод испытания хлорпарафинов, применяемых в качестве присадки к смазочным материалам, но это отдельная тема доклада), то в настоящее время в наличии ГОСТ Р 52247-2004 «Нефть. Метод определения хлорорганических соединений», отечественные (метод В) и зарубежные (методы А, Б) анализаторы. Но как оказалось ЭТОГО недостаточно, чтобы квалифицированно обеспечить минимизацию присутствия ХОС в нефтяном сырье на стадиях добычи, подготовки, транспортировки для последующей переработки нефти. Организованная процедура оформления допуска химических реагентов в производственный процесс с обязательным определением содержания ХОС дала некий сбой.

Специалисты СвНИИНП с конкретным опытом в области разработки и внедрения в практику методических вариантов определения ХОС в нефти/нафте [1] и химреагентах [2] различной матрицы провели целевую работу, выходом которой явилась «Методика измерений. Определение массовых долей хлорорганических соединений в химических реагентах методом газовой хроматографии» (МИ-43), внесенная 25.03.2022г. в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Основанием для метрологической аттестации МИ-43 послужили: данные по градуировкам хроматографа с ЭЗД по 17 индивидуальным ХОС; экспериментальные данные по эталонным растворам индивидуальных ХОС с различной концентрацией; экспериментальные данные по рабочим пробам (ХР); экспериментальные данные по рабочим пробам (ХР) с разбавлением; экспериментальные данные по степени извлечения ХОС из химических реагентов и др. Процедуры проведения подготовки проб прописаны в Приложении МИ-43.

Методика применима для следующих типов ХР: жидкие нефтерастворимые, жидкие водорастворимые, реагенты твердой товарной формы (водорастворимые). Для реализации МИ необходимо наличие лабораторного хроматографа типа «Хромос ГХ-1000» с электронно-захватным детектором, набор ХОС, регламентированных к идентификации и др. согласно МИ-43.

Список литературы:

1. *Занозина И.И. Нестандартные хроматографические методы ускоренного мониторинга нефтяного сырья/Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008.-Т.8.-№2.-С.281-287*
2. *Астахов А.В. Определение соединений хлора в нефтепродуктах/Аналитика. - 2021. – Т. 11.- № 3. –С.224-229*

Сессия: 29-Ст/33 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 352 / Стендовый

Предсказание времени удерживания в газовой хроматографии вычислительными методами

Хрисанфов М.Д., Самохин А.С.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, andrey.s.samokhin@gmail.com

Газовая хроматография – метод анализа, применяющийся для решения широкого круга задач. Даже при использовании одноканального детектора можно проводить определение десятка целевых соединений, добившись разделения соответствующих пиков до базовой линии за счет подбора оптимальных условий эксперимента. Однако процедура оптимизации разделения является трудоемкой, поскольку вид хроматограммы зависит от большого числа параметров: типа неподвижной фазы, температурной программы, скорости потока газа-носителя и т.д.

На сегодняшний день для решения задачи предсказания времени удерживания используют метод, основанный на термодинамических параметрах разделения [1]. Актуальным его делают высокая точность предсказания, проработанная теоретическая база, возможность использования термодинамических параметров удерживания, найденных в литературе для заданного типа неподвижной фазы [2]. Однако одним из недостатков этого подхода является трудоемкость расчета термодинамических параметров удерживания (поскольку необходимо провести несколько экспериментов при различных температурных программах), а также отсутствие литературных данных для широкого круга соединений.

В данной работе мы реализовали альтернативный подход к предсказанию времени удерживания, основанный на использовании индексов удерживания, рассчитанных методами машинного и глубокого обучения. Использование данных методов для предсказания термодинамических параметров затруднено по причине, отмеченной ранее – небольшого числа экспериментальных данных. Оригинальную архитектуру модели для предсказания индексов удерживания [3] реализовали и доработали с использованием языка программирования Python. Для расчета времен удерживания из индексов удерживания необходимо знать времена удерживания *н*-алканов, которые могут быть рассчитаны из термодинамических параметров удерживания, поскольку *н*-алканы достаточно полно охарактеризованы термодинамическими параметрами удерживания, рассчитанными для различных неподвижных фаз. Преимуществом предлагаемого подхода является использование минимального количества экспериментальных данных, а ограничением – относительно большая ошибка предсказания. Предлагаемый подход может быть актуальным в тех случаях, когда стандарты соединений недоступны, или в обучающих целях.

Список литературы:

1. McGinitie T.M., Ebrahimi-Najafabadi H., Harynuk J.J. A standardized method for the calibration of thermodynamic data for the prediction of gas chromatographic retention times // Journal of Chromatography A. 2014. V. 1330. P. 69–73.

2. Hou S., Stevenson K.A.J.M., Harynuk J.J. A simple, fast, and accurate thermodynamic-based approach for transfer and prediction of gas chromatography retention times between columns and instruments // Journal of Separation Science. 2018. V. 41, № 12. P. 2544–2552.

3. Matyushin D.D., Buryak A.K. Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning // IEEE Access. 2020. V. 8. P. 223140–223155.

Сессия: 29-Ст/34 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 485 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Связь исправленного объема удерживания и давления газа-носителя в газовой хроматографии

Курганов А.А., Канатьева А.Ю., Королев А.А.

ИНХС РАН, г. Москва, kanatieva@ips.ac.ru

Основываясь на свойствах исправленного объема удерживания и прежде всего его независимости от давления газа-носителя, сделан вывод о том, что исправленный объем удерживания не может быть объемом газа. Показано, что этот параметр идентичен объему идеального флюида, необходимого для элюирования сорбата в идеальной хроматографической системе. Исправленный объем удерживания не подчиняется газовым законам, что требует пересмотра многочисленных соотношений в газовой хроматографии, полученных без учета этого свойства исправленного объема удерживания. Так, одним из наиболее важных уравнений, требующих пересмотра, является выражение для расчета коэффициента активности сорбата, используемое для описания процесса сорбции на полимерных стационарных фазах:

$$\ln\gamma_w = \ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^{\infty} = \ln\left[\frac{(273.2)R}{p_1^o V_N M_1}\right] - \frac{p_1^o}{RT}(B_{11} - \upsilon_1^o) \qquad (1)$$

Здесь $\gamma_w = (a_1/w_1)^{\infty}$ - коэффициент активности на основе весовой фракции. Уравнение (1) позволяет обычно получить приемлемые значения коэффициента активности γ_w, которые могут быть затем скоррелированы с термодинамическими параметрами теории растворов полимеров. Метод получил большое распространение в химии полимеров и ему посвящены многочисленные публикации. В то же время рассмотрение уравнения (1) показывает, что приведение исправленного объема удерживания V_N к температуре 0^oC с помощью уравнения состояния газа невозможно поскольку эта величина не является объем газа, а объем несжимаемого флюида. Равным образом, соотношение $p_A = \frac{n_A}{V_M}RT$, используемое при выводе соотношения константы Генри k_o и коэффициента активности γ_1^{∞},также не является правомерным поскольку V_M - это геометрический объем свободного пространства в колонке, который не зависит от давления и не подчиняется никаким газовым законам.

Рассмотренные примеры показывают, что многие из соотношений, используемых в ГХ, необходимо критически пересмотреть, чтобы устранить скрытые в них не соответствия. Многие из таких соотношений имеют в настоящее время только историческое значение и имеющие в них противоречия постепенно ретушируются, однако существуют и выражения, аналогичные уравнению (1), которые активно используются в современной полимерной химии, и получение правильного выражения в этом случае необходимо.

Сессия: 29-Ст/35 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 565 / Стендовый

Аналитический контроль промышленной наработки лекарственного средства против болезни Паркинсона

Сайко А.В., Ворсин Н.Д., Хохрина Е.А.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, sav@nioch.nsc.ru

Болезнь Паркинсона – одно из наиболее распространенных неврологических заболеваний с преимущественно двигательными нарушениями, обусловленное в основном утратой дофаминсодержащих клеток нигростриального пути. Число людей, страдающих болезнью Паркинсона, составляет 1% среди взрослого населения в возрасте до 60 лет, 5-10% - в группе 60-80-летних. Для лечения болезни Паркинсона зачастую применяются средства, в состав которых входит предшественник дофамина L-ДОФА (леводопа, карбидопа, наком). В НИОХ СО РАН разработан альтернативный лекарственный препарат «Проттремин» [1]. Препарат прошел доклинические исследования и находится на этапе клинических испытаний.

В Инжиниринговом центре НИОХ СО РАН были проведены работы по масштабированию процесса синтеза лекарственного препарата «Проттремин» с целью изучения параметров синтеза при переходе от лабораторного на промышленные масштабы. Поскольку синтез является многостадийным, в Цеховой контрольно-аналитической лаборатории был разработан график аналитического контроля, включающий в себя как экспресс-методы контроля, так и высокоточные методы идентификации состава полупродуктов на каждом этапе синтеза.

Так, например, на финальной стадии синтеза использовали метод выделения продукта методом колоночной хроматографии на силикагеле. Для ежечасного контроля использовали экспресс-определение качественного состава полупродуктов методом тонкослойной хроматографии, а для оценки количественного содержания примесных компонентов была разработана методика с использованием газовой хроматографии.

Для подтверждения структуры полупродуктов и продуктов синтеза использовали комплекс методов анализа: ТСХ, ГХ, ГХ-МС, ЯМР-, ИК-спектроскопия и др.

Для оптимизации процесса выделения препарата на финальной стадии синтеза предложено вместо колонны с силикагелем использовать современную альтернативу – флеш-хроматографию. Поскольку флеш-хроматографы допускают использование колонок с силикагелями до 3кг, это позволит проводить выделение препарата быстрее и эффективнее.

[1] Патент РФ №2418577C1, 20.05.2011 Средство для лечения болезни Паркинсона // Патент России. 2011. Бюл. №14. / Толстикова Т.Г., Павлова А.В., Морозова Е.А. и др.

Сессия: 29-Ст/36 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 429 / Стендовый

Новый прием концентрирования элементов с органическими реагентами в рентгенофлуоресцентном анализе

Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, e-mail: p.r.o.k.o.p.e.n.k.o@yandex.rukuzn@muctr.ru

Предложено концентрировать элементы в виде хелатов бисазозамещенных хромотроповой кислоты с переводом их в концентрат в виде ассоциатов с катионами органических красителей различных классов. При этом ассоциат избытка реагента с этими катионами выполняет роль соосадителя. Практически полное извлечение элемента в концентрат достигается добавкой поливинилбутираля, выполняющего роль индифферентного соосадителя и цементирующего компонента [1], позволяет с помощью фильтрования получать концентрат-излучатель для рентгенофлуоресцентного метода. Эффективность нового приема продемонстрирована на примерах концентрирования Sc(III), Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Gd(III), Er(III), Yb(III); Sr(II), Ba(II) [2, 3] с использованием реагентов арсеназо(III), хлорфосфоназо(III), карбоксиарсеназо, нитхромазо и катионных красителей трифенилметанового, полиметинового, азинового и тиазинового рядов. Получаемый в результате процедуры концентрирования целевой золь отфильтровывали через предварительно кондиционированный бумажный фильтр [1], высушивали и анализировали с помощью метода РФА. Оптимизация процедуры концентрирования позволяет выполнять высокочувствительное и избирательное определение элементов.

Достигаемые с помощью рассматриваемого приема соосаждения высокие коэффициенты концентрирования иллюстрируются практическими примерами определения РЗЭ в реальных объектах, а именно в природных сточных водах производств, примерами контроля содержания Sr(II) и Ba(II) в объектах окружающей среды ввиду их негативного влияния на живые организмы.

Список литературы:

1. Пат. RU2623194C1, РФ: Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л., Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием соосаждением. 22.06.2017, Бюл. N 18.- 9 с.

2. Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В. Исследование возможности концентрирования стронция(II) и бария(II) соосаждением для их рентгенофлуоресцентного определения //Успехи в химии и химической технологии.- 2019.- Т. 33.- № 3 (213).- С. 59-61.

3. Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В. Сравнение эффективности реагентов бисазозамещенных хромотроповой кислоты при концентрировании стронция(II) и бария(II) соосаждением с целью их рентгенофлуоресцентного определения //Успехи в химии и химической технологии.- 2020.- Т. 34.- № 7 (230).- С. 11-13.

Сессия: 29-Ст/37 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 636 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов с применением имидазолиевых ионных жидкостей в качестве модификаторов подвижных фаз

Разницына В.М.[1], Шафигулин Р.В.[1], Куркин В.А.[2], Буланова А.В.[1]

[1] *Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, v_raznitsyna@mail.ru*

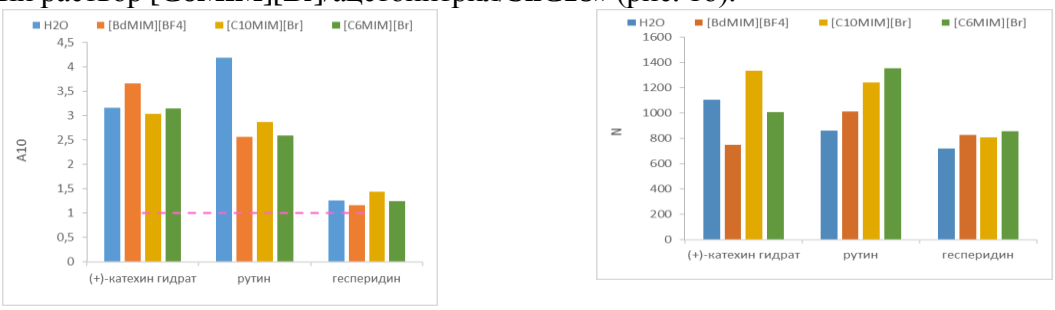
[2] *Самарский государственный медицинский университет, Самара*

Флавоноиды представляют собой сложные по структуре соединения, содержащие полярные ароматические гидроксильные группы и гидрофобные объемные конденсированные ароматические кольца. Хроматографический анализ подобных соединений затруднителен и требует использования кислот и буферных растворов, что приводит к уменьшению срока эксплуатации хроматографических колонок.

Цель работы заключается в изучении влияния природы имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) на разделение некоторых флавоноидов (рутина, гесперидина, (+)-катехин гидрата) методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Эксперимент выполняли на микроколоночном жидкостном хроматографе Милихром А-02 с УФ-спектрофотометрическим детектором (254, 280, 300 нм). Образцы растворяли в метаноле. Объем вводимой пробы – 15 мкл, температура эксперимента 45 °С, скорость элюента – 50 мкл/мин. Использовали хроматографическую колонку («ProntoSil-120-5-C18 AQ», 75*2 мм), заполненную октадецилсиликагелем. Элюирование осуществляли в изократическом режиме. Подвижная фаза – смесь воды и ацетонитрила в соотношении 75/25 об.%. с добавлением ИЖ (0,88 мМ): 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторбората ([BdMIM][BF_4]), 1-децил-3-метилимидазолий бромида ([C10MIM][Br]), 1-гексил-3-метилимидазолий бромида ([C6MIM][Br]).

Введение в подвижную фазу ИЖ в качестве специфических добавок приводит к уменьшению времени удерживания сорбатов и улучшает симметрию хроматографических пиков (исключение составляет (+)-катехин гидрат на фазе с добавлением [BdMIM][BF_4]). Гесперидин характеризуется наименьшим размытием хроматографического пика (рис. 1а). Установлено, что для гликозидных производных флавоноидов (рутина, гесперидина) эффективность повышается при добавлении изучаемых имидазолиевых ионных жидкостей в водно-ацетонитрильные элюенты. Наибольшей эффективностью обладает система «водный раствор [C6MIM][Br]/ацетонитрил/SilC18» (рис. 1б).



а б

Рис. 1. Величины фактора асимметрии пиков (A_{10}) (а) и числа теоретических тарелок (N) (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №FSSS-2020-0016.

Сессия: 29-Ст/38 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 304 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Получение и анализ микрочастиц поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата), нагруженных рифампицином

Дорохин А.С., Липайкин С.Ю., Качин С.В.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Dorokhin.al3x@gmail.com

Туберкулёз – это широко распространённое инфекционное заболевание, обычно вызываемое бактерией *Mycobacterium tuberculosis*. Противотуберкулёзная терапия первой линии, как правило, включает антибактериальный препарат рифампицин (rifampicin, RIF). Однако в связи с низкой проникающей способностью внутрь клетки, разрушением молекул препарата до достижения ими таргетных клеток, а также появлением и нарастанием резистентности к RIF у многих штаммов *M. tuberculosis*, лечение может быть недостаточно эффективно. В данном случае, перспективными могут быть системы доставки RIF к таргентным клеткам на основе микро- и наночастиц [1]. Для этих целей применяются различные биоразлагаемые полимерные матрицы. Новым направлением в таких исследованиях является использование полигидроксиалканоатов – сложных полиэфиров оксикарбоновых кислот, характеризующихся высокой биосовместимостью и относительно медленной биодеградацией.

Цель работы: получить и проанализировать микрочастицы поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата) (P3HBV), нагруженные рифампицином.

Для получения микрочастиц использовали стандартный метод испарения растворителя из трёхкомпонентной эмульсии. Выход частиц (yield, Y) рассчитывали относительно исходной массы полимера. Эффективность инкапсулирования (encapsulation efficiency, EE) и включение препарата в матрицу (drug loading, DL) определяли спектрофотометрическим методом после растворения матрицы на длине волны 350 (для частиц P3HBV с 15.7 % 3HV) или 349 нм (для частиц P3HBV с 82.0 % 3HV). Средний размер частиц и их ζ-потенциал измеряли на Malvern Zetasizer Nano ZS.

Средний размер полученных частиц варьировался от 510 до 1272 нм, а дзета-потенциал – от -13,4 до -25,0 мВ. При этом добавление RIF в эмульсию приводило к снижению модуля дзета-потенциала в урожаях частиц, полученных из обоих использованных сополимеров. Увеличение содержания RIF в исходной эмульсии от 50 до 250 мг закономерно приводило к повышению содержания RIF в образующихся микрочастицах. Максимальное включение препарата при этом было достигнуто при использовании сополимера, содержащего 82,0 % 3-гидроксивалерата, и 250 мг рифампицина: DL для данного урожая составил 4,3±0,4. Однако данные частицы имели выраженную склонность к агрегации и не образовывали стабильную коллоидную систему, вследствие чего определить их размеры и дзета-потенциалы не удалось.

Работы проведены с использованием аналитического оборудования, являющегося собственностью Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы:

Trousil, J. System with embedded drug release and nanoparticle degradation sensor showing efficient rifampicin delivery into macrophages // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. 2017. Vol 13. P. 307-315.

Полимерный сорбент с привитым эремомицином

Просунцова Д.С., Ананьева И.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,
E-mail: Inhusoria6@yandex.ru

В качестве новой неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии был исследован сорбент на основе сополимера полистирола-дивинилбензола с привитым макроциклическим антибиотиком эремомицином. Проводили аминирование ПС-ДВБ, функционализирование и удаление от матрицы с помощью 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира, затем модифицирование антибиотиком.

По методу Танака исследовали гидрофобно-гидрофильные и кислотно-основные свойства сорбента. Гидрофобные свойства определяли, рассчитывая α (CH_2) для уридина (U) и 5-метилуридина (5-MU), а гидрофильные по α (OH) для уридина и 2-дезоксиуридина (2-dU). Как видно из таблицы 1, α (OH) больше α (CH_2) и значительно отличается от единицы, что говорит о том, что сорбент обладает выраженными гидрофильными свойствами. По соотношению удерживания теобромина (Tb) и теофилина (Tp) можно сделать вывод, что сорбент обладает основными свойствами, так как α (k (Tb)/k (Tp)) меньше единицы.

Таблица 1. Хроматографические параметры тестовых соединений

k (уридин)	α (CH_2) = k(U)/k(5-MU)	α (OH) = k(U)/k(2-dU)	α (k (Tb)/k (Tp))
0.81	1.00	1.63	0.54

Было исследовано удерживание урацила, толуола и 4-хлорфенилаланина в зависимости от содержания ацетонитрила в подвижной фазе (Рис.1). Зависимости удерживания для урацила и 4-хлорфенилаланина характерны для гидрофильной хроматографии. Гидрофобный толуол удерживается по обращённо-фазовому механизмк. Таким образом на данном сорбенте возможна реализация различных вариантов хроматографии в зависимости от природы аналита.

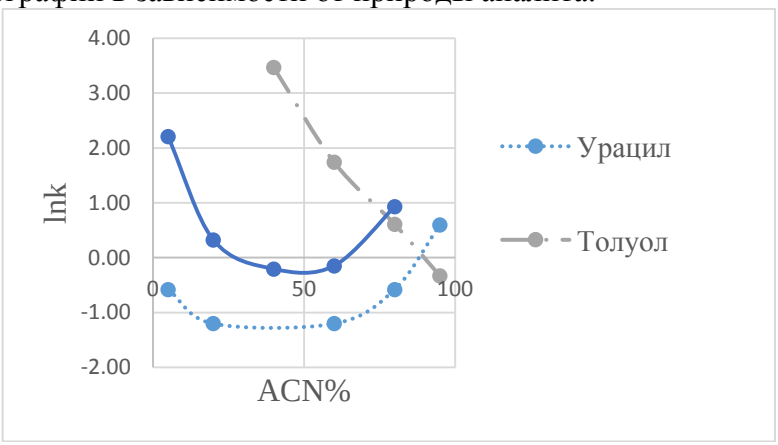


Рис. 1. Зависимости логарифма коэффициента удерживания от содержания ацетонитрила в ПФ для урацила, толуола и 4-хлорфениаланина.

Исследуемый сорбент проявил энантиоселективность, удалось разделить энантиомеры 4-хлорфенилаланина при содержании ацетонитрила 60 %, Rs = 1.8, α =3.5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90177.

Сессия: 29-Ст/40 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 130 / Стендовый

Анализ халькогенидных квантовых точек методом капиллярного зонного электрофореза

Грибова Е.Д.[1,2], Новикова С.А.[1], Сидоров Е.А.[1], Кригер В.В.[1], Гладышев П.П.[1]

[1]*Государственный университет «Дубна», г. Дубна*
[2]*ФГУП «НИИПА», г. Дубна* elena.gribova@niipa.ru

Классическими КТ, флуоресцирующими в ближней ИК (БлИК) области, являются системы на основе неорганических полупроводниковых материалов (CdSe, InP, Si и проч.). Квантовые точки представляют собой гидрофобное ядро из полупроводниковых материалов, модифицированное заряженными молекулами, ковалентно связанными с частицей. Квантовые точки обладают уникальными оптическими свойствами, зависящими от размера, что вызвано эффектами квантового ограничения. Характерными для квантовых точек свойствами являются непрерывный спектр поглощения, узкий симметричный пик флюоресценции, высокий коэффициент экстинкции и квантовый выход. Различные области применения и методы синтеза требуют надежных методов анализа, позволяющих определить состав, структуру, гидродинамический радиус, плотность поверхностного заряда, коллоидную стабильность, монодисперсность, реакционную способность, а также идентифицировать квантовые точки. Как правило, вододиспергируемые наночастицы обладают поверхностным зарядом, что делает электрофоретические методы анализа перспективными для характеризации квантовых точек. исследование КТ проводят различными видами капиллярного электрофореза, но наиболее часто делают выбор в пользу капиллярного зонного электрофореза на основании достоинств данного метода таких как низкая стоимость анализа, высокая воспроизводимость, доступность используемых реагентов и простота пробоподготовки.

Анализ квантовых точек проводили методами капиллярного зонного электрофореза и динамического рассеяния света с использованием системы капиллярного электрофореза «Agilent CE 7100» с диодно-матричным детектором и Zetasizer Nano S (Malvern Instruments Ltd, UK). Определение поверхностного заряда квантовых точек проводили при помощи Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments Ltd, UK). Объектами исследования были квантовые точки различного размера, состава и стабилизирующего покрытия. Исследование было направлено на изучение электрофоретических свойств квантовых точек в зависимости от стабилизирующего покрытия. Результаты исследования показали, что электрофоретические свойства зависят от природы покрытия и поверхностного заряда квантовой точки, поэтому ведущий электролит рекомендуется выбирать в зависимости от природы покрывающего КТ стабилизатора. В качестве ведущих электролитов использованы фосфатный буферный раствор с pH=7 и боратный буферный раствор с pH=9.2. Данный метод анализа может быть использован для определения размера квантовых с одинаковым покрытием (стабилизатором). Данные полученные методами капиллярного зонного электрофореза и динамического рассеяния света согласуются между собой.

Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек типа "ядро/оболочка", полученных методом водного коллоидного синтеза

Новикова С.А., Насиров П.Д., Грибова Е.Д., Мухина И.В., Гладышев П.П.

Государственный университет «Дубна», г. Дубна, chembios.lne@gmail.com

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) – наноразмерные полупроводниковые структуры, проявляющие квантово-размерные эффекты в виду квантового ограничения движения носителей заряда по всем трем направлениям – в последние десятилетия находят огромное множество применений в различных наукоемких областях: фотовольтаике, электронике, биомедицине [1].

Применение КТ в биомедицине, в частности, в качестве аналитических меток иммунодиагностических методов анализа создает принципиально новые возможности проведения экспресс-тестов, позволяя осуществлять не только качественное, но и количественное определение аналита. Специфика данного применения предполагает ряд требований, выдвигаемых к аналитическим меткам. Таким образом, КТ должны обладать следующими характеристиками: коллоидная стабильность, гидрофильность поверхности, биосовместимость, узкий пик флуоресценции в длинноволновом диапазоне, высокий квантовый выход люминесценции. На настоящий момент лидирующие позиции среди методов синтеза коллоидных КТ занимает металлоорганический коллоидный синтез (МКС). Несмотря на это, применение КТ, полученных данным методом, в иммунохимическом анализе затруднено, в первую очередь из-за гидрофобных свойств поверхности таких КТ и необходимости проведения дополнительного этапа гидрофилизации. Кроме того, МКС предполагает использование больших объемов дорогостоящих и экологически вредных органических растворителей. Альтернативой МКС, позволяющей получить гидрофильные частицы, является водный коллоидный синтез (ВКС) КТ, принципиальным отличием которого о МКС является использование воды в качестве среды синтеза и нагрев до более низких температур (100℃ вместо 350℃) [2,3].

ВКС обладает некоторыми недостаткам в сравнении с МКС, наиболее значимые из которых – более низкий квантовый выход и более широкий пик флуоресценции. Частично или полностью устранить эти недостатки можно, проводя дополнительные модификации КТ. Так, например, наращивание дополнительных полупроводниковых оболочек из более широкозонных полупроводников позволяет пассивировать поверхность и уменьшить количество поверхностных дефектов КТ, тем самым, увеличив излучательную способность и приведя энергетический спектр отдельных КТ к большему единообразию [2,3].

В данной работе методом ВКС были синтезированы КТ на основе теллурида кадмия и исследовано влияние дополнительных полупроводниковых слоев сульфида кадмия и сульфида цинка на их оптические свойства.

Список литературы:

1. Borghei Y. S., Hosseinkhani S. "Semiconductor quantum dots" in biomedical opportunities //Journal of Luminescence. – 2022. – V. 243. – P. 118626.

2. Farahmandzadeh F. et al. Effect of concentration and shell thickness on the optical behavior of aqueous CdTe/ZnSe core/shell quantum dots (QDs) exposed to ionizing radiation //Luminescence. – 2022.

3 Papadopoulou A. et al. Synthesis, characterization and evaluation of aqueous Zn-based quantum dots for Bioapplications //Dalton Transactions. – 2022.

Сессия: 29-Ст/42 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 227 / Стендовый

Совместное определение аминокислот, органических кислот и углеводов методом капиллярного электрофореза с косвенным детектированием в природных объектах

Карпицкий Д.А.[1], Герасименко Е.А.[2], Бессонова Е.А. [1], Карцова А.А. [1]

[1]*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, karpitskyda@mail.ru*
[2] *Академическая гимназия им. Д.К. Фадеева СПбГУ*

Определение таких биологически активных веществ (БАВ) как органические кислоты, аминокислоты и углеводы является крайне важной и востребованной аналитической задачей в различных областях: клинические исследования, фармацевтика, сельское хозяйство, пищевая промышленность и др. Так, аминокислоты и органические кислоты характеризуют пищевую ценность продуктов питания, но в то же время служат биохимическими маркерами стресса растений или эндокринных заболеваний человека. Содержание углеводов (*глюкоза, фруктоза, лактоза*) необходимо контролировать как в продуктах питания, так и в биологических образцах. Для характеризации природных объектов традиционно требуется проводить несколько анализов при определении каждой группы аналитов, что время- и ресурсозатратно. Поиск подходов совместного определения этих биологически активных веществ весьма актуален. Метод капиллярного электрофореза обладает рядом достоинств при анализе смесей высокополярных и ионных БАВ, а введение в состав фонового электролита (ФЭ) различных модификаторов (циклодекстрины, ионные жидкости, поверхностно-активные вещества) позволяет увеличить селективность разделения аналитов за счет дополнительных специфических взаимодействий.

Таким образом, цель исследования – поиск условий одновременного электрофоретического определения аминокислот, органических кислот и углеводов в природных объектах с участием модификаторов поверхности капилляра и фонового электролита.

На модельных системах выявлены аналитические возможности разделения указанных аналитов методом капиллярного зонного электрофореза с применением косвенного детектирования, поскольку у большинства из них отсутствуют хромофорные группы. В качестве поглощающей добавки в ФЭ выбрана бензойная кислота. Разделение проводили в щелочных буферных растворах (pH > 12.1), что вызвано необходимостью перевода углеводов в анионную форму. В предварительных электрофоретических экспериментах изучены факторы**,** влияющие на селективность разделения аналитов: pH, природа и концентрация ФЭ, природа поглощающей добавки (2,6-пиридиндикарбоновая, бензойная, фталевые кислоты), влияние модификаторов (ионных жидкостей на основе имидазолия, мицелл ПАВ, β-циклодекстрина) в составе ФЭ на разделение аналитов. В выбранных условиях показана возможность одновременного определения органических кислот, аминокислот и углеводов в реальных объектах (мед, сок, зеленый чай)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Сессия: 29-Ст/43 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 273 / Стендовый

Изучение влияния условий пробоподготовки чернил шариковых ручек на эффективность извлечения красящих пигментов для последующего анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Кечин А.А., Кравченко А.В., Калиничев А.В., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, kechin.ars@icloud.com

Проверка подлинности документов является одной из важнейших задач судебной экспертизы. Сопоставление качественного и количественного анализа состава чернил, взятых из разных частей исследуемого бумажного документа, позволяет сделать заключение о наличии или отсутствии подделки текста. Другой не менее важной задачей является определение срока давности или последовательности нанесения текста, что требует применения методов, способных обеспечить высокую точность и воспроизводимость анализов. Перспективным представляется использование для этих целей высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1]. При этом есть серьезные проблемы. Чернила – объект со сложной матрицей. В его составе пигменты, красители (чаще всего – триарилметановые, обладающие меньшей устойчивостью, а также – фталоцианиновые, которые гораздо сложнее извлекаются с бумажной поверхности), растворенные в одном или нескольких растворителях, смолы и другие соединения, присутствующие в качестве добавок для изменения свойств чернил [2]. Поиск оптимального способа пробоподготовки, обеспечивающего максимальное снижение матричных эффектов и извлечение красящих компонентов для дальнейшего ВЭЖХ анализа весьма актуально. В рамках комплексного исследования по разработке способа классификации пишущих составов шариковых ручек, нанесенных на бумажные носители, основанного на методах селективной экстракции и цифровой идентификации цвета штрихов кластерным анализом проведена серия специальных экспериментов, включающих различные способы подготовки бумажных фрагментов с нанесенными чернилами и выявление методом ОФ ВЭЖХ наиболее эффективной экстрагирующей системы путем сопоставления значений площадей пиков красителей. Необходимо было учесть и влияние силы нажатия на шариковую ручку, которая контролировалась при помощи специальной установки, подключенной к компьютеру. Показано, что использование нормированных площадей нивелирует этот фактор: относительное содержание красителей оставалось постоянным в широком диапазоне нажима.

С использованием найденных условий проведены дополнительные эксперименты, направленные на уменьшение длины вырезаемого штриха и объема добавляемого экстрагента с сохранением достигнутых параметров эффективности. Предложенный подход апробирован при ОФ ВЭЖХ анализе экстрактов красящих компонентов синих шариковых ручек с получением характеристических профилей для семи типов экстрагирующих систем. Результаты использовались для кластеризации ручек известных производителей методом главных компонент.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-23-00577 с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ (РЦ СПбГУ).

Список литературы:

Ashwini Kher, Mary Mulholland, Elinore Green, Brian Reedy, Vibrational Spectroscopy, Volume 40, Issue 2, 2006, Pages 270-277.

Magdalena Ezcurra, Juan M.G. Góngora, Itxaso Maguregui, Rosa Alonso, Forensic Science International, Volume 197, Issues 1–3, 2010, Pages 1-20.

Сессия: 29-Ст/44 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 285 / Стендовый

Электрофоретическое разделение и on-line концентрирование биологически активных соединений с использованием многослойных покрытий на основе полифункциональных полимеров и наночастиц

Макеева Д.В., Антипова К.С., Карцова А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, dasha.dzema@gmail.com

Многослойные покрытия, получаемые чередованием противоположно заряженных слоев модификаторов стенок кварцевого капилляра, выгодно отличаются от динамических и ковалентных экспрессностью, простотой формирования каждого слоя, стабильностью в широком диапазоне pH фонового электролита (ФЭ). Подобные покрытия способствуют эффективному и селективному разделению биологических активных соединений.

В работе предложены варианты формирования двух видов физически-адсорбированных статических многослойных покрытий стенок кварцевого капилляра: двухслойное с внешним отрицательным слоем на основе полимерных наночастиц с четвертичными аммонийными (НИА) и сульфо-группами (НИК) и трехслойное с внешним положительным слоем на основе цитрат-стабилизированных наночастиц золота (НЧЗ) совместно с поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом) (ПДАДМАХ), получаемое за счет физической адсорбции модификаторов на заряженных стенках кварцевого капилляра. Охарактеризована стабильность покрытий в различных средах, проведена оценка рабочего диапазон pH ФЭ и получены СЭМ-снимки внутренней поверхности модифицированных капилляров. В качестве модельных систем для выявления аналитических возможностей сформированных покрытий выбраны смеси аминокислот**,** катехоламинов и короткоцепочечных жирных кислот, являющихся важными диагностическими маркерами различных заболеваний.

Показано, что двухслойные покрытия на основе наноионитов НИА-НИК обеспечивают большую стабильность по сравнению с однослойными (120 циклов анализа без обновления) и увеличение эффективности и селективности разделения аминокислот и биогенных аминов (N = 450 – 720 тыс т.т./м; Rs = 0.9-2.0 для катехоламинов; N = 400 – 520 тыс т.т./м; Rs = 1.0 – 1.3 для аминокислот).
Применение *электростэкинга* на НИА-НИК модифицированных капиллярах обеспечило снижение пределов обнаружения(ПО) катехоламинов и аминокислот в 2-8 раз по сравнению с монослойным НИК- покрытием, что связано с большей концентрацией активных центров на поверхности капилляра.

Сочетание свойств НЧЗ и положительно заряженного ПДАДМАХ в сформированных трехслойных покрытиях способствовала увеличению селективности разделения как основных (биогенные амины), так и кислотных аналитов (короткоцепочечные жирные кислоты) и аминокислот. Присутствие НЧЗ в сформированном покрытии обеспечило полное разделение 16 карбоновых кислот, чего не удавалось достичь при использовании ЦТАБ или ПДАДМАХ в качестве монослойных покрытий стенок капилляра. Для трехслойного ПДАДМАХ-НЧЗ-ПДАДМАХ покрытия разработаны условия *он-лайн* концентрирования карбоновых кислот (*стэкинг с усилением поля с водной «пробкой»*) при их определении в сыворотке крови, позволяющие снижать ПО аналитов в 20 раз.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-00211, https:// rscf.ru/project/21-73-00211.

Сессия: 29-Ст/46 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 533 / Стендовый

Экстракционно-электрофоретическое определение пуриновых алкалоидов в различных сортах чая и кофейных зернах

[1]Мокшина Н.Я., [2]Пахомова О.А., [1]Науменко И.Н., [1]Нечепоренко Д.А.

[1]ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» Воронеж, moksnad@mail.ru

[2] Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, pakhomchik@mail.ru

Пуриновые алкалоиды (кофеин и теобромин) относятся к группе азотсодержащих соединений природного происхождения, основные их источники - чай, кофе и какао. Установление подлинности, безопасности продукции, содержащей пуриновые алкалоиды, их количественное определение в различных объектах – актуальная аналитическая задача, решение которой возможно с применением комплекса физико-химических методов, включающих экстракционную пробоподготовку.

Нами разработан способ определения кофеина в кофейных зернах и теобромина в различных видах ферментированного растительного сырья, включающий извлечение целевых компонентов с применением жидкостной экстракции и последующий электрофоретический анализ концентрата. В качестве сырья, содержащего теобромин, был изучен ферментативный кипрей узколистный (иван-чай, фаза цветения) и кофейные зерна различных марок. Актуальным направлением интенсификации извлечения кофеина и теобромина из различных видов растительного сырья можно считать применение безопасных органических соединений, которые отвечают всем требованиям «зеленой» экстракции. Для решения поставленных задач предлагается новая экстракционная система на основе блоксополимера этиленоксида и пропиленоксида «Плуроника» как экстрагента. «Плуроник» хорошо растворим в воде и может образовывать с извлекаемыми компонентами устойчивые комплексы; при этом блоксополимер нетоксичный и биодеградируемый.

Для ускорения процесса извлечения теобромина из растительного сырья поддерживали перепад концентрации веществ внутри системы за счет периодичности подачи порций растительного сырья в фазу экстрагента и интенсивным перемешиванием. На этапе экстракции теобромина из иван-чая установили оптимальную концентрацию блоксополимера «Плуроник», его температуру, массу чая и длительность перемешивания. Сложности при получении достоверных данных возникают из-за различной набухаемости сырья, что ведет к большему расходу экстрагента. Объем поглощённого экстрагента зависит от типа растительного сырья и степени его измельчения. В результате экстракции установлено, что теобромин извлекается из растительного сырья на 95%.

Применение «Плуроника» в качестве экстрагента кофеина из кофейных зерен подтвердило свою эффективность. Отметим, при содержании блоксополимера в концентрациях, превышающих 0,25 г/см^3, происходит его расслаивание, потеря однородности. Температура около 95 ^{0}C позволяет сепарировать частицы сырья, способствуя более глубокой экстракции. При такой температуре алкалоиды наиболее полно переходят в раствор экстрагента, который остается устойчивым.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что блоксополимер «Плуроник» является эффективным для извлечения теобромина и кофеина. Применение этого безопасного органического полимера позволяет получать ценные компоненты даже из отходов чайного и кофейного производств.

Поскольку комплексы теобромина и кофеина с «Плуроником» весьма устойчивы, то в перспективе можно создавать лекарственные средства и биологически активные добавки в качестве структур, способных осуществлять транспорт биологически активных веществ in vitro и in vivo.

Сессия: 29-Ст/47 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 639 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Электрофоретическое определение периндоприла и индапамида в готовых лекарственных формах

Каменская А.И., Кураева Ю.Г., Оськина Д.С., Чернова А.А., Онучак Л.А.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, kuraeva81@mail.ru

Внесение метода капиллярного электрофореза в Фармакопею РФ обуславливает необходимость разработки электрофоретических методик определения разнообразных фармацевтических препаратов. Целью работы являлось рассмотрение возможностей метода капиллярного электрофореза при определении гипотензивных лекарственных препаратов периндоприла и индапамида в таблетированных формах.

На основании выявленных закономерностей влияния параметров эксперимента на электрофоретическое поведение индапамида и периндоприла предложены условия их количественного определения в таблетированных лекарственных формах. (0,05 М боратный буферный раствор (pH 9,2); 20 кВ; 20°С; 220 нм; кварцевый капилляр 75 мкм, 60/50 см). Аналитическую оценку разрабатываемой методики проводили по показателям: специфичность и линейность. Полученные данные показали возможность использования капиллярного электрофореза для количественного определения периндоприла и индапамида. В подобранных оптимальных условиях были проанализированы таблетированные лекарственные формы, содержащие индивидуальные и комбинированные препараты. Найденные количества действующих веществ в целом согласуются с данными фармпроизводителей.

Рассмотрели влияние 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (ГП-β-ЦД) в качестве добавки в фоновый электролит на селективность и эффективность электрофоретического процесса. Концентрацию макроцикла варьировали в интервале от 1 до 7 Мм (рис.1). Установлены повышение эффективности при добавлении ГП-β-ЦД и возможность энантиомерного определения при концентрациях макроцикла 5 и 6 мМ.

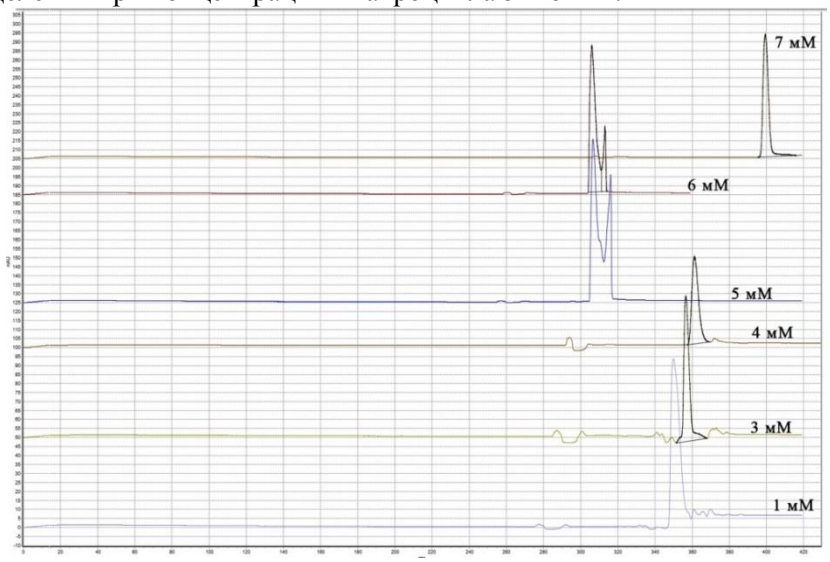


Рис. 1. Электрофореграммы индапамида, полученные при варьировании концентрации ГП-β-ЦД в боратном буфере.

Работа выполнена при поддержке гранта № FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки Российской федерации.

Сессия: 29-Ст/48 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 635 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Парофазный газохроматографический анализ летучих компонентов лекарственных растений семейства яснотковые «тимьян ползучий» и «шалфей лекарственный»

Иванова Р.Э. [1], Мошко В.Н. [1], Правдивцева О.Е. [2], Онучак Л.А. [1]

[1] *Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, г. Самара, E-mail: regigaudeamus@mail.ru*

[2] *Самарский государственный медицинский университет, Самара*

Методом статического парофазного газохроматографичекого анализа (ПФА) изучен многокомпонентный состав равновесной паровой фазы (РПФ) высушенных образцов тимьяна ползучего и шалфея лекарственного. Пробу РПФ объемом 1$см^3$ вводили в испаритель хроматографа «Кристалл 5000.2» ЗАО «Хроматэк» с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – азот, скорость 1 $см^3$/мин. Использовали капиллярную кварцевую колонку с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (Rtx-5, 30$м$×0.32$мм$, d_f=0.25 $мкм$) фирмы Restek (США). Хроматографический анализ проводили при линейном программировании температуры в следующем режиме: изотерма при температуре 40°$С$ в течение 2 минут, далее линейное программирование температуры колонки со скоростью 4°$С$/$мин$ до температуры 180°С. Температура испарителя 200°С. Температура детектора 200°$С$. Выбранный режим согласован с режимом, рекомендованным в атласе масс-спектров эфирных масел.

Полученные экспериментальные данные позволили определить для зарегистрированных на хроматограммах компонентов индексы удерживания Ван-ден-Доола и Кратца (I_i^T) при линейном программировании температуры и относительные площади пиков ($A_{отн,i}$). Для образца «тимьян ползучий» зарегистрировано 52 летучих компонента со временами удерживания t_R от 2.27 $мин$ до 36.41 $мин$ с величинами индексов удерживания от I_i^T=323 до I_i^T=1516 ед. индекса. В образце «шалфей лекарственный» зарегистрировано 47 летучих компонентов со временами удерживания t_R от 2.74 $мин$ до 34.73 $мин$ и величинами индексов удерживания от I_i^T=362 до I_i^T=1496 ед. индекса. Для каждого образца были выделены доминирующий компонент, основные компоненты ($A_{отн,i}$> 0,5%) и проведено сравнение составов РПФ. Идентификация летучих компонентов РПФ проводилась с помощью библиотеки NIST 2.0 и литературных данных для исследованных растений.

В образце «тимьян ползучий» доминирующим компонентом РПФ является β-пинен с $A_{отн,i}$ =25.41%; 22 компонента можно рассматривать в качестве основных ($A_{отн,i}$ ≥0,5%), в том числе: пропаналь, α-туйен, α-пинен, октаналь, тимол, карвакрол, β-мирцен, 2-метил-гексанол-1, z-β-оцимен, e-β-оцимен, тиофен, октан-3-он, диметилсульфид, γ-терпинен, α-фелландрен. В образце «шалфей лекарственный» доминирующим компонентом является 1,8-цинеол с $A_{отн,i}$ =21.16%; 19 компонентов РПФ можно отнести к основным, в числе которых карен, α-туйен, α-пинен, лимонен, камфора, γ-терпинен, z-β-оцимен, e-β-оцимен ,1,8-цинеол, α-терпинен, 2-гексил-1-октанол, тимол, *пара*-цимен, карвакрол, β-мирцен, β-пинен и борнеол.

В ходе исследования были построены hadspace-спектры – диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания». Сравнение hadspace-спектров показало, что они специфичны для исследованных растений и могут использоваться для видовой идентификации и установления подлинности лекарственного растительного сырья семейства яснотковые.

Работа выполнена при финансовый поддержке гранта Госзадания: N FSSS-2020-0016

Сессия: 29-Ст/49 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 647 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Универсальные изомерселективные адсорбенты на основе бислоя «жидкий кристалл – незамещенный β-циклодекстрин»

Онучак Л.А., Копытин К.А., Быков Е.С.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, г. Самара, E-mail: kirko87@inbox.ru

Применение классических термотропных жидких кристаллов (ЖК) в распределительной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в первую очередь связано с разделением структурных изомеров. В последние годы для тех же целей стали использовать супрамолекулярные ЖК, которые способны к образованию цепочечных ассоциатов в объемной фазе, что позволило резко повысить структурную селективность по сравнению с традиционными сорбентами. Для придания таким фазам энантиоселективных свойств в них может вноситься добавка хирального макроциклического агента – циклодекстринов (ЦД) и их производных. Однако в таком случае возможно снижение как структурной, так и хиральной селективности в объемной фазе за счет образования ассоциатов и комплексов «ЖК – ЦД» Для уменьшения возможности связывания молекул ЖК и ЦД, а также расширения температурного интервала применения адсорбента для разделения смесей изомеров с различными температурами кипения рассмотрен вариант газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) с бислоями супрамолекулярных ЖК и ЦД.

Для получения бислойных структур «ЖК/ЦД» использовали углеродный графитоподобный адсорбент-носитель Carbopack Y (CpY), на который последовательно наносили слой ЖК, а затем слой незамещенного β-ЦД. В качестве супрамолекулярных ЖК выбрали 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ), 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ), 4,4'-октилоксицианобифенила (8ОЦБ). Расчетная толщина бислоя составила 13-20 Å в зависимости от ориентации молекул β-ЦД относительно планарного предмонослоя ЖК ориентанта. В качестве модельных адсорбатов использовали изомеры *п*- и *м*-ксилола, оптические изомеры терпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$ (лимонены, камфены), терпеноиды (ментолы, борнеолы), а также бутандиолы-1,3 и бутандиолы-2,3.

Факторы разделения изомеров $\alpha_{I/II}$ рассчитывали как отношение их констант Генри адсорбции $K_{1,c}$, которые равны отношению приведенных времен удерживания адсорбатов t_R', причем причем изомер I эллюируется из колонки после изомера II. Анализ значений факторов разделения $\alpha_{I/II}$ позволяет охарактеризовать структурную организацию бислойных адсорбентов. Повышенные значения $\alpha_{I/II}$ свидетельствуют о доступности полости или свободных гидроксильных групп макроциклического β-ЦД для внешнесферного или внутрисферного комплексообразования, соответственно, с молекулами адсорбатов. Обнаружено, что все исследованные адсорбенты с бислоями ЖК/ЦД обладают структурной *пара-/мета*-селективностью к изомерам ксилола, причем для бислойных модификаторов на основе ГЭОЦАБ и ГПОФАБ она меньше ($\alpha_{п/м}$ = 1,06; 90 °С), чем на основе 8ОЦБ ($\alpha_{п/м}$ = 1,13; 90 °С). Установлено, что селективность по отношению к оптическим изомерам различной полярности возрастает в ряду бинарных модификаторов ГЭОЦАБ/β-ЦД → ГПОФАБ/β-ЦД→ 8ОЦБ/β-ЦД, что связано с увеличением возможности инклюзионного и внешнесферного комплексообразования этих изомеров в бислое на углеродной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Сессия: 29-Ст/50 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 280 / Стендовый

Определение нитроароматических соединений методом ионизации, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении

Тимакова С.И., Кравец К.Ю., Гречников А.А.

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

Метод APLPI основан на ионизации органических соединений в условиях воздействия лазерной плазмой, образующейся в результате облучения металлической мишени наносекундными и субнаносекундными лазерными импульсами в воздухе [1]. Воздействие плазмы на молекулы воздуха приводит к образованию высокой концентрации первичных ионов и возбужденных молекул, которые затем обеспечивают “мягкую” ионизацию определяемых соединений. Ионный источник APLPI является перспективным инструментом, позволяющим проводить анализ твердых, жидких и газообразных проб в реальном времени без или с минимальной пробоподготовкой.

К настоящему времени основные данные по оценке аналитических характеристик метода APLPI получены в режиме регистрации положительных ионов. В докладе представлены результаты исследования аналитических возможностей метода в режиме регистрации отрицательных ионов на примере определения нитропроизводных ароматических соединений**.** Такие соединения относятся к чрезвычайно опасным веществам, которые наносят вред окружающей среде и человеческому здоровью, поэтому проблема быстрого и эффективного обнаружения их следовых количеств является актуальной.

Разработана конструкция интерфейса сопряжения ионного источника APLPI с масс-анализатором высокого разрешения «Orbitrap» с термодесорбционным вводом пробы. В качестве аналитов изучены: 2,4-динитрофенол, 2,5-динитрофенол, 2-нитро-4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 1,3-динитробензол, 2,4-динитротолуол, 3,3’-динитробифенил. Пробу помещали в индукционно нагреваемую микрокювету, десорбировали и в потоке азота транспортировали в зону ионизации. Найдено, что нитропроизводные фенола ионизуются с образованием депротонированных молекул $[M-H]^-$, а нитропроизводные бензола – молекуляных ионов $[M]^-$. Масс-спектр динитротолуола дает как пик $[M-H]^-$, так и пик $[M-H]^-$ в соотношении ~ 3:1, соответственно. Для каждого соединения получены градуировочные зависимости, линейный диапазон которых составлял не менее трех порядков, и определены основные аналитические параметры. Показано, что коэффициенты чувствительности зависят от природы и положения заместителей в ароматическом кольце. Максимальной чувствительностью характеризуется 2,4-динитрофенол, а минимальной – 2,4-динитротолуол. Пределы обнаружения исследованных соединений лежат в диапазоне 1 - 20 пкг аналита, введенного в ионный источник.

Проведено сравнение методов APLPI и электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении (ЭРИАД). Показано, что по чувствительности метод APLPI не уступает ЭРИАД.

Список литературы:

Пенто А. В., Никифоров С. М., Симановский Я. О., Гречников А. А., Алимпиев С. С. Лазерная абляция и ионизация излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении в масс-спектрометрии органических соединений // Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – №. 1. – С. 55-59.

Один из возможных механизмов формирования самородного железа на Луне

Мохов А.В., Горностаева Т.А., Рыбчук А.П., Карташов П.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), avm8okhov@gmail.com

При исследовании методами аналитической электронной микроскопии пробы лунного грунта, доставленного из Моря Кризисов автоматической станцией Луна-24, были обнаружены железные шарики размером 1 - 15 мкм. Стоит отметить, что в лунном грунте шарики самородного железа встречаются очень часто и их размер в большинстве случаев составляет от долей до несколько мкм. Обнаруженные нами шарики относительно крупные и, кроме того, имеют заметное содержание серы - до 8 мас.% (рис. 1). Для детального изучения один из таких шариков был разрезан пополам с помощью двухпучкового электронного FIB-микроскопа TESCAN AMBER. Срез выявил равномерно распределённые в матрице самородного железа округлые включения, состоящие из сплава железа с серой, а также тонкое наноразмерное покрытие всего шарика самородной серой (рис. 2).

Предполагается, что некий сульфид железа подвергся термическому воздействию в ходе импактного процесса, в результате чего произошло частичное испарение серы, дифференциация расплава на чистое железо и обогащённые остаточной серой области. После застывания шарика часть испарённой серы сконденсировалась на его поверхности.

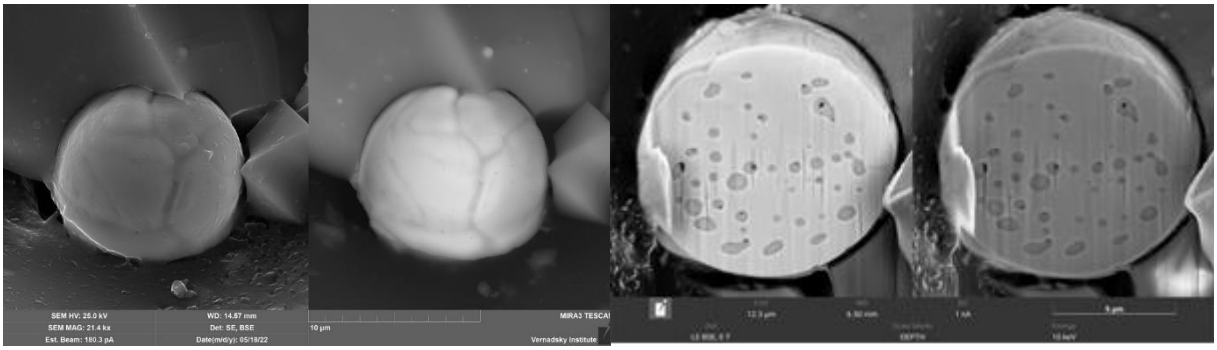


Рис. 1. Железный шарик, содержащий серу. Слева снимок во вторичных электронах, справа – в отражённых.
Рис. 2. Срез этого железного шарика. Слева снимок в отражённых электронах, справа – во вторичных.

Работа выполнена за счёт бюджетных средств в рамках госзадания ГЕОХИ РАН по теме "Новые комплексные подходы к фундаментальной проблеме изучения химического состава, трансформации и миграции наночастиц и легкоподвижных форм элементов в окружающей среде".

Сессия: 29-Ст/53 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 545 / Стендовый

Методика определения содержаний редких и радиоактивных металлов методом рентгеноспектрального микроанализа в природных образцах

Кононкова Н.Н., Сорохтина Н.В., Липницкий Т.А.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 19, nnzond@geokhi.ru

Выполнение максимально точного микрозондового анализа минералов-носителей высокозарядных катионов (гр. перовскита, пирохлора, цирконолита и др.) является востребованным в науках о Земле. В ходе работ внесены существенные дополнения и изменения методик рентгеноспектрального микрозондового анализа минералов со сложным многокомпонентным составом. Для отработки стандартов были выбраны природные объекты с варьирующими парными компонентами – Th-U, Nb-Ta, LREE-TREE. Показано, что для корректного определения высоких содержаний компонентов необходимо использовать либо синтетические моносоединения (металлы – Nb, TRa, Hf) либо оксиды этих элементов (торианит). Проведение аналитических измерений состава фаз на микроанализаторе Cameca SX 100 позволило разработать методики определения с минимизацией погрешностей измерений. Сложность исследования минералов высокозарядных элементов определяется большой вариативностью их состава, наличием широкого изовалентного и гетеровалентного изоморфизма между катионами. Учитывая эффекты взаимного наложения линий, а также смещение пика аналитических линий в зависимости от видов химической связи были выбраны аналитические параметры (стандартные образцы состава, характеристика линий сравнения и нижняя граница определяемых содержаний). Качество результатов рентгеноспектрального микроанализа определяется не только выбором условий анализа, но и оценкой пригодности образца сравнения (однородность на макро- и микроуровне и устойчивость под воздействием электронного пучка) и методами расчета. При разработке метрологических рекомендаций микрозондового определения содержания редких и радиоактивных элементов в образцах многокомпонентного состава исходными были корректность и достоверность получения аналитических данных. В предлагаемой методике были выбраны следующие параметры: ускоряющее напряжение 15 - 20 кВ, ток зонда варьировался от 20 до 50 nA, в зависимости от физико-химических параметров исследуемого образца. Отдельным вопросом встает правильность выбора положения фона для каждой аналитической линии. Так, например, если положение фона для F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn достаточно хорошо изучены, то вопрос о положении фона для U, Th, Pb и группы редких земель остается открытым. Путем эмпирического подхода установлены наиболее рациональные положения измерения фона. В отдельных случаях приходилось применять дифференциальный режим регистрации аналитической линии, что приводит к незначительному ухудшению предела обнаружения, но существенно улучшает правильность результата в случае наличия наложения аналитических линий. Расчет концентраций при массовом анализе проводился с использованием стандартных методик PAP или ZAF - коррекции, а также сравнение полученных результатов по разным методикам и различным приборам (лаборатория рентгеноспектральных методов ОАО «Гиредмет» ГНЦ РФ, аналитик Куликова И.М.).

Полученные нами и альтернативно в сторонней лаборатории данные по минералам показали хорошую сходимость, что доказывает верность выбранных подходов и методов. Контроль правильности полученных результатов осуществлялся при измерении образцов известного состава как неизвестного, и исходя из теоретических расчетов стехиометричности полученных составов.

Сессия: 29-Ст/54 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 45 / Стендовый

Качественное определение инертного газа ксенона в плазме крови человека методом газовой хроматографии тандемной масс-спектрометрии

Постников П.В., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Мочалова Е.С., Жовнерчук Е.В.

Национальная антидопинговая лаборатория (институт)
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НАДЛ МГУ),
г. Москва, ishutenko@dopingtest.ru

Еще с 50-х гг. XX в. инертный газ ксенон начали использовать в качестве ингаляционного анестетика и наркотического агента. Благодаря его нейро-, кардио- и ренопротективным свойствам и практически полному отсутствию побочного действия на организм человека, он достаточно быстро доказал свою пользу в клинической практике. Исследования показали, что этот эффект достигается за счет ингибирования обратного захвата норадреналина, увеличения выработки специфического регуляторного белка HIF-1α гипоксия-индуцируемого фактора, что приводит к увеличенной секреции гормона эритропоэтина, отвечающего за образование красных кровяных клеток – эритроцитов, и, как следствие, повышению кислородной емкости крови. Данный эффект ксенона делает его привлекательным для использования в качестве допингового агента недобросовестными спортсменами в спорте высших достижений для искусственного повышения толерантности к физической нагрузке и получения конкурентных преимуществ. С 2014 года газ включен в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) как потенциальный активатор гипоксия-индуцируемого фактора, в соответствии с пунктом 1.2 статьи S2 «Пептидные гормоны, факторы роста, подобные субстанции и миметики».

В настоящее время по проблематике определения ксенона в образцах биологических жидкостей опубликовано всего лишь несколько статей, часть данных требует дополнительной проверки и исследований.

В НАДЛ МГУ проводятся исследования для разработки методики качественного определения ксенона в образцах плазмы крови методом газовой хроматографии тандемной масс-спектрометрии (ГХ-МС/МС). В качестве добровольцев выступали мужчины и женщины разного возраста, которым в течение 5 дней проводились ингаляции смесью ксенон/кислород с увеличением соотношения концентрации ксенона в смеси и продолжительностью времени ингаляции от 10 минут до 30 минут. Для исследования был взят чистый газ медицинской чистоты 99.9999%.

При помощи газового хроматографа модели Trace 1310, масс селективного детектора TSQ (Thermo Scientific, США) и вспомогательного оборудования проведен подбор целого спектра необходимых параметров для валидации методики - условий пробоподготовки образцов плазмы, хроматографического разделения и масс-спектрометрических параметров. В рамках разработки методики определены следующие метрологические характеристики: селективность, предел качественного определения, стабильность образцов при хранении.

Внесение новой высокочувствительной методики обнаружения ксенона в образцах плазмы крови в область аккредитации антидопинговой лаборатории позволит качественно пополнить ее методологический арсенал, снизить вероятность применения инертного газа в качестве допингового агента и количество возможных дисквалификаций спортсменов за его использование.

Сессия: 29-Ст/55 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 518 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Перфторацильные дериватизирующие реагенты в идентификации продуктов деструкции токсичных химикатов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Новиков Р.И., Новикова И.В., Алексенко С.С., Смирнова Ж.В., Кондратьев В.Б.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») ГНЦ РФ, Москва, E-mail: dir@gosniiokht.ru

Важность совершенствования подходов скрининга токсичных химикатов (ТХ), а также их маркеров в экологических и техногенных пробах обусловлена существующей угрозой применения химического оружия в террористических атаках и локальных конфликтах.Она связана с необходимостью выявления всевозможных продуктов деструкции и прекурсоров ТХ для повышения достоверностиих идентификации. Известно, что многие производные ТХ представляют собой полярные и/или термолабильные, а также высоколетучие соединения. Это затрудняет их определение методом газовой хроматографии (ГХ), являющимся одним из основных в анализе проб на наличие соединений, относящихся к Спискам Приложения по химикатам Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении (Конвенция).Одним из способов решения данной проблемы является химическая модификация целевых компонентов пробы. С целью оперативности скрининга и охвата максимально возможного числа соединений перспективным является использование реагентов, позволяющих дериватизировать в одном определении различные продукты деструкции и прекурсоры ТХ.

В работе рассмотрены результаты перфторацилирования пинаколилового спирта (ПС) ипродуктов гидролиза β-галогенированных тиоэфиров, являющихся производными различных классов ТХ. В качестве дериватизирующих реагентов рассмотрены ангидриды кислот (трифторуксусной,пентафторпропионовой, гептафтормасляной(ГФМА)и нонафторамиловой (НФАА)), имидазольные производные (*N*-трифторацетил-, *N*-пентафторпропионил-,*N*-гептафторбутирилимидазол (ГФБИ)) и *N*-метил-*N*-бис-(трифторацетамид). Например, преимуществами ацилирования ПС являются проведение реакции при комнатной температуре, быстрота (5 мин), стабильность перфторацильных производных к присутствию влаги. Показано, что оптимальными реагентами, обеспечивающими максимальный по интенсивности сигнал продукта, являются ГФМА,НФААи ГФБИ. Предел обнаружения для ГФБ-и НФА-производных составил 10 нг/мл (режим полного сканирования ионов). Линейная градуировочная зависимость получена в интервале концентраций 0,1–100 мкг/мл. Разработанная процедура применена в 48 профессиональном тесте Организации по запрещению химического оружия (ноябрь, 2020 г.) для определения пинаколилового спирта в виде гептафторбутирильного производного в образце санитайзера.

Сессия: 29-Ст/57 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 650 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Влияние добавок α- и β-циклодекстринов в глицерине и ПЭГ на разделение изомеров молекул объёмного, плоского и линейного строения в условиях газожидкостной хроматографии

Яшкин С.Н.[1], Базилин А.В.[1], Бочаров Ф.Р.[2], Яшкина Е.А.[2], Светлов Д.А.[2,3]

[1]*Самарский государственный технический университет, Самара, snyashkin@mail.ru*
[2]*Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, yashkina11@mail.ru*
[3]*Испытательная лаборатория по Самарской области ФГБУ "ЦЛАТИ по ПФО" Самара, E-mail: dasvetlov@mail.ru*

Макроциклические соединения (циклодекстрины (ЦД), каликсарены, кукурбитурилы, краун-эфиры и др.) и их производные представляют особый интерес для молекулярной хроматографии в качестве эффективных селекторов в составе сорбентов для разделения близких по свойствам различных изомеров органических соединений, в том числе и энантиомеров. Вместе с тем, несмотря на огромное число теоретических работ по изучению закономерностей образования супрамолекулярных комплексов ″гость-хозяин″, аналитические возможности этой группы селекторов исследованы недостаточно. Вместе с тем, потенциал супрамолекулярных сорбентов в решении задач концентрирования и разделения как органических, так и неорганических соединений далеко не исчерпан.

В работе методом равновесной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) определены параметры удерживания и константы комплексообразования большой группы молекул линейного, плоского и каркасного строения на модельных НЖФ глицерин и полиэтиленгликоль с добавками α- и β-ЦД. Показано, что самые высокие значения констант комплексообразования в ряду изученных соединений наблюдаются в случае объёмных производных, что объясняется близкими размерами адамантанового фрагмента и внутренней полости β-ЦД. При этом значения констант комплексообразования в ряду изологов (например, декан, циклодекан, нафталин и адамантан) могут различаться на несколько порядков. Особенностью изученных хроматографических фаз является возможность внешнесферного комплексообразования полярных сорбатов с *экзо*-циклическими ОН-группами ЦД. Последнее в ряде случаев может быть использовано как дополнительный фактор при варьировании селективности бинарных НЖФ полярная матрица - α(β)-ЦД. Нами впервые предложен термин *размерность структурной селективности сорбента*, характеризующий способность поверхности распознавать молекулы линейного, плоского и объемного строения. Показано, что изученные в работе ЦД-содержащие сорбенты относятся к 3D-сорбентам, поскольку проявляют чрезвычайно высокую чувствительность к структуре объёмных молекул. Было предложено использовать адамантан и его изологи в качестве реперного ряда для оценки 3D-селективных свойств циклодекстриновых сорбентов в газовой хроматографии.

Исследованные сорбенты были использованы для разделения синтетической смеси 1-амино-3,5-диметиладамантана, применяемого в качестве лекарственного препарата *мемантин*. Побочными соединениями при получении мемантина являются продукты аминирования 1,4-диметиладамантана, характер физиологической активности которых до конца не выяснен. Как и в случае разделения этой смеси изомеров на колонках с ГТС в условиях ГАХ, добиться полного разделения всех девяти изомеров на колонках глицерин(ПЭГ)–β-ЦД нельзя по причине близких геометрических параметров некоторых *цис*-/*транс*-изомеров диметиламиноадамантанов. Однако, среди всех возможных изомеров, 1-амино-3,5-диметиладамантан характеризуется самыми высокими константами комплексообразования с β-ЦД, что может быть использовано для концентрирования и выделения целевого соединения из синтетической смеси.

Сессия: 29-Ст/58 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 651 / *Доклад не был представлен* Стендовый

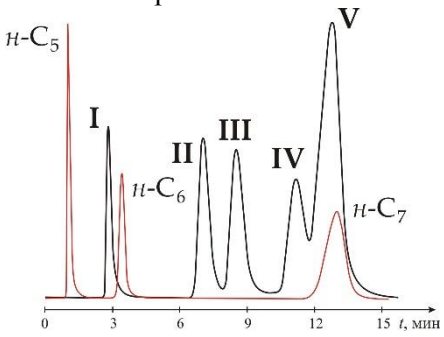
Разделение и идентификация изомерных метилциклогексанолов на графитоподобных адсорбентах в условиях газовой и жидкостной хроматографии

Дмитриев Д.Н.[1], Яшкин С.Н.[1,2], Светлов Д.А.[1,3], Яшкина Е.А.[1]

[1]Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, yashkina11@mail.ru
[2]Самарский государственный технический университет, Самара, snyashkin@mail.ru
[3]Испытательная лаборатория по Самарской области ФГБУ "ЦЛАТИ по ПФО" Самара, E-mail: dasvetlov@mail.ru

В настоящее время в практике аналитической химии для разделения сложных смесей изомеров органических соединений успешно применяют метод капиллярной газожидкостной хроматографии на неполярных НЖФ с масс-спектрометрическим детектированием. Однако при ГХ-МС разделения смесей пространственных изомеров большой группы циклоалканов однозначно идентифицировать разные изомеры оказывается практически невозможно из-за близости их хроматографических и масс-спектрометрических характеристик. Хорошей альтернативой ГЖХ являются графитоподобные адсорбенты (графитированная термическая сажа (ГТС) и её аналоги), характеризующиеся высокой чувствительностью к геометрическому строению разделяемых адсорбатов. Важным достоинством при разделении на колонках с ГТС является возможность предсказания порядка элюирования структурных изомеров исходя из особенностей их молекулярного строения. Теоретической базой для априорной оценки величин удерживания на ГТС является полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции (ПЭМСТА). Ранее уже было показано, что сочетание ПЭМСТА-расчётов и масс-спектрометрической информации позволяет безошибочно идентифицировать отдельные изомеры в сложных по составу смесях.

В настоящей работе в условиях равновесной газоадсорбционной хроматографии выполнено хроматографическое разделение синтетической смеси семи изомерных метилциклогексанолов. Разделение синтетической смеси проводили на стеклянной колонке длиной 100 см и внутренним диаметром 1.2 мм, заполненной ГТС марки *Carbopack C HT* (*Supelco*) с диаметром частиц 60/80 mesh, массой 0.759 г и удельной поверхностью 10 м^2/г. На рис. показана хроматограмма разделения исследованной смеси (110°C). Видно, что из ожидаемых семи пиков, имеется только пять, что свидетельствует о наличии не разделившихся изомеров. Идентификация отдельных изомеров была выполнена с помощью молекулярно-статистических расчётов, позволивших установить следующий порядок выхода изомеров: 1-метилциклогексанол (пик I), *цис*-4-метилциклогексанол (пик II), *цис*-2-метилциклогексанол + *цис*-3-метилциклогексанол (пик III), *транс*-4-метилциклогексанол (пик IV), *транс*-2-метилциклогексанол + *транс*-3-метилциклогексанол (пик V). Отметим, что в случае изомерных диметилциклогексанов, порядок выхода изомеров немного отличается; 1,4-диметил- удерживается сильнее пары изомеров 1,2- и 1,3-диметилциклогексанов. В интервале температур от 353К до 423К экспериментально определены индексы удерживания Ковача (ИУ) и основные термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) – константы Генри адсорбционного равновесия, мольные стандартные теплоты и энтропии адсорбции, а также оценены величины теплоемкости адсорбции. Установлены оптимальные условия хроматографического разделения рассмотренных адсорбатов.



Сессия: 29-Ст/59 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 652 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Адсорбционно-хроматографические и селективные свойства молекулярных кристаллов фуллерена C_{60}

Дмитриев Д.Н.[1], Яшкин С.Н.[1,2], Светлов Д.А.[1,3], Яшкина Е.А.[1]

[1]Самарский региональный центр для одарённых детей, Самара, yashkina11@mail.ru
[2]Самарский государственный технический университет, Самара, snyashkin@mail.ru
[3]Испытательная лаборатория по Самарской области ФГБУ "ЦЛАТИ по ПФО" Самара, E-mail: dasvetlov@mail.ru

Благодаря огромному разнообразию аллотропных форм углерода, адсорбенты на их основе имеют практически неограниченные возможности в решении актуальных задач методов разделения и концентрирования. Кроме того, в последние годы наблюдается растущий интерес к этой группе адсорбентов, что связано как с расширением сферы их практического применения, так и с открытыми новыми уникальными свойствами аллотропных форм углерода. Несмотря на существенные различия в морфологии поверхности различных форм углерода, все их объединяет высокие термическая и химическая устойчивость, что позволяет применять эти адсорбенты даже в экстремальных условиях химического анализа (высокие температуры, сверхкислые и сверхщелочные среды, суб- и сверхкритические условия и т.д.). Вместе с тем, адсорбционный потенциал адсорбентов на основе углерода хорошо исследован лишь для графитоподобных материалов (графитированная термическая сажа (ГТС), Hypercarb и др.) и активных углей, в то время как сорбционно-селективные свойства других, в частности, наноструктурированных форм, исследованы недостаточно.

В настоящей работе методом газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) исследован комплекс адсорбционно-хроматографических свойств поверхности молекулярных кристаллов фуллерена C_{60} для предельно разбавленных проб адсорбатов в газовой фазе. С целью комплексного изучения свойств поверхности кристаллов C_{60}, были определены значения дисперсионного компонента свободной энергии поверхности, теплот и энтропий адсорбции *н*-алканов и их производных на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60}. Полученные значения сопоставлены с аналогичными величинами для ГТС разных марок. Показано, что поверхность кристаллов фуллерена C_{60} характеризуется самыми низкими значениями дисперсионного компонента свободной энергии поверхности среди адсорбентов на основе аллотропных форм углерода, однако, как и в случае ГТС, поверхность молекулярных кристаллов C_{60} близка к энергетически однородной. Вместе с тем, в отличие от графитоподобных адсорбентов, из-за кривизны поверхности фуллеренов, степень перекрывания *p*-орбиталей атомов С нарушается, что приводит к электронодефицитному характеру поверхности и возрастанию её селективности в отношении сорбатов с нуклеофильными свойствами (амины, спирты, тиолы и др.). Впервые оценено значение фрактальной размерности поверхности кристаллов C_{60}, равное ≈ 1.7 (у ГТС ≈ 2.0). Таким образом, адсорбционная селективность поверхности кристаллов C_{60} определяется двумя основными факторами: 1) делокализованными на поверхности положительными зарядами (сорбент II типа по классификации А.В. Киселёва); 2) кривизной поверхности, обуславливающей структурную селективность в отношении молекул объёмного строения. На основании полученных данных были предложены новые аналитические решения по разделению сложных смесей полярных структурных и пространственных изомеров (амино-, гидрокси-, галогенпроизводные алканов, аренов и адамантана) на микронасадочных колонках с кристаллами C_{60} (длина до 1 м, внутр. диаметр 1 мм). По сравнению с ГТС удерживание на колонках с C_{60} характеризуется меньшими временами выхода адсорбатов, однако значения факторов разделения в ряде случаев оказываются выше.

Сессия: 29-Ст/60 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 88 / Стендовый

Сборные бумажные микрофлюидные системы с наноструктурами серебра для определения пероксидов

Фурлетов А.А.[1], Власихина А.А.[1], Апяри В.В.[1], Дмитриенко С.Г.[1], Золотов Ю.А.[1,2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*
E-mail: aleksei_furletov@mail.ru

Бумажные микрофлюидные системы (БМФС) представляют собой проточные аналитические системы, в которых транспорт жидкости осуществляется за счет ее движения по бумаге от зоны ввода до зоны детектирования. К достоинствам БМФС можно отнести экономичность изготовления, портативность, простоту в эксплуатации, биосовместимость, минимальный расход реагентов, а также отсутствие необходимости использовать механизированное оборудование для прокачивания пробы.

Наиболее распространенным аналитическим методом, используемым совместно с БМФС, является цифровая колориметрия. Данный способ детектирования аналитического сигнала характеризуется простотой используемого оборудования, такого как сканеры, цифровые фотоаппараты и даже смартфоны. Эта особенность открывает перспективы практического применения БМФС в разработке простых и недорогих тест-средств для решения актуальных задач аналитической химии. Одной из таких задач является определение различных пероксидов — в первую очередь пероксида водорода, поскольку данное соединение и связанные с ним активные формы кислорода (анион-радикалы, гидроксильные радикалы и др.) играют важную роль в биохимии, медицине и мониторинге окружающей среды.

Цель настоящей работы состояла в создании сборных бумажных микрофлюидных систем с наноструктурами серебра для определения пероксидов.

Предложены системы, основанные на окислении наночастиц, иммобилизованных на бумажной основе, которое сопровождается уменьшением полос локализованного поверхностного плазмонного резонанса и обесцвечиванием зон детектирования. Показана возможность применения мини-спектрофотометра – калибратора мониторов для регистрации спектральных характеристик наночастиц на зоне детектирования БМФС и аналитического сигнала, обусловленного их взаимодействием с пероксидами. Обоснованы способы твердофазно-спектрометрического определения пероксида водорода, ди(*трет*-бутил)пероксида и надуксусной кислоты. В качестве реагентов, наносимых на зону детектирования, предложены наночастицы серебра сферической и тригонально-призматической морфологии. Оценены аналитические характеристики твердофазно-спектроскопических способов определения указанных пероксидов. Пределы обнаружения пероксидов составляют 0.1–0.7 мкг для сферических наночастиц серебра и 0.2–0.8 мкг для треугольных нанопластинок. Разработанный способ определения пероксида водорода применен для анализа гидроперита, оксигента для волос и зубной пасты. Соответствие полученных результатов данным, заявленным производителями, и данным, полученным независимыми методами, свидетельствует о правильности разработанных методик. Показана возможность использования смартфона для регистрации аналитического сигнала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ по гранту № 18-73-10001 (https://rscf.ru/project/18-73-10001/). Отдельные эксперименты выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Сессия: 29-Ст/61 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 335 / Стендовый

ВЭЖХ-МС/МС определение метаболитов нитрофуранов совместно с другими ветеринарными препаратами в курином мясе: влияние ультразвука, кислотности раствора и температуры

Мелехин А.О.[1,2], Толмачева В.В.[1], Апяри В.В.[1], Дмитриенко С.Г.[1]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
[2] *Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория, Москва, Россия*
E–mail: artem150196@mail.ru

Нитрофураны (НФ) — класс синтетических антибактериальных и противопаразитарных препаратов широкого спектра действия. При попадании в организм животных НФ быстро метаболизируются, а их метаболиты остаются в продуктах животного происхождения в течение длительного времени в виде связанных с белками соединений. После того как было установлено, что метаболиты НФ обладают мутагенными и канцерогенными свойствами, во многих странах, включая Россию, использование этих препаратов в животноводстве полностью запрещено, но их продолжают использовать по причине высокой эффективности и низкой стоимости.

Из-за высокой полярности и низкой молекулярной массы определение метаболитов НФ в пищевых продуктах проводят после длительной пробоподготовки, включающей кислотный гидролиз, дериватизацию и очистку. В официальных методиках, утвержденных в разных странах, метаболиты НФ определяют методом ВЭЖХ-МС/МС, а в качестве дериватизирующего агента используют 2-нитробензальдегид, причем дериватизацию проводят одновременно с гидролизом (0.1 –0.2 М HCl, 16 ч при 37–40°C), а очистку гидролизатов – методом ЖЖЭ с использованием этилацетата. Пробоподготовка является самым длительным и трудоемким этапом анализа, поэтому вопросы оптимизации условий кислотного гидролиза и более эффективных способов очистки гидролизатов остаются актуальным.

Ранее для дериватизации метаболитов НФ при их определении методом ВЭЖХ-МС/МС в куриных яйцах мы предложили использовать новый дериватизирующий агент 5-нитро-2-фуральдегид (5-НФА), а для очистки гидролизата – сверхшитый полистирол (ССПС). Цель настоящей работы состояла в изучении возможности сокращения времени кислотного гидролиза и дериватизации за счет изменения концентрации HCl, температуры и применения ультразвука. В качестве объектов исследования использовали куриное мясо, полученное от цыплят бройлеров, которые в течение 10 дней получали НФ в виде инъекций. Очистку гидролизатов проводили методом ТФЭ с использованием ССПС. Показано, что повышение концентрации HCl от 0.1 до 0.5 М и температуры от 40 до 80 °C при одновременном воздействии ультразвука позволило сократить время гидролиза с 16 ч до 20 мин. Найденные условия применены для ВЭЖХ-МС/МС определения метаболитов четырех запрещенных НФ не только в курином мясе, но и в печени, сердце и желудках.

На основе подобранных условий проведена валидация разработанной методики по определению метаболитов фуралтадона, фуразолидона, нитрофурантоина, нитрофуразона и еще 31 ветеринарного препарата в курином мясе. Анализ загрязненного куриного мяса показал, что результаты определения предложенной методикой удовлетворительно совпадают с данными, полученными гостированными методиками (ГОСТ 32014-2012, 32797-2014, 34533-2019).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №18-73-10001, https://rscf.ru/project/18-73-10001/).

Сессия: 29-Ст/62 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 108 / Стендовый

Сорбционные свойства квантовых точек CdS с природными и синтетическими полимерными оболочками на воздухе

Харланова А.Г., Звягина О.В., Кучменко Т.А., Умарханов Р.У.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж
kharlanova.arina@yandex.ru

Особый интерес для обеспечения качества жизни рядовых граждан имеют направления по разработке умных тест-средств на основе современных индикаторных материалов и наполнителей. Наноматериалы обеспечивают высокие ёмкостные характеристики и способствуют снижению пределов обнаружения и определения целевых компонентов (аналитов). Их функционал позволяет совместить накопление и индикацию присутствия целевых компонентов без добавления хромофоров или применить хромофорные реагенты с изменением их спектральных характеристик. Наноматериалы на основе квантовых точек в растворах и контактных системах демонстрируют изменение собственного свечения из-за стоксовского сдвига спектра эмиссии при взаимодействии с аналитами. Сущность исследования заключается в оценке возможности применения систем на основе квантовых точек сульфида кадмия в аналитических тест-системах с флуоресцентным откликом на летучие органические соединения.

Практически мало изучены потенциально флуориметрически активные материалы для получения информации в бесконтактных системах (например, умные этикетки) и в контактных с реакцией на химические биомаркеры - летучие вещества, которые выделяются живыми организмами в результате жизнедеятельности. При этом важны химические биомаркеры, как естественных метаболических процессов человека, животных, так и патологических, связанных с агрессией патогенных микроорганизмов и нарушением нормального цикла метаболических реакций. К таким химическим биомаркерам относятся: спирты, кетоны, альдегиды, предельные и непредельные кислоты, особенно азот- и серосодержащие вещества, аммиак. Неинвазивная диагностика заболеваний уже применяется в некоторых странах – это глюкозо-водородный тест дыхания для диагностики чрезмерного бактериального роста в кишечнике, водородный тест дыхания на непереносимость лактозы и тест дыхания на мочевину для обнаружения зараженности желудка Helicobacter pylori.

Квантовые точки неорганической природы, как наноразмерные структуры, способствуют априори более интенсивному обратимому или частично обратимому взаимодействию с органическими полярными соединениями. В научной литературе встречаются сообщения об их успешном применении для детектирования ряда летучих биомаркеров. Однако какие-либо систематические исследования свойств квантовых точек по отношению к летучим химическим биомаркерам в воздушной среде отсутствуют. Потенциально хорошо управляемыми флуоресцентными свойствами с различным стоксовским сдвигом излучения в легко возбудимой области эмиссии характеризуются широкозонные полупроводниковые соединения в виде флуоресцентных нанокристаллов с разной оболочкой для их стабилизации на основе полимеров. За счет подбора полимеров возможно изменять свойства поверхности всей системы на основе квантовой точки и наблюдать гашение или изменение излучения. А воздушная среда позволяет и вовсе удалять оболочку квантовой точки, стабилизирующую в жидких средах коллоидную систему. Исследования сорбционных и спектральных свойств таких систем как потенциально пригодных материалов в тест-системах нового поколения для неинвазивного и бесконтактного анализа живых систем единичны (умные этикетки) или отсутствуют (умные пластыри).

Работа частично выполнена за счет гранта «У.М.Н.И.К.-2020» № 16708ГУ/2021.

Сессия: 29-Ст/63 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 187 / Стендовый

Ферметативно-сенсориметрический анализ пищевых липидсодержащих систем

Никулина А.В., Кучменко Т.А., Тимохина В.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, nik_a_68@mail.ru

Липидсодержащие пищевые системы часто подвергаются фальсификации – в том числе добавлению заменителей молочного жира в сливочное масло, творожную массу, сметану, пломбир. После вступления в силу с 11 января 2019 г. изменений Технического регламента Таможенного союза "О безопасности молока и молочной продукции" (ТР ТС 033/2013), обязавших производителей отражать наличие растительных жиров в наименовании продукции, количество таких фальсификатов резко сократилось. Однако, по данным Роскачества замена молочного жира растительным выявлена в одной из семи исследованных торговых марок сметаны (2020), в трех из двадцати двух марок шоколадного пломбира (2021). Росконтроль заявляет о фальсификации четырнадцати из девяноста торговых марок сливочного масла. Заменитель молочного жира – это смесь растительных жиров, эмульгированных лецитином, для достижения однородности и консистенции сливочного масла. В молочном жире, наоборот, содержание лецитина понижено, так как большая его часть удаляется с пахтой на стадии взбивания сливочного масла. Лецитин является смесью фракций фосфолипидов и способен блокировать активные центры панкреатической липазы [1], поэтому от его присутствия в образце зависит скорость ферментативного гидролиза липидов пищевых систем. Ферментативное расщепление липидов молочного жира протекает быстрее.

Продуктами гидролиза, как молочного жира, так и его заменителей, являются глицерин и смесь жирных кислот. Глицерин характеризуется высоким гидратным числом. Его образование из гидрофобных липидов приводит к резкому уменьшению количества паров воды в равновесной газовой фазе над образцом, что можно высокочувствительно зафиксировать методом пьезокварцевого микровзвешивания. Определения проводили на мультианализаторе газов «МАГ-8» с инжекторным вводом пробы. В качестве модификаторов пьезокварцевые резонаторов использовали покрытия с повышенным сродством к водным парам (поливинилпирролидон, пентаэритриттетрабензоат, гидроксиапатит). Набор из 8ми сенсоров формировали по смешенному типу: поли- и мультисенсорнным. В частности, одним и тем же покрытием модифицировали несколько резонаторов для повышения чувствительности и снижения влияния шумов на результаты детектирования (полисенсорный тип массива). Для проведения гидролиза применяли ферментативный препарат, содержащий панкреатическую липазу с активностью 6000 Е в присутствии медицинской желчи. Проведение анализа при комнатной температуре (23 ± 2) °С значительно его упрощает. При этом выполнение гидролиза в неоптимальных условиях значительно замедляет скорость гидролиза и нивелирует действие температуры на результаты ферментативно-сенсориметрического анализа. Определение природы масел устанавливали по отношению площадей интегральный аналитических сигналов массива сенсоров в парах равновесной газовой фазы, отобранной над образцом на 20 и 40 мин. гидролиза. Предлагаемый метод прост в исполнении, общее время анализа составляет 60 мин. Апробирован на модельных и реальных объектах.

Список литературы:

Садовой В.В. Оценка профилактических свойств биологически активной добавки [Текст] / В.В. Садовой, Т.В. Щедрина, Д.Ю. Веревкина // Евразийский союз ученых – 2015. – № 10-1 (19). – С. 49-51

Сессия: 29-Ст/64 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 469 / Стендовый

Прогностические возможности газовых сенсоров для оценки микробиологических показателей биопроб органов дыхания телят

Шуба А.А., Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Черницкий А.Е.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, *shuba1nastya@gmail.com*

Разработка новых способов и альтернативных методик определения дорогостоящих и время затратных показателей реальных объектов является одним из важных направлений в аналитической химии. Важным показателем, связанным с наличием и развитием патологии являются микробиологические показатели биологических объектов (наличие патогенных микроорганизмов, уровень бактериальной обсемененности). Применение косвенных методов для оценки таких показателей также является перспективным направлением, среди которых особое место занимают системы на основе химических сенсоров.

Цель работы – оценка возможности прогнозирования наличия патогенных микроорганизмов и общей бактериальной обсемененности биологических проб телят с применением газовых химических пьезокварцевых сенсоров.

В качестве объектов исследования выбраны биологические пробы от 14 телят – носовая слизь, носовые и трахеальные смывы, части органов дыхания (бронхи, легкие). Анализ отобранных проб проводили методом бактериального посева на питательные среды, а также были выполнены микологические и молекулярно-генетические исследования на восемь основных возбудителей заболеваний. Исследование газовой фазы от проб носовой слизи и частей органов дыхания в режиме самопроизвольной фронтальной диффузии проводили на приборе «Диагност-Био-8». В качестве покрытий химических пьезокварцевых сенсоров были выбраны четыре полимерных сорбента, три макромолекулярных вещества и многослойные углеродные нанотрубки. Покрытия сенсоров формировали различными способами, для каждой фазы обеспечивающими воспроизводимость сорбционных свойств поверхностей. В качестве выходных данных сенсоров для прогнозирования микробиологических показателей применяли аналитические сигналы каждого сенсора и дополнительные расчетные параметры массива сенсоров, которые отражают особенности состава газовой фазы объекта – всего 148 переменных для каждой пробы.

Установлено, что в пробах носовых и трахеальных смывов, а также в частях органов дыхания от одного теленка присутствуют различные патогенные микроорганизмы. Всего в биопробах идентифицировано 13 различных типов патогенных микроорганизмов, наиболее часто встречающимися среди которых являются кишечная палочка и энтерококки, дрожжеподобные грибы, аденовирус и патогенные микоплазмы. Установлены статистически значимые и достоверные корреляции между расчетными параметрами массива сенсоров и присутствием в пробах *E.coli, Ent. faecium, Ent. faecali*, дрожжеподобных грибов, аденовируса. Также установлена значимая взаимосвязь между семью параметрами массива сенсоров и общей бактериальной обсемененностью трахеальных смывов телят. Статистически значимо коррелирующие параметры массива сенсоров были взяты в качестве исходных переменных для дальнейшей математической обработки. Построена регрессионная модель с погрешностью не более 20 % для прогнозирования общей бактериальной обсемененности проб по результатам анализа их газовых фаз массивом сенсоров. Также построены математические модели дифференциации вида патогена в биопробах с применением дискриминационного анализа. Следовательно, возможно применение массива пьезосенсоров для прогнозирования микробиологических показателей проб.

Сессия: 29-Ст/65 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 243 / Стендовый

Сохранение информации о летучих соединениях биопроб с предельным ограничением объема детектора на основе сенсоров

Кучменко Т.А.[1], Доровская Е.С.[1], Менжулина Д.А.[2], Сметанкина А.В.[3], Битюкова В.В.[3]
[1] *Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*
[2] *Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,*
[3]*АО "Многопрофильная лечебно-диагностическая клиника", Воронеж*
tak1907@mail.ru

Во всем мире среднее число пациентов с инфекционно-воспалительными заболеваниями занимает первое место среди остальных в гинекологии. У каждой 4-й пациентки, перенесшей воспаление, развивается бесплодие, невынашивание или внематочная беременность, фетоплацентарная недостаточность и синдром хронической боли. Для диагностики гинекологических заболеваний применяют стандартные клинические методы исследования, которые не позволяют в момент приема специалистом в кабинете определить выраженность воспалительного процесса (кроме явных), оценить клиническую эффективность применяемого лечения и выбрать оптимальную тактику ведения пациента. Современным направлением клинической диагностики является оценка состояния организма, отдельных органов и систем по наличию определенных газов и паров веществ, связанных с заболеванием, в биопробах. Легколетучие вещества маркеры, выделяемые биопробой, являются отражением процессов в организме. Состав и соотношение концентраций в смеси несут диагностическую информацию в случае минимальных изменений от момента забора проб до детектирования. Ранее был разработан аналитический подход для быстрой диагностики гинекологических заболеваний, основанный на скрининге летучих соединений цервикальной слизи с использованием портативного «электронного носа», функционирующего на семи массочувствительных пьезосенсорах с наноструктурированными модификаторами электродов, использовался для обнаружения высоко летучих биомолекул в образцах цервикальной слизи и определения гинекологического статуса пациента: «условно здоровые», «ремиссия», «воспаления/инфекция» непосредственно в кабинете для консультаций.

Целью работы являлась оценка возможности аналогичного разделения проб на группы с применением меньшего числа сенсоров при максимальном уменьшении объема детектора. Сбой или дрейф базовой линии хотя бы одного из сенсоров в массиве приводит к увеличению доли ложных результатов. Повышение числа сенсоров приводит к росту стоимости прибора и усложнению алгоритмов обработки полученной информации. Уменьшение числа чувствительных элементов в детекторе позволит уменьшить его размер. Для 7 сенсоров число регистрируемых данных при анализе биопробы за одно измерение составляет 1400. В результате уменьшения информации массива сенсоров проверяли возможность ранжирования проб на группы по сигналам одного из них с фазой гидроксиапатита кальция (ГА). Наиболее простым аналитическим сигналом сенсорной системы, позволяющим без применения расчетов и математических программ ранжировать пробы на группы является площадь визуального отпечатка ($S_{в.о.}$,Гц·с.). Установлено, что по сигналам одного пьезосенсора при фронтальном вводе паров биопроб, возможно проведение ранжирования проб на группы по площади визуального отпечатка за полное время измерения (200 с), при этом фронтальный ввод паров в околосенсорное пространство производится в течении 80 с. Объем проб выборки - свыше 30; правильность отличия проблемных групп от нормы превышает 95 %.

Установлены количественные границы для принятия решений о статусе биопроб. Положительно оценена возможность разделения проб на группы «условно здоровые», «ремиссия», «воспаления/инфекция» с применением одного пьезосенсора с фазой ГА.

Сессия: 29-Ст/66 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 107 / Стендовый

Разработка тест-системы для диагностики воспаления животных в режиме «на месте»

Кучменко Т.А.[1], Скориков В.Н.[2], Харланова А.Г.[1], Вандышев Д.Ю.[3], Шихалиев Х.С.[3]

[1]*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*
[2]*ВНИВИПФиТ, Воронеж*
[3]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Tak1907@mail.ru*

Производственная реализация генетического потенциала высокопродуктивных коров сдерживается рядом факторов, среди которых наиболее актуальной проблемой общемирового масштаба, является снижение плодовитости, молочной продуктивности и продуктивного долголетия молочных коров по причине воспалительных заболеваний матки (метритов), развивающихся в послеродовый период. Основные методы диагностики острых послеродовых метритов на практике: клинико-акушерский, ультразвуковой, гистологический и цитологический. Наряду с этим, осмотр в хозяйствах и наличие доступных чувствительных тест-систем без привлечения оборудования для ранней диагностики острых послеродовых метритов являются важным условием решения данной проблемы. Эти исследования требуют значительных временных, физических и экономических затрат. В хозяйствах при большом поголовье не всегда осуществляются все необходимые анализы. Это способствует снижению качества и эффективности репродукции в животноводстве крупного рогатого скота. Разработка малоинвазивных средств и аналитических тест-систем для выявления патологии являются важной задачей ветеринарной и аналитической наук.

Цель исследования – оценка возможности экспрессной диагностики воспаления у коров в режиме «на месте» с применением флуоресцентного реагента путем анализа слизи. Исследование направлено на разработку способа диагностики развития воспалительных процессов и эндометрита у коров по тестированию гинекологической слизи в режиме «на месте». Заключается в применении тест-системы на основе любого вида носителя (бумажные полоски, ватные палочки и другое) с флуоресцентным реагентом класса имидазо[1,2-*b*]пиридо[4,3-*e*][1,2,4]триазин-6(*7H*)-онов, который реагирует изменением оптических свойств на продукты метаболизма многих бактерий. Заключается в отборе гинекологической слизи, погружении в раствор тест-системы и визуальном фиксировании эффекта взаимодействия патогенных биомолекул с действующим веществом и принятии решения о состоянии и гинекологическом статусе животного. При наличии и развитии у животного воспаления и эндометрита, при естественном освещении интенсивность окраски реагентной зоны уменьшается или исчезает, по сравнению с контролем. При освещении тест-системы УФ-лампой (или фонариком) с длиной волны 356 нм при наличии и развитии у животного воспаления и эндометрита свет зоны изменяется на флуоресцирующий зеленый. Разработанная тест-система с флуориметрическим зондом на основе 2-(6-оксо-2-фенилимидазо[1,2-b]пиридо[4,3-e][1,2,4]триазин-7(6H)-ил)уксусной кислоты прошла апробацию на гинекологических пробах коров с различным статусом здоровья, носовой слизи у новорожденных телят от этих коров. Ложноположительные результаты определяются присутствием крови в пробе. Ложноотрицательные результаты при двойной системе тестирования определяются только стадией заболевания. На начальном уровне развития специфичность теста не более 70 %, при этом ветеринарные врачи не определяют воспаление и относят животное к группе «норма».

Частично работа выполнена за счет грантов «У.М.Н.И.К.-2020» № 16708ГУ/2021 и при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-4978.2022.1.3).

Сессия: 29-Ст/67 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 146 / Стендовый

Колориметрический сенсор для определения глюкозы с использованием наночастиц серебра, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу

Брагина С.К., Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия, E-mail: braginask@gmail.com

Современной тенденцией развития аналитической химии является разработка колориметрических сенсоров для анализа различных объектов. Широкие возможности их использования связаны с простотой изготовления, высокой чувствительностью и селективностью, повышением экспрессности анализа. Колориметрические сенсоры позволяют получать визуально наблюдаемый аналитический сигнал, измерять который можно как спектрофотометрическим методом, так и методом колориметрии цифрового изображения с применением в качестве детектора аналитического сигнала портативных и удобных в использовании смартфонов со встроенной камерой и специальным программным обеспечением.

В данной работе представлены результаты исследования использования ПММ с иммобилизованными наночастицами серебра в качестве колориметрического сенсора для определения глюкозы глюкозооксидазным методом.

Синтез НЧ Ag в ПММ (ПММ-Ag^0) проводили путем термического восстановления ионов серебра в ПММ (ПММ-Ag^+). Иммобилизацию ионов серебра в ПММ проводили из водного раствора $AgNO_3$ (C_{AgNO3}=5,6·10^{-4} моль/л, pH 5–7) опусканием пластин ПММ в раствор и перемешиванием в течение 2–4 минут. Затем вынимали пластины из раствора и помещали в сушильный шкаф на 3–5 мин при температуре 140 °С. Образцы ПММ-Ag^0 окрашивались в желто-коричневый цвет, имели полосу поглощения ППР с максимумом на длине волны 425 нм и сохраняли свои свойства в течение нескольких лет.

Определение глюкозы с использованием ПММ-Ag^0 проводили в два этапа. На первом этапе к анализируемой пробе (V=10–50 мкл) добавляли глюкозооксидазу ($C_{ГОД}$=3,8 мг/мл, pH 7, V=50 мкл), образец нагревали 10 минут при температуре 37 °С. На втором этапе в растворы добавляли ацетатный буфер (V=350 мкл, pH 4), доводили объемы растворов до 500 мкл дистиллированной водой, опускали образцы ПММ-Ag^0 и перемешивали 30 минут при температуре 50 °С. Далее пластины ПММ-Ag^0 вынимали из растворов и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Образцы ПММ-Ag^0 изменяли окраску с желто-коричневой на бледно-желтую за счет окисления НЧ Ag в ПММ пероксидом водорода. На спектрах поглощения ПММ-Ag^0 наблюдали уменьшение полосы поглощения ППР пропорционально концентрации глюкозы. Для измерения аналитического сигнала также была использована колориметрия цифрового изображения образцов ПММ-Ag^0 после контакта с анализируемым раствором, содержащим глюкозу. Цифровое изображение получали путем сканирования с использованием смартфона. Для обработки цифрового изображения применяли мобильное приложение ColourGrab. При интерпретации колориметрических данных в роли аналитического параметра использовали как сами цветовые координаты (R, G, B), так и величины, вычисляемые на основе этих координат: цветовое различие, эффективное поглощение по красному, зеленому и синему цветовым каналам, оптический коэффициент потемнения, цветовое отношение. Предлагаемый колориметрический сенсор был апробирован для определения глюкозы в биологических жидкостях и продуктах питания.

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

Сессия: 29-Ст/68 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 178 / Стендовый

Определение следового содержания амоксициллина методом SERS

Хрущев А.Ю., Акмаев Э.Р., Лихих Т.Н., Ходькова Ю.С., Бондаренко В.О.

ФГБУ "ВГНКИ", Москва, khrushh@rambler.ru

Неконтролируемое попадание амоксициллина в окружающую среду вызывает появление устойчивых к этому антибиотику бактерий, что приводит к риску для здоровья домашнего скота и людей. Поэтому, разработка новых экспресс-методов определения содержания амоксициллина является актуальной задачей. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР, SERS) возникает при адсорбции молекул на поверхности наноструктурированных объектов из благородных металлов (Ag, Au и Cu) в условиях повышенного электромагнитного поля. Коэффициент усиления сигнала при этом может достигать 10^{14}-10^{15} раз, что достаточно для обнаружения одиночных молекул. В данной работе, на примере амоксициллина, показано, что разработка оптимальных условий количественного определения соединений, имеющих несколько ионогенных групп методом SERS, достаточно сложный процесс, который требует учета таких факторов, как: тип наночастиц, кислотно-основные свойства молекулы и ее эффективный заряд, устойчивость соединения при различной кислотности среды, возможные изменения SERS-эффективности наночастиц в зависимости от значения pH и наличия агломерирующего реагента ($CaCl_2$). Используя комбинацию данных факторов нам удалось повысить эффективность SERS сигнала амоксициллина более чем в 10000 раз по сравнению со стандартной методикой (без учета факторов агломерации и pH) и достичь фактора усиления сигнала амоксициллина $8{,}1\times10^7$ и предела обнаружения 0,44 нМ. При использовании метода PLS была построена калибровочная модель, которая показала хорошую корреляцию ($R^2 = 0.9988$) в диапазоне концентраций 25-1000 нМ (см. рисунок 1). Представленные данные доказывают высокую практическую значимость использования эффекта контролируемой агломерации наночастиц серебра в присутствии хлорида кальция. С другой стороны, есть основания предполагать, что контроль кислотности среды может служить удобным инструментом для настройки селективности аналитической системы. В данной работе мы также показали, что даже незначительные изменения кислотности среды с pH=9.5 до pH=10.5 приводят к существенным изменениям конформации молекулы и ее ориентации на поверхности наночастицы.

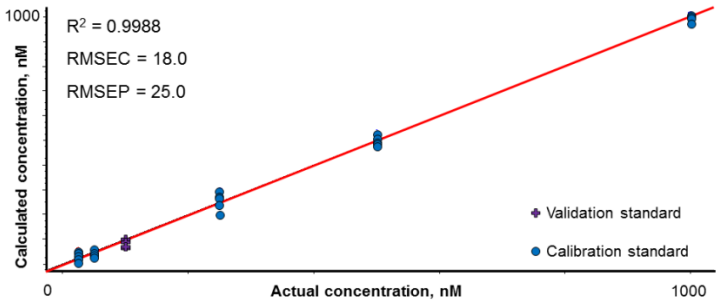


Рисунок 1. Характеристики PLS-модели для калибровочного набора амоксициллина.

Сессия: 29-Ст/69 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 203 / Стендовый

л поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра на флуоресцентные свойства фторхинолонов и их комплексов с ионами иттрия

Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Антибиотики широко применяются в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, что является причиной антибиотикорезистентности организма к антибактериальным лекарственным средствам. Токсичность указанных биологически активных веществ вызывает необходимость контроля содержания антибиотиков в различных объектах окружающей среды и разработки новых чувствительных, простых и экспрессных аналитических способов определения антибиотиков. В настоящее время для определения содержания антибиотиков часто используют люминесцентный анализ, который отличается простотой и высокой чувствительностью. В качестве новых подходов к увеличению интенсивности флуоресценции при формировании аналитического сигнала используют сенсибилизированную флуоресценцию, организованные среды, а также наночастицы благородных металлов. Особый интерес представляет применение наночастиц серебра, непосредственно участвующих в процессе переноса энергии возбуждения. Наночастицы отличаются высокими значениями коэффициентов молярного светопоглощения, легко варьируемыми оптическими характеристиками, возможностью модификации поверхностного слоя. Цель настоящей работы состояла в оценке влияния поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра на флуоресцентные свойства фторхинолонов и их комплексов с ионами иттрия, а также возможность применения таких систем в люминесцентном определении антибиотиков. Показано, что спектр плазмонного резонанса наночастиц перекрывается со спектром флуоресценции исследуемых фторхинолонов. В присутствии наночастиц серебра интенсивность флуоресценции исследуемых фторхинолонов уменьшается в 1.3 раза ($K_{sv} = 2.6 \pm 0.1 \times 10^6$ M^{-1}). Тушение связано с влиянием локального электромагнитного поля НЧ-Ag, способствующего переносу энергии электронного возбуждения флуорофора. Основным условием реализации эффективного переноса энергии возбуждения на наночастицы серебра, как известно, является перекрывание полос спектров ППР и флуоресценции органической молекулы. Немаловажным является расстояние между донором и акцептором, которое не должно превышать 50 А°. Нами показано, что в присутствии ионов Y^{3+} эффективность переноса энергии на наночастицы серебра возрастает, о чем свидетельствует увеличение константы тушения в уравнении Штерна-Фольмера в два раза ($K_{sv} = 4.5 \pm 0.2 \times 10^6$ M^{-1}). В качестве донора выступает уже не сам фторхинолон, а его комплекс с ионами Y^{3+}, при этом область перекрывания спектров донора и акцептора увеличивается, а расстояние между ними, возможно, сокращается в результате дополнительных электростатических взаимодействий ионов металла с поверхностью наночастицы. Нами показано, что в присутствии наночастиц серебра наблюдается линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации фторхинолонов в узком диапазоне $3 \cdot 10^{-5}$М - $4 \cdot 10^{-4}$М, что свидетельствует об ограниченных возможностях применения подобных систем в практике химического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00267).

Сессия: 29-Ст/70 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 213 / Стендовый

Направленная модификация наночастицами меди 4-нитрофенола для его концентрирования нановолокнами и тест-определения

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

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии. 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I., doroninsu@mail.ru

Нитрофенолы (соединения высокой токсичности, 2 класс опасности) – приоритетные загрязнители объектов окружающей среды (ООС) Их источниками поступления в ООС являются как сточные воды различных производств, а также окислительные и гидролитические процессы некоторых пестицидов. Проблемы экспресс- и тест-определения нитрофенолов связаны с их низкой реакционной способностью и сложностью переведения их в окрашенные аналитические формы. Поэтому разработка таких способов контроля содержания нитрофенолов в различных объектах, в частности, природных и питьевых водах, является актуальной задачей аналитической химии.

Разработан способ одновременного твердофазного концентрирования и тест-определения *4*-нитрофенола (*4*-НФ) в водах. В качестве сорбента и тест-средства применяли нановолокна на основе полиамида-6 (ПА-6), полученные методом бескапиллярного электроформования. Предварительно установлено, что степени извлечения *4*-НФ без его модификации непосредственно в фазу сорбента не превышали 20 %. В связи с этим реализован эффективный подход, состоящий в 2^x-стадийной направленной модификации *4*-НФ с получением окрашенной аналитической формы, степень извлечения которой возрастала при этом более, чем в 4 раза.

На первой стадии проводили восстановление исходного *4*-НФ боргидридом натрия до соответствующего *4*-аминофенола. Предварительные исследования показали, что без использования катализатора реакция затруднена кинетически. Поэтому нами впервые в качестве катализатора реакции восстановления *4*-НФ предложены, альтернативные более дорогим наночастицам серебра или золота, наночастицы меди. Последние синтезировали в наногаммовых количествах непосредственно в реакционной среде при восстановлении *4*-НФ. Для этого к *4*-НФ добавляли раствор сульфата меди (II), боргидрид натрия в соотношении 1 : 1 : 4 при нагревании. В течение 1-2 минут реакция каталитического восстановления *4*-НФ до *4*-аминофенола констатируется обесцвечиванием. Эффективность протекания реакции восстановления и выбор оптимальных концентраций и pH осуществляли спектрофотометрически.

На второй стадии модификации проводили реакцию азосочетания восстановленного *4*-аминофенола с диазотированным *4*-нитроанилином в присутствии карбоната натрия. В статических условиях изучена сорбция полученного дериватизата – *4*-нитрофенилазосоединения нановолокнами на основе ПА-6. Показано, что нановолокна обладают высокой сорбционной способностью к *4*-нитрофенилазосоединению в интервале pH от 3 до 6. Десорбцию *4*-нитрофенола в виде его дериватизата проводили раствором NaOH в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,5 М. Показано, что степени десорбции достигали практически 100% при концентрации щелочи более 0,05 М.

Сочетание реакции восстановления *4*-НФ наночастицами меди с концентрированием его в виде *4*-нитрофенилазосоединения нановолокнами ПА-6 рекомендовано для цветометрического тест-определения нитрофенолов, основанного на математической обработке цифровых изображений окрашенных зон сорбентов.

Сессия: 29-Ст/71 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 276 / Стендовый

Сравнение нанодисперсных маркеров в иммунохроматографической тест-системе для обнаружения нонилфенола

Берлина А.Н., Рагозина М.Ю., Комова Н.С., Серебренникова К.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук, Москва, anberlina@yandex.ru

В иммунохроматографических тест-системах (ИХТС), как правило, используют сферические наночастицы золота, связанные с антителами или другими рецепторными молекулами. Однако развитие нанотехнологий обуславливает интерес к оценке возможностей альтернативных наночастиц – маркеров и носителей для ИХТС. Для проведения такого сопоставления в данном исследовании в качестве низкомолекулярного аналита выбран нонилфенол – продукт деградации этоксилатов, широко используемых в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ. Его выброс в окружающую среду приводит к загрязнению водоемов, включению в пищевые цепи экосистем и попаданию в организм человека с негативными последствиями для здоровья.

Синтезированы препараты наночастиц, отличающихся способом получения, геометрией и оптическими свойствами. Прекурсором была золотохлористоводородная кислота, восстановителями – цитрат натрия, аскорбиновая кислота, гидрохинон, бычий сывороточный альбумин. Для модификации поверхности использовали нитрат серебра и гексахлороплатинат. Получены обычные сферические наночастицы Au, нанокубики Au, наноцветы Au и Au-Pt, нанозвезды Au-Ag и наноежи Au-Pt. Все препараты охарактеризованы методами спектрофотометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Отмечено, что наибольшей стабильностью при хранении и седиментационной устойчивостью обладали препараты наноцветов Au-Pt и нанозвезд Au-Ag. Для проверки эффективности в ИХТС получены конъюгаты наночастиц с иммуноглобулин-связывающим реагентом – стафилококковым белком А.

Иммунохроматографическое обнаружение нонилфенола проволили следующим образом. На рабочую нитроцеллюлозную мембрану иммобилизовали полученный реакцией Манниха конъюгат соевого ингибитора трипсина с нонилфенолом, формируя зону связывания. В лунках микропланшета проводили взаимодействие аналита с антисывороткой кролика, специфичной к нонилфенолу, и иммунохроматографический процесс происходил на тест-полоске, погружаемой в эту реакционную смесь. После отмывки от несвязавшихся компонентов по тест-полоске пропускали конъюгат наночастиц с белком А. В отсутствие аналита интенсивность окрашивания в зоне связывания (аналитический сигнал) была максимальной, а с ростом концентрации нонилфенола она снижалась вплоть до полного исчезновения. Сравнение аналитических параметров, сигнала в отсутствие аналита, а также возможности визуальной оценки результатов тестирования показало преимущества использования наноцветов Au и Au-Pt, а также нанозвезд Au-Ag. Линейный диапазон определяемых концентраций нонилфенола – 2–100 мкг/мл (R^2=0,935), продолжительность тестирования – 20 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-13-00293).

Сессия: 29-Ст/72 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 294 / Стендовый

Мембранная тест-система для чувствительного и селективного обнаружения ионов Hg^{2+}

Комова Н.С., Серебренникова К.В., Берлина А.Н., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А. Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия
nad4883@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды ртутью и ее соединениями является одной из наиболее актуальных экологических проблем. Опасность загрязнения обусловлена широким использованием ртути в промышленных процессах, ее способностью к сорбции в почве и растворимостью паров в атмосферных осадках. В связи с высокой токсичностью установлены предельные допустимые уровни содержания ртути в объектах окружающей среды. В частности, для питьевой воды по рекомендации ВОЗ соответствующая величина составляет 6 нг/мл. Из-за необходимости контроля крайне низких концентраций для обнаружения ртути широко используются такие высокочувствительные методы, как газовая и жидкостная хроматография, атомно-абсорбционная и масс-спектрометрия и другие. Однако использование данных методов ограничивается сложностью и дороговизной оборудования, а также необходимостью высокой квалификации персонала. Поэтому востребована разработка альтернативных методик, объединяющих низкие пределы обнаружения с простотой тестирования. Представленное исследование направлено на разработку и характеристику мембранных тест-систем с латеральным потоком для чувствительного и селективного обнаружения ионов Hg^{2+}.

Реализуемый принцип работы тест-системы состоит в проведении на мембранных носителях в потоке реагентов взаимодействия ионов ртути, содержащихся в пробе, с наночастицами золота (НЧЗ) и последующем связывании образовавшихся комплексов в зоне мембраны с предварительно иммобилизованными молекулами меркаптоянтарной кислоты (МЯК), конъюгированными с белком-носителем. Таким образом, контакт тест-полоски с пробой инициирует все взаимодействия, а результат тестирования может быть оценен визуально по появлению на тест-полоске окрашенной зоны.

Используемые в качестве маркера НЧЗ получили цитратным восстановлением соли золота с последующей стабилизацией детергентом Твин-20. Стабилизация обеспечивает устойчивость дисперсии НЧЗ при высокой ионной силе и различных pH, необходимую при тестировании проб различных природных объектов. По данным просвечивающей электронной микроскопии средний диаметр стабилизированных НЧЗ составил 28±4.3 нм. Синтезирован конъюгат МЯК с бычьим сывороточным альбумином (БСА), охарактеризованный ИК-спектрометрией.

При разработке тест-системы установлены оптимальные значения концентрации конъюгата МЯК-БСА, наносимого на мембрану, диаметра НЧЗ, других параметров, сопоставлены различные детергенты. Разработанная тест-система позволяет определять концентрации ионов Hg^{2+} от 0.04 до 25 нг/мл. Предел обнаружения составляет 0.13 нг/мл, что в 45 раз ниже требований ВОЗ. Продолжительность тестирования – 11 мин. Показана селективность разработанной методики в отношении ионов Hg^{2+} в присутствии Pb^{2+}, Ag^{+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Sb^{3+}, Cd^{2+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, As^{3+}, Ni^{2+} и ее пригодность для тестирования проб природной воды (родниковая, вода из водопада и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранд 22-23-00859).

Сессия: 29-Ст/73 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 467 / Стендовый

Водные дисперсии нефункционализированного оксида графена как про- и антиоксиданты в биологических системах

Михеев И.В., Бывшева С.М., Созарукова М.М., Проскурнина Е.В., Проскурнин М.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, mikheev.ivan@gmail.com

В настоящее время стоит острая необходимость разработки нанофармпрепаратов для антиоксидантной терапии, способных улучшить качество жизни и продления ее продолжительности, в дизайне индивидуальных препаратов и тестов, а также таргетированного лечения и профилактики. Помимо знания биохимической активности по отношению к различным звеньям гомеостаза, в частности, к свободнорадикальным реакциям, играющим важную роль в жизнедеятельности организмов на всех уровнях организации, для новых фармпрепаратов необходимо создание единой платформы и методологии химического анализа и установления их физико-химических свойств.

Работа направлена на разработку инструментальной методологии и платформы для комплексной оценки химико-аналитических параметров (основной и примесный состав), коллоидных характеристик (распределение частиц по размерам, электрокинетические свойства, кинетическая стабильность) и биохимических (про- и антиоксидантной, а также пероксидазной активности) свойств нанопрепаратов на основе углеродных наночастиц. В работе используют перспективный материал — оксид графена (графита). Стоит отметить, что в настоящее время нет единого теримнологического мнения о названии такого материала. С точки зрения химической термодинамики графен должен превратиться вновь в слоистую графитовую структуру.

Задачи работы направлен как на синтез водных нанопрепаратов, так и на разработку высокочувствительных, селективных, комбинированных методик анализа и оценки их антиоксидантных свойств. Исследование сфокусировано на потенциально перспективных нанофармпрепаратах на основе нефункционализированных углеродных наноматериалов — водных дисперсий оксидов графена типа Хаммерса (H-GO), а также восстановленного оксида графена rGO, по свойствам схожий с монослоем графена.

Немаловажно задачей является получение высокочистых дисперсий для их дальнейшего применения *in vitro*/*in vivo*. Так в работе предложен подход реагентной диализной очистки водных дисперсий от примесей окислителей, используемых при синтезе для расслоения графитовой структуры, а также вторичных загрязнителей, которые образуются при разрушении УЗ-зондов. Методом ИСП-АЭС показано, что содержание тяжелых металлов снижается до уровня единиц мкг/л.

Биохимические исследования проведены методом кинетической хемилюминесценции с применением как общепринятой методологии анализа, так и математического моделирования кинетики, что позволит предположить схему свободнорадикальных реакций и оценить константы скоростей и, следовательно, механизмы взаимодействия. В ходе доклада будут представлены результаты исследования про- и антиоксидантные свойства водных дисперсий оксида графита. В результате работы получены новые знания о про- и антиоксидантной активности потенциальных нанофармпрепаратов в молекулярных моделях. Полученные данные будут иметь значение для планирования дальнейших этапов исследования водных дисперсий форм углерода для медицинского применения. Предлагаемые подходы могут быть расширены на любые классы углеродных наноматериалов, что ранее показано на моделях водных дисперсий фуллеренов и эндофуллеренов.

Благодарности. *Работа выполнена при финансовой поддержке № 21-33-70074 мол_а_мос*

Сессия: 29-Ст/74 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 400 / Стендовый

Сравнительное исследование способов пробоподготовки для определения иммуномодулятора – двуспиральной РНК в клетках дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* методом гель-электрофореза на чипе

Буданова Н.Ю., Аитов Р.С., Дунайцев И.А., Жиглецова С.К., Жумакаев Р.Х., Клыкова М.В., Кондрашенко Т.Н., Храмов М.В.

Федеральное бюджетное учреждение науки «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии», г. Оболенск, budanova@obolensk.org

В настоящее время в связи с эпидемиологической обстановкой всё большую значимость приобретают способы профилактики и экстренного лечения с помощью иммуномодуляторов – стимуляторов системы неспецифической резистентности. К ним относятся интерфероны и индукторы интерферона синтетического и природного происхождения на основе двуспиральных полирибонуклеотидов (дсРНК). Препараты на их основе обладают малой токсичностью, пролонгированным действием и обеспечивают достоверный противовирусный эффект.

Для получения дсРНК в производственном масштабе могут быть использованы рекомбинантные бактерии или киллерные штаммы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Многие виды дрожжей, в том числе *S. cerevisiae*, отличаются высокой устойчивостью к различным способам дезинтеграции, причем степень воздействия на клетки часто ограничена необходимостью сохранить молекулярные или субклеточные структуры. Цель данной работы состояла в исследовании способов пробоподготовки сложных для лизиса (т.е. без деградации нуклеиновых кислот) клеток дрожжей *S. cerevisiae* для количественного определения М-формы (1400-1800 пн) и L-формы (4700-5300 пн) дсРНК.

Определение дсРНК включает три этапа: разрушение (лизис) клеток, выделение суммарной РНК и определение целевых фрагментов РНК (дсРНК) в суммарном препарате РНК методом гель-электрофореза на чипе. Использовали следующие подходы для разрушения клеток: ферментативный на основе зимолиазы, химические на основе гуанидин изотиацианата и экстракции при использовании фенол-хлороформа; на основе формамида/ЭДТА; указанные выше химические способы в сочетании с механическим разрушением клеток дрожжей при использовании кварцевого песка и лабораторных гомогенизаторов.

Суммарное содержание РНК оценивали спектрофотометрически по поглощению на 260 нм. Наличие дсРНК подтверждали методом гель-электрофореза. Оценивали способы пробоподготовки по выходу дсРНК, трудоемкости, времени анализа, возможности одновременной пробоподготовки нескольких образцов (до 10 образцов), стоимости и доступности реагентов для выделения РНК.

Из исследованных способов пробоподготовки оптимальным по выходу дсРНК является лизис на основе гуанидин изотиацианата (при температуре 65-70°С). Выход суммарной РНК этого метода составил не менее 10 мкг/мг сырых клеток дрожжей, время выделения около 3 ч на 1 образец.

Коррекция матричных эффектов в РФА с помощью хемометрических методов

Аиден С.[1], Хайдукова М.М.[2], Пашкова Г.В.[3], Чубаров В.М.[4], Семенов В.Г.[1,5], Кирсанов Д.О.[1], Панчук В.В.[1,5]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
[2]*ФГБНУ «Институт экспериментальной медицины», Санкт-Петербург*
[3]*Институт земной коры СО РАН, Иркутск*
[4]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск*
[5]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
e-mail: vitpan@mail.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является рутинным аналитическим методом, который широко применяется для элементного анализа различных объектов. Матричные эффекты, обусловленные поглощением и рассеянием как первичного возбуждающего, так и вторичного флуоресцентного рентгеновского излучения, а также наложения спектральных линий ограничивают применение рентгенофлуоресцентного метода для количественного элементного анализа. Для коррекции этих эффектов предложены различные подходы, такие как, например, метод фундаментальных параметров или применение коэффициентов влияния (методы коррекции по интенсивностям или концентрациям). Несмотря на то, что эти подходы доказали свою эффективность, они имеют свои ограничения. Так, например, точность определения аналитов методом фундаментальных параметров снижается, если в образце присутствуют легкие элементы, линии которых отсутствуют в зарегистрированном спектре. Применение же коэффициентов влияния, требует процедуры подбора членов уравнения для каждого определяемого элемента. Кроме того, число коэффициентов ограничено числом градуировочных образцов, используемых для их определения, что может привести к неполному учету матричных эффектов.

В качестве альтернативы традиционным методам обработки данных РФА в последние годы рассматриваются различные хемометрические подходы. Эти подходы не опираются на какую-либо физическую модель, а ищут взаимосвязь между набором входных данных (интенсивностями спектральных линий, или спектрами целиком) и содержанием аналита. В литературе преимущества хемометрических методов демонстрировались на отдельных примерах, однако систематических исследований их возможностей для коррекции матричных эффектов в объектах сложного состава до настоящего времени не проводилось. Настоящая работа посвящена устранению данного пробела. В первой части доклада на примере анализа двух типов объектов (руды и стали) будет проведено сравнение возможностей традиционных и хемометрических методов обработки данных РФА для определения содержания аналитов. Во второй части доклада будет продемонстрирован подход, сочетающий в себе преимущества методов коррекции по интенсивностям (КИ) и проецирования на латентные структуры (КИ-ПЛС). Предложенный способ обеспечивает более высокую точность анализа по сравнению, как с традиционными, так и с хемометрическими методами. При этом процедура КИ-ПЛС является менее трудоемкой, чем традиционный метод коррекции по интенсивностям, и не имеет ограничений на число коэффициентов влияния.

О некоторых факторах, влияющих на интенсивность линии F*Kα* в рентгенофлуоресцентном анализе с использованием прессованных таблеток

Кузьмина Т.Г., Тронева М.А., Ромашова Т.В.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 19 kuzminatg@inbox.ru

Рассмотрены факторы, влияющие на результаты определения фтора с использованием в качестве излучателей прессованных таблеток: эффект обволакивания и эффект, связанный с изменением интенсивности линии F*K*α при многократном повторении измерений.

Эксперименты, проделанные в данной работе, подтверждают присутствие эффекта обволакивания при РФА фтора[1], который может приводить к уменьшению значения интенсивности линии F*K*α. Установлено влияние связующего вещества (полистирола) на интенсивность линии. Показано, что вклад эффекта можно снизить, применяя промывание пробы этанолом после ее истирания. Кроме того, можно исключить связующее вещество и изготавливать двуслойные таблетки на борной кислоте. Но и в этом случае промывание пробы перед прессованием таблетки приводит к увеличению интенсивности линии F*K*a до 10%. Следует отметить, что даже при отмывании пробы этанолом нет гарантии полного отсутствия эффекта обволакивания, но снижение его влияния является очевидным.

Для того чтобы оценить вклад эффекта, связанного с изменением интенсивности линии F*K*α при повторных измерениях нами были поставлены эксперименты по схеме, предложенной в работе Плесова [2]. Проведено по 10 измерений на прессованных таблетках из флюорита CaF_2 (с полистиролом), криолита Na_3AlF_6 (с полистиролом и без полистирола на борной кислоте) и СО апатитового концентрата АК (с полистиролом). Как и в указанной работе, флюорит показывает стабильное значение интенсивности флуоресцентного излучения линии F*K*α; на апатите интенсивность увеличивается, а на криолите интенсивность фтора не уменьшается, как у Плесова, а увеличивается со временем, как на таблетках, спрессованных с полистиролом, так и без связующего вещества на борной кислоте. С помощью электронного сканирующего микроскопа исследовано распределение фтора по поперечному сечению таблетки апатитового концентрата после многократного рентгеновского облучения. Градиент в распределении элемента не был выявлен, что, на наш взгляд, не подтверждает вывод Плесова о присутствии эффекта радиолиза. Причина изменения значений интенсивности при повторяющихся измерениях флуоресценции фтора до конца не выяснена, однако вклад этого эффекта в некоторых случаях составляет более 10%, что может приводить к систематическим погрешностям анализа. Однако, использование первоначальных значений интенсивности позволяет добиться минимальной погрешности измерений. Поэтому, чтобы не подвергать пробу длительному облучению, программа по измерению фтора не должна быть продолжительной, что можно сделать за счет сокращения времени измерения «мешающих» элементов.

Список литературы

1. Смагунова А.Н., Широколобова И.С., Козлов В.А., Коржова Е.Н., Кривченко О.С., Шаулина Л.П., Финкельштейн А.Л. //Стандартные образцы. 2014. №3. С.92-99.

2. Pleßow Alexander. // X-ray spectrometry. 2013. V. 42. № 1. P.19-32.

О расчете содержания фтора в рентгенофлуоресцентном анализе

Кузьмина Т.Г.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 19, kuzminatg@inbox.ru

Фтор, вероятно, является одним из наиболее проблемных элементов для РФА. Кроме факторов, влияющих на значение интенсивности линии F*K*α , таких, как эффект обволакивания при прессовании излучателей и отсутствие стабильности в значениях интенсивности линии F*K*α при повторных измерениях, имеет место и проблема выбора способа расчета его содержания в пробе.

Интенсивность линии F*Kα* существенно зависит от петрогенных элементов, входящих в состав пробы, и их процентного содержания. Матричный эффект в этом случае, связан не только с ослаблением флуоресцентного излучения фтора и возбуждением его линии флуоресцентным излучением матричных элементов, но, главным образом, с возбуждением линии фтора их фото- и Оже- электронами.

На смесях NaF и CaF2 с наполнителями, в состав которых входит один из петрогенных элементов с $10<Z<27$ были получены спектры линии F*Kα*. Рассчитаны коэффициенты ослабления линии F*Kα* для каждого наполнителя. Установлено, что эффект возбуждения за счет фото и Оже-электронов играет более значительную роль по сравнению с эффектом ослабления излучения.

Влияние этих двух разнонаправленных факторов при использовании как сплавленных образцов, так и прессованных таблеток можно учесть с помощью уравнения α-коррекции. Способ фундаментальных параметров не учитывает особенности возбуждения флуоресцентного излучения фтора и не может быть использован при определении этого элемента, как в прессованных таблеток, так и в сплавленных образцах.

Кроме того, в прессованных образцах выход флуоресценции фтора зависит от того, в состав какого соединения входит этот элемент, т.е. от фторсодержащего минерала в горной породе. Этот эффект невозможно учесть ни с помощью способа фундаментальных параметров, ни α- коррекции. Этим объясняется невозможность получения единого градуировочного уравнения для всех фторсодержащих минералов в прессованных излучателях. Для каждого из них должна быть построена отдельная градуировка с использованием способа α-коррекции.

Применение растровой электронной микроскопии и рентгенофлюоресцентного анализа для изучения сорбционных свойств полимерных гидрогелей на основе акриламида

Сенин В.Г., Семакина Я.И., Кузьмина Т.Г.
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химиим.В.И.Вернадского Российской академии наук, valsenin@mail.ru

В настоящей работе методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы полимерные высокомолекулярные гидрогели (ГГ) на основе акриламида (ПАА) в качестве сорбентов для определения Fe(III), Cr(VI), Mn(II) и Cu(II). Такие характеристики ГГ на основе ПАА, как исключительно высокая сорбционная емкость, магнитная и химическая инертность, механическая устойчивость, возможность использования в широком диапазоне температур, а также доступность этих сорбентов являются их преимуществом по сравнению с известными ранее полимерными материалами.

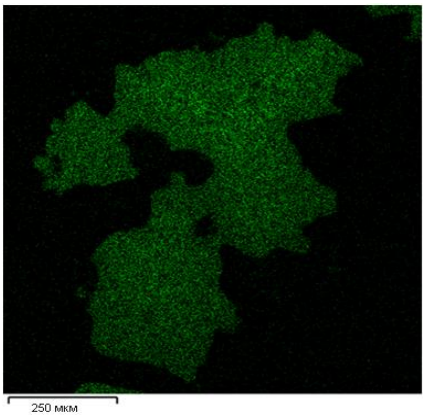


Рис. Распределение марганца по срезу гранулы гидрогеля.

Изучены сорбционные свойства гидрогелей и разработан способ определения ионов металлов с помощью прямого анализа сорбента методом РФА. Методом РЭМ установили, что ионы распределяются равномерно по объёму гранул (рис.). Этот факт соответствует выводам, сделанным в работе [1], о том, что ионы металла прочно связываются с гидрогелем, при этом сорбент выступает в качестве лиганда, гетероатомы которого частично или целиком заполняют координационную сферу металла.

Для определения сорбированных элементов непосредственно в фазе ГГ применен метод РФА. Градуировочные зависимости линейны в диапазоне.0.03−1.3 мкг/мл. Пределы обнаружения составляют 0.007, 0.017, 0.007 и 0.01 мкг/мл, относительные стандартные отклонения- 4.1, 3.2, 4.1 и 5.2% для ионов Fe(III), Cr(VI), Cu(II) и Mn(II) соответственно. Разработанный способ применили для анализа проб чистой водопроводной воды и с добавками Cr(VI), Cu(II) и Mn(II). Эти же образцы анализировали стандартным методом АЭС-ИСП. Результаты, полученные разработанным способом и методом АЭС-ИСП, удовлетворительно совпадают.

В настоящее время имеется большой выбор недорогих портативных рентгеноспектральных приборов, пригодных для использования в полевых условиях. Наличие таких приборов в сочетании с простотой пробоподготовки, стабильностью получаемых градуировочных зависимостей обусловливает перспективность применения предложенного способа, например, во внелабораторных экологических исследованиях.

Литература

1. Щербакова Я.И., Ефимов Н.Н., Михайлова А.В., Саввин С.Б., Минин В.В. Особенности комплексообразования переходных металлов с гидрогелями // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 936.

Сессия: 29-Ст/79 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 156 / Стендовый

Безнавесочное определение атомных отношений Pt : Fe в производных ферроцена методом рентгенофлюоресцентного анализа

Китаева Д.Х., Лепендина О.Л.,Таланова В.Н., Буяновская А.Г.

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

При проведении работ по созданию новых металлоорганических соединений (МОС) в ИНЭОС РАН возникает необходимость контролировать состав получаемых веществ в процессе синтеза, который предполагает получение ряда фракций на разных этапах. Это делает актуальной задачу ускорения процедуры проведения элементного анализа.

В лаборатории микроанализа для определения содержания металлов в составе МОС традиционно используется метод РФА по способу внешнего стандарта с 100-200 кратным разбавлением пробы МОС (3-10 мг) эмульсионным полистиролом. При таком разбавлении МОС концентрация металлов в изготавливаемых анализируемых образцах-излучателях (АО) оказывается на уровне 0,05-0,25 %. В этой области концентраций градуировочные графики линейны, а возможные матричные эффекты (из-за вариации состава МОС) незначительны. При изготовлении таблетированных АО требовалось точное взвешивание пробы и разбавителя, поскольку для последующего вычисления содержания элементов в пробах МОС необходима величина коэффициента разбавления.

В тех случаях, когда химиков-синтетиков интересует не элементный состав полученного соединения, а атомное отношение металлов, включенных в органическую матрицу, при изготовлении АО мы предлагаем исключить процедуру взятия точных навесок вещества и разбавителя, используя при приготовлении излучателей мерные количества МОС и полистирола. Полистирол отмеряли стаканчиком, откалиброванным на 1 грамм, а МОС (в интервале от ~5 до ~10 мг) отбирали шпателем.

В настоящей работе на примере ряда металлоорганических соединений - производных ферроцена, содержащих атомы платины, опробована предложенная методика и предложен безнавесочный способ определения атомных отношений Pt : Fe.

Работу выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре СПЕКТРОСКАН MAX-GVM с программным обеспечением. Аналитические сигналы измеряли на длинах волн PtLa и FeKa в режиме 40 кВт, 0,5 мА, порядок отражения 1, время экспозиции 10 сек. Атомные отношения элементов вычисляли по содержаниям элементов в АО, которые определяли по градуировочным зависимостям.

Показано, что для вычисления атомных отношения Pt : Fe в МОС достаточно экспонирования АО с одной стороны. Упрощение процедуры спектрометрии и отсутствие взвешивания значительно ускоряет работу аналитика.

Предложенный способ может использоваться для контроля процессов синтеза новых полимерных композитов, в которые с целью модификации вводятся разнообразные металлы.

Сессия: 29-Ст/80 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 415 / Стендовый

Рентгенофлуоресцентный анализ цинковых материалов

Лепилина М.Ю..[2], Якубенко Е.В.[2], Ермолаева Т.Н.[1]

[1]*Липецкий государственный технический университет, г. Липецк*

[2]*Публичное акционерное общество «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, lepilina_my@nlmk.com*

В настоящее время широкое распространение в технике получили коррозионостойкие и антифрикционные сплавы на основе цинка, которые характеризуются невысокой температурой плавления, хорошей жидкотекучестью, легко обрабатываются давлением и резанием, свариваются и паяются. Для анализа цинковых сплавов и покрытий на их основе обычно применяются спектральные методы анализа, рекомендованные рядом ГОСТ 25284.(1-4, 6, 8)-95; ГОСТ 1652.(4, 6)-77; ГОСТ 23328-95; ГОСТ 30082-93; ГОСТ Р ИСО 17925-2012; ГОСТ Р ИСО 16962-2012. Рентгенофлуоресцентный метод, положительно зарекомендовавший себя при определении примесей в металлах и сплавах, для анализа цинковых сплавов, практически не применяется.

Целью настоящего исследования является разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа цинк-алюминий-магниевых (ЦАМ) сплавов (ТУ 24.43.12-018-00194228-2021), характеризующейся высокими показателями прецизионности, экспрессности, и позволяющей одновременно определять массовые доли нормируемых элементов. Для этого решали ряд задач: выбор способа прободготовки, подбор условий измерения аналитического сигнала, построение и обработка градуировочных графиков, статистическая оценка правильности выполнения измерений.

В работе был использован волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 Tiger (Bruker AXS, Германия). Предварительно осуществляли подготовку поверхности к анализу. Оценены два способа пробоподготовки анализируемых образцов: шлифовка (электрокорундовая шкурка, HERZOG HT350) и фрезеровка (фрезы CoroMill, HERZOG HPF). По значениям коэффициентов корреляции установлен значительный вклад фрезеровки в линейность градуировочных графиков.

Выбор оптимальных параметров измерения (напряжения и тока трубки), кристалла-анализатора, коллиматора и фильтра осуществляли с учетом матричного состава анализируемых материалов. Величину интенсивности и коррекцию наложения пиков осуществляли в ПО предварительным сканированием, на основании которого установлены параметры аналитического пика (высота, ширина), время измерения интенсивности, влияющее на значение показателей повторяемости и воспроизводимости методики). Градуировочные графики в диапазонах: Mg (0,5-5,0%), Al (0,5-5,0%), Pb (0,0012-2,07%), Ni (9,6ppm-0,27%), Si (0,0005-0,12%), Cu (0,0006-5,95%), Mn (0,0004-0,00524), Sb (0,0013-5,02), Fe (0,0009-0,41) - получены с применением стандартных образцов (комплекты: VSZ2, M28, M92, M160, 41XZMA) и производственных проб, химический состав которых предварительно установлен АЭС ИСП методом. Влияние сопутствующих элементов (Cu, Al, Fe, Ni) при определении Al, Mg, Pb, Si, Cu, Mn, Fe устранено с помощью математической обработки - подбора фиксированных альфа коэффициентов по интенсивности рентгеновского излучения в программном обеспечении «Spectra Plus».

Линейность градуировочных графиков подтверждена значениями коэффициентов корреляции (0,994-0,999). Пределы обнаружения и количественного определения составляют, соответственно: 0,7-19 ppm и 2,3-63 ppm. Правильность разработанной методики подтверждена оценкой результатов измерений по критерию Стьюдента с применением стандартных образцов (VSZ2-9, 41XZ3, 923) и альтернативных методик.

Сессия: 29-Ст/81 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 470 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Рентгенофлуоресцентный анализ нефти и нефтепродуктов

Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, xray@crust.irk.ru

Представлен обзор современного состояния проблемы применения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для характеристики сырой нефти и нефтепродуктов. Нефтехимическая промышленность — это комплекс предприятий по добыче и переработке нефти. Важнейшие в настоящее время продукты этой отрасли: бензин, дизельное топливо, этанол, биодизель, мазут, смазочные масла, нефтебитумы. Сырой называют нефть, получаемую непосредственно из скважин. Она практически не используется в чистом виде. При выходе из нефтяного пласта нефть содержит частицы горных пород, воду и растворённые в ней соли и газы. Химический состав сырой нефти определяет вариант её переработки и влияет на качество получаемых из неё конечных нефтепродуктов. РФА вносит существенный вклад в изучение проблем, связанных с контролем и исследованиями разнообразных нефтепродуктов.

Наиболее широко при контроле химического состава нефтепродуктов используются варианты РФА с дисперсией по длинам волн (WDXRF) и с дисперсией по энергии (EDXRF), реже вариант РФА с полным внешним отражением (TXRF). В докладе обсуждены наиболее важные достижения, связанные с особенностями выполнения РФА рассматриваемых материалов. Отмечены достижения в развитии капиллярной оптики и микро-РФА. Усилия разработчиков аппаратуры направлены на снижение пределов обнаружения ряда элементов, важных для оценки качества нефтепродуктов. Для выбора оптимальных условий возбуждения рентгеновской флуоресценции применяется фильтрация, поляризация, иногда монохроматизация первичного излучения. Широкое применение нашли одноэлементные приборы, обладающие улучшенной контрастностью и селективностью для конкретного элемента, например для серы. Для элементов с малыми атомными номерами важное значение приобретает выбор материала и толщины плёнки для измерительной кюветы. Плёнка должна обладать достаточной прочностью и быть химически стойкой к исследуемому материалу. Рекомендуется уменьшать интервал между

заполнением кюветы и измерением образца.

В докладе приведены примеры использования РФА для изучения некоторых практических проблем в рассматриваемой области на основе последних публикаций. В частности, это экологические задачи (определение содержаний токсичных элементов в различных видах топлива и в загрязнённом грунте). Подробно обсуждены особенности РФА отработанного масла двигателей.

К сожалению, информация об особенностях отдельных операций при выполнении анализа нефти и нефтепродуктов разбросана в большом количестве периодических изданий. Так, публикации из более чем 50 журналов были рассмотрены при подготовке настоящего доклада. Из всех статей (~150) в семи журналах были опубликованы более 40%: “Fuel”, “Spectrochim. Acta, Part B”, “X-Ray Spectrom.”, “Журн. аналит. химии”, “Заводск. лаборатория. Диагностика материалов”, “Anal. Chim. Acta”, “Talanta”.

Рентгенофлуоресцентное определение толщины и содержания примесей в тонких металлических фольгах

Калинин Б.Д.

Санкт-Петербург, kalinin_boris@mail.ru

Для кристалл-дифракционного и энергодисперсионного рентгеновских спектрометров разработаны способы определения толщин фольг металлов: по отношению интенсивности характеристической линии от фольги к интенсивности той же линии от массивного образца того же состава $I(d)_i/I(\infty)_i$, по ослаблению флуоресценции линии подложки слоем фольги и по зависимости отношения интенсивности линий Kβ/Kα элемента фольги от толщины фольги.

Для оценки толщины покрытия использовали два различных способа. Первый основан на измерении интенсивности характеристической линии элемента покрытия относительно «массивного» образца, второй – на оценке ослабления интенсивности излучения характеристических линий элемента-подложки (Nb, Mo) при наблюдении через слой покрытия.

Определения толщин фольг металлов по отношению интенсивности характеристической линии от фольги к интенсивности той же линии от массивного образца того же состава применим до значений толщин нескольких мкм. Для больших толщин фольги (свыше 10 мкм) целесообразно использовать зависимость ослабления аналитической линии элемента массивной подложки фольгой, что равносильно случаю определения толщины покрытия на массивной подложке.

Для способа определения толщины фольги по зависимости отношения интенсивности линий Kβ/Kα элемента фольги от толщины проведены теоретические расчеты в монохроматическом приближении и с учетом полихроматичности первичного возбуждения; результаты по обоим способам расчета показали хорошее совпадение.

Разработан способ определения содержаний примесей металлов в тонких металлических фольгах. Предлагаемый способ состоит в том, что по измеренным интенсивностям аналитических линий определяемого элемента в одноэлементном образце (C_i=100%) и в исследуемой фольге, расчёт содержания определяемого элемента производится с учётом абсорбционного фактора P_i^H - отношение абсорбционных свойств основного элемента фольги к абсорбционным свойствам определяемого элемента, и зависимости интенсивности аналитической линии определяемого элемента от толщины фольги; расчёт абсорбционного фактора и зависимости интенсивности аналитической линии определяемого элемента от толщины фольги проводится по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов. Такой подход наиболее удобен и экономичен когда требуется определять содержание одного или нескольких элементов в металлических фольгах на простых рентгеновских спектрометрах и анализаторах.

Экспериментальные работы проводились на рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН-МАКС-GV» производства ООО «НПО «Спектрон» (Санкт-Петербург) и на энергодисперсионным рентгеновском спектрометре БРА-135 производства «ИЦ Буревестник» (Санкт-Петербург).

Сессия: 29-Ст/83 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 538 / Стендовый

Оценка погрешности пробоотбора, обусловленной неоднородностью минерального состава, при рентгенофлуоресцентном определении макроэлементов в образцах древней керамики

Мухамедова М.М., Финкельштейн А.Л.

Институт Земной Коры СО РАН, Иркутск
Институт геохимии СО РАН, Иркутск, m.mukhamedova2017@yandex.ru

Исследование археологических находок древней керамики, представляющих собой уникальные объекты, осложняется тем, что образцы, поступающие на анализ, представляют собой обломки различных размеров (от одного до нескольких сантиметров), состоящие из обожжённой глины и крупных минеральных включений (кварц, полевой шпат и др.), размер которых от нескольких десятков мкм до 1 мм. Для оценки влияния размера минеральных включений на погрешность, обусловленную их влиянием на аналитический сигнал при рентгенофлуоресцентном анализе, рассмотрена модель двухкомпонентной порошковой среды, состоящей из частиц, содержащих и не содержащих определяемый элемент. Были приготовлены смеси порошков отситованных фракций минерала топаза ($Al_2(SiO_4)(F,OH)_2$) (250–500 мкм) с мелкодисперсной глиной, содержащей определяемые элементы (Si, Al). Для сравнения были также приготовлены подобные смеси с борной кислотой, не содержащей определяемые элементы. Содержание топаза в образцах составляло 5%, что приблизительно соответствует содержанию включений кварца в образцах древней керамики, которое было определено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Измерения выполнены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией S4 Pioneer, устройство которого позволяет устанавливать коллиматорные маски (34 мм, 28 мм и 8 мм), ограничивающие поверхность и соответственно массу пробы, флуоресцентное излучение которой регистрируется.

В таблице в качестве примера приведены оценки коэффициентов вариации (V), измеренных интенсивностей аналитических SiKα линий ($V_{изм}$). Для сравнения приведены расчётные оценки ($V_{расч}$), основанные на распределении Пуассона количества частиц определённого размера и массы, присутствующие в фиксированной матрице пробы.

Таблица-коэффициенты вариации расчётных и измеренных для смесей топаза, содержащих и не содержащих определяемый элемент.

SiKα				
	не содержащей		содержащей	
Маска, мм	$V_{расч}$, %	$V_{изм}$, %	$V_{расч}$, %	$V_{изм}$, %
34	5,4	4	0,11	0,26
28	6,5	5,6	0,13	0,23
8	23	11	0,46	0,26

Из таблицы видно, что измеренные и расчётные коэффициенты вариации для смеси с борной кислотой во много раз больше, чем коэффициенты вариации топаза с глиной. Расчётные и измеренные согласуются между собой. Таким образом, наличие крупных включений кварца в матрице глины не приводят к значимому увеличению дисперсии, обусловленной неоднородностью пробы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-78-10084) при использовании оборудования ЦКП "Геодинамика и геохронология" Института земной коры СО РАН.

Определение основных элементов в археологической керамике с помощью недеструктивного рентгенофлуоресцентного анализа

Чубаров В.М.[1,2], Мухамедова М.М.[1,3], Степанова Е.М.[3], Пашкова Г.В.[1,3]

[1] Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск
[2] Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск
[3] Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: pashkova.gv@yandex.ru

При исследованиях древней керамики данные о содержаниях основных элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) служат важной характеристикой источников глинистого сырья. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) широко используется для определения состава керамики, однако для количественного анализа требуется истирание части образца в порошок, что часто бывает нежелательно при исследованиях уникальных археологических находок. В этом случае применяют недеструктивный вариант РФА, однако его точность не всегда может быть адекватно оценена, в том числе по причине ограниченного числа стандартных образцов состава древней керамики.

В данной работе оценены погрешности при недеструктивном РФА керамических фрагментов. Измерения проводили с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger (Bruker ASX, Германия). Для оценки погрешностей измерения и пробоподготовки выбран фрагмент керамики, который был разрезан на 5 частей. Ранее было показано [1], что измерение среза фрагмента керамики является более достоверной характеристикой валового элементного состава, чем измерение поверхности керамики, которая часто имеет искаженный состав вследствие вторичных изменений и шероховатостей. Относительное стандартное отклонение между результатами измерения всех срезов одной пробы характеризовало погрешность пробоподготовки (включая неоднородность), пятикратное измерение одного среза - погрешность измерения. Наибольшие значения погрешностей (20-30%) наблюдались для Na, P и Mn, что связано с их низкими содержаниями в керамике, наименьшие (<3%) - для Al и Si, которые являются основными компонентами керамики.

Для 20 образцов проведено сравнение результатов РФА срезов керамики и таблеток, спрессованных из измельченных керамических фрагментов. Для анализа таблеток использовали градуировочные функции, построенные с использованием стандартных образцов осадочных пород [1]. При анализе срезов керамики использовали программное обеспечение спектрометра QUANT-EXPRESS, позволяющее рассчитывать содержания элементов на основе способа фундаментальных параметров. Коэффициент вариации, характеризующий расхождения между данными, полученными для таблеток и срезов составил: Na – 38%, Mg – 24%, Al – 14%, Si – 8%, P – 64%, K – 26%, Ca – 30%, Ti – 49%, Mn – 18%, Fe – 20%. Измерение срезов дает приближённо количественную информацию об общем составе древней керамики. Для количественного определения всех основных элементов необходим анализ измельченных в порошок керамических фрагментов.

Исследование проведено, с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-78-10084)

Список литературы:

Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Чубаров В.М., Мальцев А.С., Амосова А.А., Демонтерова Е.И., Михеева Е.А., Шергин Д.Л., Пеллинен В.А., Тетенькин А.В. Сравнительный анализ методик рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, №1. С. 20-33.

Сессия: 29-Ст/87 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 159 / Стендовый

Сравнение углеродных сорбционно-активных материалов для концентрирования летучих органических соединений из потока воздуха

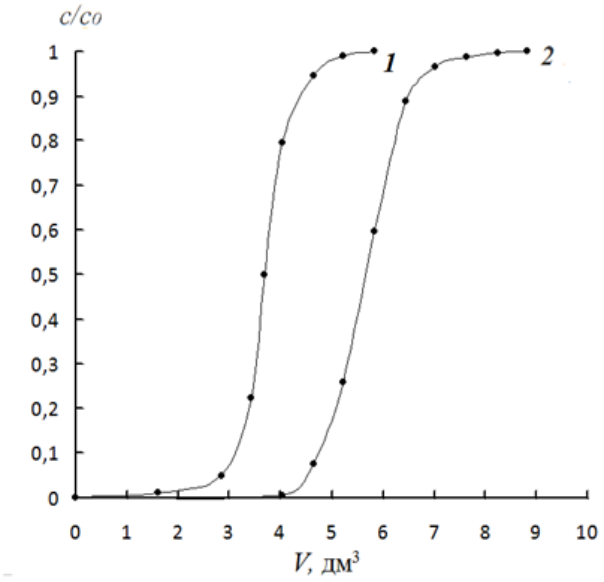
Родинков О.В., Постнов В.Н., Спиваковский В.А., Знаменская Е.А., Бугайченко А.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург. E-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Определение большинства загрязнителей атмосферного воздуха и воздуха жилых помещений невозможно без концентрирования. При этом даже при использовании наиболее чувствительных в газовой и жидкостной хроматографии детекторов для определения некоторых аналитов на уровне ПДК, например, фенолов коэффициент концентрирования должен быть не менее (10^3–10^4). Для решения этой проблемы к настоящему времени предложено много самых различных сорбентов, однако все они имеют те или иные недостатки.

Цель работы – оценка возможностей сорбентов на основе графитированных термических саж, пироуглерода и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), нанесенных на кремнеземные сорбенты-носители, для экспрессного концентрирования средних спиртов и фенолов из потока анализируемого воздуха.

В докладе сопоставлены сорбционные свойства 5 коммерчески доступных и 7 полученных самостоятельно углеродных сорбентов. Установлено, что полученные поверхностно-слойные наноуглеродно-кремнеземные сорбенты на основе МУНТ и аэросилогеля (АСГ) позволяют проводить экспрессное концентрирование средних спиртов и фенолов из потока влажного воздуха до (200–300) мл/мин. Выходные кривые удерживания бутанола-1 в колонках, заполненных равными навесками (50 мг) Карбопака *X* (*1*) и МУНТ-АСГ (*2*) приведены на рис. 1. Аналогичные результаты получены и для фенола [1].



Особенно сильно достоинства поверхностно-слойных сорбентов начинают проявляться при высоких скоростях проб воздуха через колонку.

Наибольшая эффективность была установлена для поверхностно-слойных сорбентов, полученных путем нанесения МУНТ на поверхность АСГ с использованием кобальта в качестве катализатора. Эффективность полученных сорбентов по величине ВЭТТ существенно выше, чем у сорбентов на основе графитированной термической сажи (Карбопаки) с сопоставимой удельной поверхностью того же гранулометрического состава.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (грант 20-03-00285а.)

Список литературы:

Родинков О.В., Постнов В.Н., Спиваковский В., Бугайченко А.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 3. С. 307–316. DOI:10.17308/sorpchrom.2021.21/3464

Выбор сорбента и условий адсорбционного концентрирования алифатических спиртов (C_4-C_6) из влажного воздуха на уровне ПДК для их последующего газохроматографического определения

Желудовская А.А., Родинков О.В., Постнов В.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург. E-mail: nzeludovskaya@gmail.com

Определение алифатических спиртов в атмосферном и выдыхаемом воздухе является актуальной задачей санитарно-гигиенического контроля и неинвазивной медицинской диагностики. Наиболее эффективным способом определения данных веществ является газовая хроматография. Однако даже наиболее чувствительные газохроматографические детекторы не позволяют регистрировать алифатические спирты C_4-C_6 на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций в указанных объектах, что вызывает необходимость предварительного концентрирования.

Цель настоящей работы – выбор оптимальных сорбентов для концентрирования указанных аналитов из влажного воздуха. Критериями сравнения исследуемых материалов служили удельная поверхность и удельные объемы удерживания аналитов. Были исследованы наиболее эффективные коммерчески доступные полимерные и углеродные сорбенты и синтезированные в СПбГУ поверхностно-слойные на основе многослойных углеродных сорбентов (МУНТ) и углеродных квантовых точек (УКТ), которые наносили на кремнеземные носители. Полученные результаты отражены в приведенной ниже таблице.

Сорбент	$S_{уд}$, $м^2/г$	Объем удерживания, л/г			Объем до проскока, л/г		
		Бутанол-1	Третбутанол	Гексанол-1	Бутанол-1	Третбутанол	Гексанол-1
Порапак Q	550	34	21	350	17	8,3	198
Карбопак В	110	42	35	260	36	30	203
Хромосорб -106	750	72	29	603	50	21	420
МУНТ - АСГ - 900	330	50	34	380	27	16	280
МУНТ - АСГ - 800	250	64	46	290	53	37	230
УКТ на силохроме	170	31	22	300	21	17	160

Как видно из таблицы, видно, наилучшими показателями удерживания обладают Хромосорб -106 и МУНТ-АСГ-800. При этом углеродные сорбенты – Карбопак В и МУНТ-АСГ-800, несмотря на относительно невысокую удельную поверхность, практически не уступают полимерным сорбентам Хромосорб-106 и Порапак Q. Данный вывод подтвердился и при анализе других тестовых веществ (амиловый, изоамиловый, втор – бутиловый, изобутиловый спирты).

Разработана схема экспрессного концентрирования алифатических спиртов C_4-C_6 из потока воздуха, насыщенного водяным паром, позволяющая практически полностью (97 %) извлекать аналиты из 2,5 литров воздуха за 10 минут в колонке, заполненной 50 мг сорбента МУНТ-АСГ-800. При использовании термодесорбции (250 °С), капиллярной колонки ВРХ-1 и пламенно-ионизационного детектора (хроматограф Кристалл 5000.2) предел определения для всех аналитов не превышает 0.01 $мг/м^3$.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 20-03-00285а) и ресурсный центр научного парка СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов".

Выбор угольно-фторопластового сорбента для экспрессного концентрирования фенола и изомерных крезолов из влажного воздуха и последующего ВЭЖХ определения

Швыдко А. М., Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург. E-mail: st087525@student.spbu.ru

Крайне низкие ПДК фенола и изомерных крезолов требуют использования высокоэффективного метода концентрирования – сорбции или твердофазной экстракции (ТФЭ). В рамках ТФЭ перспективным является применение поверхностно-слойных сорбентов (ПСС), состоящих из мелкодисперсного сорбционно-активного материала, расположенного в порах относительно крупнодисперсного носителя. Установлено, что для концентрирования фенола и изомерных крезолов особенно эффективны ПСС на основе активных углей ФАД и ФАС из термопластных полимеров. В качестве инертного носителя служил пористый политетрфторэтилен (ПТФЭ).

Цель работы – выбор сорбента и условий экспрессного сорбционного концентрирования фенола и изомерных крезолов из потока влажного воздуха для последующего ВЭЖХ. Критериями сравнения исследуемых сорбентов служили: удельный объем удерживания фенола (V_R), удельный объем до проскока (V_B), удельные объемы ацетонитрила, необходимые для десорбции фенола и крезолов, (V_D) и коэффициенты концентрирования ($K_{конц} = V_B/V_D$).

В таблице сопоставлены параметры удерживания синтезированных ПСС на основе активных углей ФАД и ФАС с различным содержанием угля (колонка 4 × 0.3 см). Размеры частиц углей и ПСС составляли (0,5 – 1,0) мм, скорость потока модельных газовых смесей через колонку – 200 мл/мин, концентрации аналитов в смесях – 50 мг/м^3.

Сорбент	Удельные параметры удерживания фенола, л/г			$K_{конц}$
	V_R	V_B	V_D	
5 % ФАД на ПТФЭ	187	115	0,009	12800
5 % ФАС на ПТФЭ	169	59	0,013	4700
20 % ФАД на ПТФЭ	400	100	0,09	1100
23 % ФАС на ПТФЭ	460	45	0,12	380
ФАД	1920	63	0,07	900
ФАС	1780	32	0,07	460

Как следует из представленных результатов, наиболее эффективным сорбентом является ПСС, содержащий 5% ФАД, который обеспечивает концентрирование фенолов в 10000 раз приблизительно за 15 минут. Подобное концентрирование позволяет определять фенолы на уровне 0,5 ПДК в атмосферном воздухе населенных мест (5 – 10 мкг/м^3) при использовании жидкостного хроматографа с флюориметрическим детектором.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 20-03-00285а) и ресурсные центры научного парка СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов" и «Методы анализа состава вещества».

Сессия: 29-Ст/90 Конференция по рентгеновским методам анализа
Рег. № 199 / Стендовый

Использование многомерной статистики в рентгенофлуоресцентном анализе проб с широким диапазоном концентраций элементов.

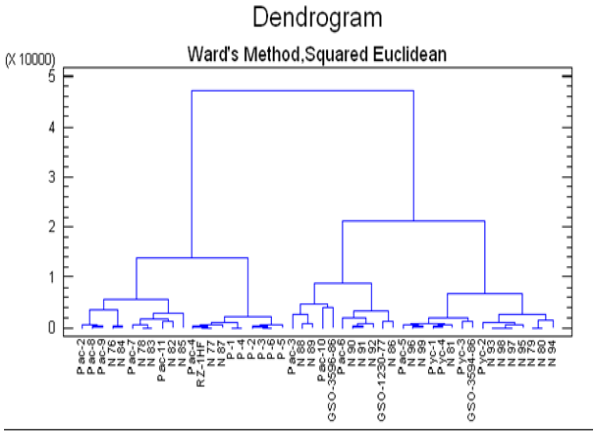
Хохлова И.В.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химиим. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 19 khokhlova.i.v@gmail.com

На примере анализа сульфидных руд показана перспективность применения приемов многомерной статистики в РФА для определения химического состава многокомпонентных проб с широким диапазоном содержаний входящих в них элементов. Для градуировки использованы стандартные образцы полиметаллических руд: РАС-2,3,4,5,6,7,8,9,10,11; РУС-1,2,3,4; ГСО-3694-86; ГСО-3594-86; ГСО-1230-77, пробы с месторождения Северный Уваряж, проанализированные методами мокрой химии, пробирного и нейтронно-активационного анализов, а также смеси на основе сульфидной руды с алюмосиликатной матрицей.

Пробы для анализа готовили путем прессования в таблетки диаметром 40 мм порошкового материала массой 5г с 2-х процентным раствором поливинилового спирта.

Для разделения градуировочных проб на группы близкие по концентрациям петрогенных и рудных элементов применен такой метод многомерного статистического анализа, как кластерный анализ. В качестве параметров использованы концентрации петрогенных и рудных элементов в сульфидных рудах: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, K, Na, P, Zn, S, Cu, Pb, Sr, Ba. При этом, как показано на рисунке, пробы разделились на два больших кластера, каждый из которых, в свою очередь, разделился еще на две группы, т.е. всего - четыре кластера.



Рассчитаны средние значения концентраций элементов в каждом кластере. Установлено, что два больших кластера отличаются друг от друга, в первую очередь, по концентрации Si, а разделение на более мелкие кластеры внутри больших происходит, в основном, по S и Fe. На основании проведенного статистического анализа разработано четыре варианта РФ методики количественного определения элементного состава сульфидных руд – получено четыре набора калибровочных уравнений, в каждом из которых использованы стандарты, входящие в данный кластер.

Для того, чтобы определить, по какому из четырех вариантов методики анализировать поступившую партию проб, необходимо предварительно получить характеристику химического состава исследуемых образцов по одной или двум пробам, используя методику полуколичественного анализа способом фундаментальных параметров, входящую в комплект программного обеспечения спектрометра.

Работа выполнена на рентгенофлуоресцентном спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V.)

Сессия: 29-Ст/91 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 367 / Стендовый

Результаты тестирования неинвазивного способа диагностики рака легких на основе ГХ-МС анализа выдыхаемого воздуха

Гашимова Э.М.[1], Темердашев А.З.[1], Порханов В.А.[2], Поляков И.С.[2], Перунов Д.В.[2], Осипова А.К.[1]

[1]ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
[2]Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С. В. Очаповского, г. Краснодар, e-mail: elina.gashimova@yandex.ru

Рак легких - наиболее агрессивный вид онкологии с рекордным количеством летальных исходов. Диагностика на ранних стадиях весьма затруднительна, поэтому, разработка неинвазивных методов анализа, позволяющих выявить рак легких на ранних стадиях, является актуальной задачей. Среди объектов исследования особенно интересным представляется выдыхаемый воздух, так как является наиболее простым и непосредственно связанным с работой легких.

Исследования на предмет наличия биомаркеров в выдыхаемом воздухе активно проводятся в последние годы с применением различных аналитических методов. В большинстве случаев суть исследования заключается в идентификации компонентов, статистически значимо отличающихся группах пациентов с раком легких и здоровых людей, а конечным результатом подобных исследований зачастую является классификационная модель, позволяющая с высокой точностью диагностировать заболевание. Несмотря на то, что многим исследователям успешно удается выявлять заболевание на основе результатов анализа выдыхаемого воздуха, апробацию методики в реальных клинических условиях зачастую не проводят.

Нами был разработан неинвазивный способ диагностики рака легких выдыхаемого воздуха, включающий измерение уровней биомаркеров в образце выдыхаемого воздуха методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) и последующим установлением вероятности наличия заболевания с применением классификационной модели, построенной с помощью искусственных нейронных сетей. В данной работе оценивали эффективность применения предложенного способа диагностики рака легких в условиях клинической практики. Для этого анализировали выдыхаемый воздух пациентов, которые были направлены на диагностику легочных заболеваний в клинических условиях. Перед прохождением стандартных диагностических процедур у пациентов отбирали пробы выдыхаемого воздуха. Диагноз, установленный в больнице, сопоставляли с диагнозом, полученным в результате анализа выдыхаемого воздуха.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018.

Сессия: 29-Ст/92 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 207 / Стендовый

Хромато-масс-спектрометрическое определение стероидных гормонов в моче человека с применением твердофазной аналитической дериватизации

Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, catherine_dmitrieva@outlook.com

Стероидные гормоны – соединения, синтезируемые из общего предшественника холестерола и играющие важную роль в развитии и поддержании первичных и вторичных половых признаков как у мужчин, так и у женщин. Выделяют 4 класса стероидных гормонов, а именно, андрогены, эстрогены, кортикостероиды и прогестагены. Изменение их уровней в организме человека может указывать на наличие различных заболеваний, поэтому их определение является важным в диагностических целях. Кроме того, стероидные гормоны являются частью биологического паспорта спортсмена, поэтому их определение также требуется в целях допинг-контроля.

Поскольку концентрации данных соединений варьируются в диапазоне пг/мл–нг/мл, для их надежного определения необходимо применять высокочувствительные методы, например, газовую (ГХ-МС) или высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ-МС) с масс-спектрометрическим детектированием. Подготовка проб к анализу играет ключевую роль в получении воспроизводимых и правильных результатов анализа. Наиболее часто для определения стероидных гормонов используют твердофазную (ТФЭ) и жидкость-жидкостную экстракцию. Для улучшения их физико-химических характеристик, в частности, увлечения эффективности ионизации при ВЭЖХ-МС анализе или увеличения летучести при ГХ-МС детектировании, после этапа экстракции зачастую проводят дериватизацию этих соединений. Однако последовательное проведение данных этапов существенно увеличивает длительность анализа, расход растворителей тем самым увеличивая стоимость анализа и уменьшая пропускную способность лаборатории. Для преодоления этих ограничений предложен способ твердофазной аналитической дериватизации (ТФАД), в котором получение производных происходит непосредственно на патроне для ТФЭ.

Проведенные исследования показали возможность применения твердофазной аналитической дериватизации для определения стероидных гормонов различных классов (тестостерона, дигидротестостерона, кортизона, кортизола, прогестерона, 11α-гидроксипрогестерона и эстрона) на патроне Strata C-18-E (100 мг, 1 мл) с применением гидроксиламина в качестве дериватизирующего агента с последующим детектированием методом ультра-высокоэффективной жидкостной хроматографии с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием.

Также изучена возможность применения ТФАД для определения ряда стероидных гормонов методом ГХ-МС на патроне Strata C-18-E (100 мг, 1 мл) с использованием дериватизирущей смеси, состоящей из N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамида (БСТФА), иодида аммония и дитиотреитола.

Использование данного подхода позволило существенно сократить общее время анализа и достичь высокой чувствительности определения, что делает его перспективным для рутинного анализа.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018.

Сессия: 29-Ст/93 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 491 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Природные корреляции жирных кислот и аминокислот в определении подлинности животноводческой и растительной продукции

Рудаков Я.О.[1], Селеменев В.Ф.[1], Рудаков О.Б.[2]

[1] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, e-mail: robi57@mail.ru

Статистико-математический анализ больших массивов хроматографических данных по жирнокислотному и аминокислотному составу животноводческой продукции – мяса и молока, растительной продукции – исходного сырья и жирных масел, показал наличие природных корреляций, наблюдаемых при вариации состава этих компонентов. Эти корреляции обусловлены целым рядом генотипических и фенотипических факторов. Например, в растительных маслах значимые симбатные корреляции наблюдаются преимущественно между насыщенными жирными кислотами (ЖК). Между минорными ЖК (C4:0-C10:0) и пальмитиновой кислотой (C16:0) характерны асимбатные тренды (отрицательные значения R). Отсутствие значимых корреляций (R>0.50 или R<-0.50) между основными ненасыщенными кислотами C18:1, C18:2 и C18:3 указывает на генотипические межвидовые различия в генезисе этих ЖК. Вместе с тем при внутривидовой вариации жирнокислотного состава масел между этими кислотами могут наблюдаться достаточно тесные взаимосвязи, характерные для конкретного растительного сырья. Например, в льняном масле, полученном из разных сортов льна в разные периоды созревания между содержанием C18:3 и C18:2 проявляются асимбатные корреляции с R от -0.62 до -0.96, между C18:3 и C18:1 соответственно от -0.76 до -0.88. Корреляции между содержанием ЖК в молочном жире и растительных маслах отличаются, что позволяют с большей надежностью отличить натуральный молочный жир от фальсифицированного, в котором содержится более 20% добавки пальмового масла или другого частично гидрогенезированного растительного жира. Анализ матриц корреляций показал, что фракционирование пальмового масла на пальм-оленин или пальм-стеарин приводит к исчезновению значимых корреляций между ЖК.

Аминокислотный состав молока, мяса и соевого белка также имеет собственные корреляции, которые не совпадают, но имеют взаимосвязь с породой, сортом, условиями выращивания продуцента. Учет этих корреляций позволяет с большей надежностью проверить натуральность, подлинность продукции, выявить фальсификаты. Ниже приведены публикации, в которых отражены результаты статистико-математического анализа собственных и литературных данных и показаны возможности применения природных корреляций в определении подлинности продукции [1-4].

Список литературы:

1. О.Б. Рудаков, И.А. Саранов, Я.О. Рудаков [и др.] // Химия, физика и механика материалов. – 2020. – № 2(25). – С. 111-128.

2. Я.О. Рудаков, О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, В.Ф. Селеменев // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2022. – № 1. – С. 14-21.

3. А.Ш. Рамазанов, Ш.А. Балаева, О.Б. Рудаков, И.А. Саранов // Химия растительного сырья. – 2021. – № 4. – С. 207-215.

4. Технохимический контроль в технологии жиров и жирозаменителей / О.Б. Рудаков, Н.В. Королькова, К.К. Полянский [и др.]. – Санкт-Петербург: Издательство "Лань", 2020. – 576 с.

Сессия: 29-Ст/94 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 572 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Комплексное применение ВЭЖХ, ГЖХ и ДСК в контроле подлинности животных жиров и растительных масел

Рудаков О.Б.[1], Саранов И.А.[2], Рудаков Я.О.[3]

[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, e-mail: robi57@mail.ru
[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, пр-т Революции, д.19, e-mail: *mr.saranov@mail.ru*
[3]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Исследования триглицеридного, жирнокислотного состава молочного жира, других животных жиров и растительных масел методами ВЭЖХ, ГЖХ и их теплофизических свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что хроматограммы и термограммы каждого жирового продукта имеют индивидуальный, неповторимый профиль по которому можно идентифицировать подлинность масложировой продукции или установить фальсификацию. Изучены теплофизические свойства молочного жира, масла какао, пальмового масла, масел амаранта, кукурузы, льна, подсолнечника, рапса, расторопши, рыжика и тыквы. Установлено, что характеристические тепловые эффекты жиров и масел демонстрируют взаимосвязанность, температуры максимумов эндотермических пиков и их площади на термограммах ДСК коррелируют с триглицеридным и жирнокислотным составом, наблюдаются натуральные корреляции при вариации свойств натуральных жиров и масел от генотипических и фенотипических факторов, которые нарушаются при вынесении в подлинный продукт жира-заменителя, при фракционировании, переэтерификации, частичной гидрогенизации жиров и масел. Например, в качестве идентификационных показателей в ДСК применимы эндотермические пики разной интенсивности на кривых плавления растительных масел в 4 диапазонах: от –40 до –15°С, от –25 до –8°С, от –19 до +6°С и от –10 до +4°С. Координаты максимумов этих пиков по оси температуры и их площади значимо коррелируют ($R^2 \geq 0.80$) с содержанием основных жирных кислот и триацилглицеринов, определенных методом ГЖХ и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Комплексное применение ГЖХ, ВЭЖХ и ДСК позволяет уверенно контролировать подлинность масложировой продукции. Инструментальные данные хорошо согласуются с результатами органолептической экспертизы. Ниже приведены публикации, в которых отражены некоторые результаты исследований по теме доклада [1-4].

Список литературы:

1. Рудаков О.Б., Саранов И.А., Балаева Ш.А. [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1137-1145.

2. А.Ш. Рамазанов, Ш.А. Балаева, О.Б. Рудаков, И.А. Саранов // Химия растительного сырья. – 2021. – № 4. – С. 207-215.

3. Саранов И.А., Рудаков О.Б., Полянский К.К. [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – Т. 83. – № 2(88). – С. 208-216.

4. Рудаков О. Б., Саранов И. А., Ань Н. В. [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 2. – С. 183-192.

Сессия: 29-Ст/95 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 140 / Стендовый

Определение бензоата натрия в безалкогольных напитках пьезосенсорами

Ву Хоанг Иен[1,2], Данковцева А.Г.[1], Зяблов А.Н.[1]

[1] *ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: alex-n-z@yandex.ru*
[2] *Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Вьетнам 72009, г. Хошимин, Ле Чонг Тан, 140, e-mail: yenvh@hufi.edu.vn*

Консерванты широко применяются в пищевой и парфюмерно-косметической промышленности. В производстве безалкогольных напитков используются консерванты, в частности бензоат натрия и сорбат калия. Концентрация консервантов в пищевых продуктах регламентирована Таможенным союзом. В настоящее время для контроля содержания бензоата натрия в пищевых продуктах, как правило, наиболее используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Однако для этого требуется сложная пробоподготовка, громоздкое дорогостоящее оборудование и длительное время анализа. Поэтому актуальным является разработка экспресс-методов анализа, так с применением пьезосенсоров на основе молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) [1-3]. Целью работы было определение бензоата натрия в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами.

Пьезосенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров получали следующим образом. Предполимеризационную смесь, содержащую сополимер диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4′ диаминодифенилоксида и раствор бензоата натрия наносили на поверхность электрода пьезосенсора, проводили термоимидизацию, а затем удаляли молекулы-шаблоны десорбцией в дистиллированной воде в течение 24 часов [4].

В работе установлено, что аналитический сигнал пьезосенсора зависит от концентрации определяемого вещества. Кроме этого, МИП-сенсоры обладают высокой селективностью и распознаванием целевых молекул-шаблонов. Поэтому пьезосенсоры на основе МИП были апробированы при определении концентрации бензоата натрия в безалкогольных напитках.

Для определения бензоата натрия использовали метод градуировочного графика и метод добавок. Установлено, что разность определения бензоата натрия пьезосенсорами не превышает 10 % и состав матрицы безалкогольных напитков не влияет на значение аналитического сигнала пьезосенсора. Из полученных результатов установлено, что концентрация бензоата натрия в безалкогольных напитках не превышает предельно допустимых концентраций (< 150 мг/л).

Список литературы:

1. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Нгуен Ань Тьен. Применение пьезосенсоров на основе молекулярно-импринтированного полиимида для определения кофеина в чае. Химия растительного сырья. 2021. №2. Р. 173-180.

2. Хальзова С.А., Кривоносова Д.А., Зяблов А.Н., Дуванова О.В. Определение синтетических красителей Е102, Е10, Е122 и Е124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами. Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 2. С. 85-92

3. Karaseva N.A., Pluhar B., Beliaeva E.A., Ermolaeva T.N., Mizaikoff B. Synthesis and application of molecularly imprinted polymers for trypsin piezoelectric sensors. Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. V. 280. P. 272-279.

4. Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др. Патент РФ, № 137946, 2014.

Сессия: 29-Ст/96 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 142 / Стендовый

Определение цикламата натрия в жидких средах пьезосенсорами в статических условиях

Выборный А. Ю., Аминов О. М., Зяблов А. Н.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, г. Воронеж; Университетская пл., 1, e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Цикламат натрия (Е952) является синтетическим подсластителем и широко применяется в фармацевтической и пищевой промышленности ввиду своей низкой стоимости. Особенно часто данное вещество используют при изготовлении безалкогольных напитков. Однако избыточное потребление подсластителей может негативно сказываться на работе сердечно-сосудистой системы, почек и печени, поэтому необходимо строго следить за содержанием данного вещества в выпускаемой продукции. В настоящее время для определения содержания цикламата натрия в пищевых продуктах используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1]. Одним из существенных недостатков данного метода является дорогостоящее оборудование. Учитывая современную тенденцию к разработке отечественных дешевых и точных экспресс-методов анализа, перспективными являются способы определения веществ в жидкостях с использованием пьезокварцевых резонаторов, модифицированных молекулярно-импринтированных полимеров (МИП). В связи с этим целью работы было создание сенсоров на основе МИП-цикламат натрия и оценка эффективности их применения при анализе безалкогольных напитков.

Сенсоры с молекулярным отпечатком цикламата натрия были получены по методике, представленной в работе [2]. Эксперименты проводили на оригинальной установке, разработанной на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета.

Для оценки способности модифицированных пьезоэлектрических сенсоров распознавать молекулу-темплат рассчитывали импринтинг-фактор (IF=3,2). Измерение аналитического сигнала сенсоров проводили в статистических условиях. Для определения концентрации использовали метод градуировочного графика. Зависимости разностной частоты колебаний сенсоров от lgC имеют линейный вид. Коэффициент детерминации ($R^2 > 0{,}98$).

В ходе работы установлены метрологические характеристики полученных сенсоров. Диапазон определяемых концентраций составил 1 – 10^{-3} г/дм^3. Предел обнаружения 10^{-4} г/дм^3. Правильность определения цикламата натрия в модельных растворах проводили методом «введено-найдено» при этом величина относительного стандартного отклонения не превышает 10%.

Таким образом, были разработаны сенсоры на основе МИП-цикламата натрия и показано, что данные сенсоры чувствительны к определяемому веществу. К тому же, данные сенсоры можно использовать для анализа реальных объектов, так как содержание цикламата натрия в них находится в пределах диапазона определяемых концентраций. Кроме того, высокая химическая и механическая стойкость получаемых отпечатков, а также их способность к регенерации, открывает возможность применения данных сенсоров для динамических методов анализа.

Список литературы:

1. ГОСТ EN 12857-2015 Продукция пищевая. Определение цикламата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. ГОСТ от 20 мая 2016 г. № EN 12857-2015

2. Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др. Патент РФ, № 137946, 2014.

Сессия: 29-Ст/97 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 143 / Стендовый

Определение цефуроксима в пищевых продуктах модифицированными пьезосенсорами

Петрова О.К.[1], Шаповалова А.А.[2], Зяблов А.Н.[1]

[1] *ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: alex-n-z@yandex.ru*
[2]*ФГБУ Станция Агрохимической Службы «Балашовская», 412341, Балашов, г. Балашов, Ртищевское шоссе, д. 1а, e-mail: kupena07@rambler.ru*

Антибактериальные препараты широко используются в животноводстве для профилактики и лечения заболеваний животных. Бесконтрольное использование антибиотиков может привести к содержанию остаточных количеств препаратов в продуктах животного происхождения (молоко, мясо). Это может вызывать нарушения процесса производства продуктов питания из сырья, содержащего антибиотики. Такие продукты, потребленные в пищу человеком, могут вызывать антибиотикорезистентность – устойчивость патогенных бактерий к антибактериальным препаратам.

Для определения антибиотиков в пищевых продуктах используются хроматографические, спектральные, микробиологические методы анализа. Актуальной проблемой является разработка экспресс-метода анализа проб на содержание антибиотиков, который можно использовать во внелабораторных условиях. Метод анализа, основанный на использовании пьезоэлектрического сенсора, модифицированного полимером с молекулярными отпечатками, может стать решением этой проблемы.

Целью данной работы было определение остаточных количеств антибиотика (цефуроксима) в молоке с помощью пьезоэлектрического сенсора, модифицированного полимерами с молекулярными отпечатками.

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.00 МГц. Пьезокварцевые сенсоры не обладают селективностью, поэтому их поверхность модифицировали полимером с молекулярными отпечатками цефуроксима.

Анализ с использованием модифицированного пьезосенсора включает в себя несколько этапов. Вначале частотомером фиксировали показания сенсора (f_1), на который наносили 1 мкл холостой пробы, в качестве которой использовали дистиллированную воду. После этого наносили 1 мкл анализируемого раствора и фиксировали аналитический сигнал (f_2). Относительный сдвиг частоты (Δf) вычисляли по уравнению $\Delta f = f_1 - f_2$.

Для построения градуировочного графика методом последовательного разбавления были приготовлены модельные растворы цефуроксима (производство ПАО «Красфарма») в диапазоне концентраций $0.1–1.0 \cdot 10^{-5}$ г/дм^3. В ходе работы также проанализированы образцы молока промышленного и фермерского производства.

Таким образом установлено, что разработанные модифицированные сенсоры селективны к молекулам темплата и могут быть использованы для анализа жидких сред на наличие остаточных количеств цефуроксима.

Сессия: 29-Ст/98 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 210 / Стендовый

Разработка способа определения аристолохиевой кислоты с помощью пьезоэлектрических сенсоров

Полосина А.А., Бизина Е.В., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, anneliplsn19@gmail.com

Аристолохиевая кислота (АА) – соединение, относящееся к классу нитрофенантреновых кислот и являющееся основным действующим компонентом многолетних трав и деревянистых лиан семейства Кирказоновые. В силу достаточно выраженных иммуностимулирующих и противопаразитарных свойств, а также благотворного воздействия на обменные процессы, аристолохиевая кислота активно применяется в китайской народной медицине и входит в микроконцентрациях в состав биологических активных добавок (БАД) для похудения. Однако с 90-х гг. XX века всё чаще регистрируются случаи заболевания токсической интерстициальной нефропатией, связанной со стремительно развивающимися на фоне приёма БАД на основе кирказонов злокачественными новообразованиями мочевыделительной системы. В связи с обнаруженными некрозообразующими и мутагенными свойствами, разработка высокочувствительных и экспрессных аналитических систем для идентификации АА является актуальной.

Для количественного определения аристолохиевой кислоты был разработан пьезоэлектрический иммуносенсор с распознающим покрытием на базе магнитных углеродных нанокомпозитов (МУНК), включающим в себя многостенные углеродные нанотрубки (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия) и магнитные наночастицы Fe_3O_4 (МНЧ).

Поскольку закрепление рецепторного слоя на поверхности электродов пьезоэлектрического сенсора осуществляется посредством магнитных сил, было необходимо синтезировать МНЧ, которые характеризуются наиболее выраженными парамагнитными свойствами, определяющимися их структурно-размерными характеристиками. Методом атомной силовой микроскопии («Solver P47-PRO», Россия) изучено влияние соотношения концентраций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, природы осадителя и способа его введения в реакционную смесь, а также температуры и pH на диаметр синтезируемых магнитных наночастиц. Максимальные магнитные свойства проявляют МНЧ с диаметром 20-25 нм, поэтому в магнитных углеродных нанокомпозитах были использованы частицы Fe_3O_4, среднее значение диаметра которых составило 22±2 нм.

Формирование распознающего слоя на базе магнитных углеродных нанокомпозитов для определения АА методом конкурентного иммуноанализа включало иммобилизацию гаптен-белковых конъюгатов бычьего сывороточного альбумина (АА-BSA) (0,2 мг/мл) или овальбумина (АА-OVA) (0,3 мг/мл) на поверхности МУНК. Перед иммобилизацией конъюгата на поверхности магнитных углеродных нанокомпозитов осуществляли перевод МУНК в коллоидный раствор с помощью Triton X-100 и активацию COOH-групп активационной смесью на основе EDAC и NHS. Диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения АА для конъюгатов на основе OVA и BSA составил 50-400 и 10 нг/мл; 100-300 и 50 нг/мл соответственно.

С помощью коэффициентов перекрёстного реагирования оценена селективность определения АА. Показано, что наибольшее влияние оказывают компоненты матрицы препаратов растительного происхождения, а именно дубильные вещества. Сенсор апробирован на образцах китайского фиточая и БАД для похудения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Липецкой области в рамках научного проекта № 20-43-480001.

Сессия: 29-Ст/99 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 52 / Стендовый

Хромато-масс-спектрометрический метод определения стероидных гормонов гипоталамо-гипофизарно-адренокортикальной системы в сыворотке крови человека

Дикунец М.А., Дудко Г.А., Вирюс Э.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Федеральный научный центр физической культуры и спорта», г. Москва, E-mail: dikunets.m.a@vniifk.ru

Интенсивные физические и психические нагрузки, с которыми сталкиваются спортсмены высокого класса в рамках подготовительного и соревновательного периодов, запускают адаптивные механизмы, затрагивающие в том числе гипоталамо-гипофизарно-адренокортикальную систему [1]. В зависимости от величины тренировочного стимула, определяемого такими переменными, как нагрузка, объем, продолжительность, модальность и восстановление, гормоны опосредуют специфические адаптационные сдвиги. Изменения концентраций циркулирующих адренокортикальных и гонадных стероидных гормонов связаны с индивидуальными физическими способностями и функциональным состоянием спортсмена, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве биомаркеров стрессоустойчивости и оценки ответной реакции организма на тренировку. Однако связь между адренокортикальным стероидогенезом, интенсивностью и характером применяемой нагрузки изучена недостаточно [2].

Цель настоящей работы – разработка методики одновременного количественного определения 15 стероидных гормонов надпочечников и половых желез (тестостерона, кортизола, кортизона, андростендиона, дегидроэпиндростерона, дегидроэпиандростерон-сульфата, кортикостерона, 5α-дигидротестостерона, альдостерона, 11-дезоксикортизола, 21-дезоксикортизола, прогестерона, 17-гидроксипрогестерона, 21-гидроксипрогестерона, 17-гидроксипрегненолона) в сыворотке крови.

СВЭЖХ–МС/МС анализ выполняли на сверхбыстром жидкостном хромато-масс-спектрометре с тройным квадруполем и внешним источником электрораспылительной ионизации с нагреваемым потоком при атмосферном давлении LCMS-8060 (Shimadzu, Япония). Для разделения соединений использовали аналитическую колонку Acquity UPLC BEH C18, 2.1 × 100 мм, 1.7 мкм с защитной колонкой Acquity UPLC BEH C18 5 × 2.1 мм, 1.7 мкм (Waters Inc., США). В рамках разработки методики оптимизированы условия фрагментации каждого биомаркера, выбраны характеристичные MRM-переходы, обладающие наибольшей интенсивностью, один из которых использовался для количественного, а второй – для качественного определения. Оптимизированы условия основных стадий пробоподготовки сыворотки для определения стероидных гормонов: осаждения мажорных тканеспецифичных белков и экстракции. Проведена валидация методики количественного определения стероидных гормонов гипоталамо-гипофизарно-адренокортикальной системы, ключевыми параметрами которой являлись специфичность, чувствительность, воспроизводимость, правильность и линейность.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ ФНЦ ВНИИФК № 777-00026-22-00 (тема № 001-22/3).

Список литературы:

1. Dunlavey C.J. Introduction to the hypothalamic-pituitary-adrenal axis: healthy and dysregulated stress responses, developmental stress and neurodegeneration. J. Undergrad. Neurosci. Educ. 2018. 16(2). 59–60.

2. Sato K., Iemitsu M., Katayama K., Ishida K., Kana Y., Saito M. Responses of sex steroid hormones to different intensities of exercise in endurance athletes. Exp. Physiol. 2016. 101(1). 168–175.

Сессия: 29-Ст/100 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 55 / Стендовый

Быстрый и надежный способ определения серотонина в сыворотке крови человека методом СВЭЖХ-МС/МС

Дикунец М.А., Дудко Г.А., Вирюс Э.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Федеральный научный центр физической культуры и спорта», г. Москва, E-mail: dikunets.m.a@vniifk.ru

Демонстрация высокого результата в спорте высших достижений связана с эффективностью управления двигательными усилиями в специфической для каждого из видов спорта структуре движений [1]. Эффективность моторного управления выражается в своевременности и точности дифференцировки мышечных усилий в соответствии с требованиями двигательной задачи [2]. При этом сам процесс программирования и регуляции мышечных усилий тесно связан с текущим функциональным состоянием центральной нервной системы, которое выражается в сбалансированности возбудительно-тормозных процессов в нервных центрах. Кроме этого, на функциональное состояние нервных центров оказывают влияние активирующие системы ствола мозга, регулирующие уровни дофамина, серотонина и адреналина [3].

Утомление – состояние организма, возникающее у человека в периоды интенсивной и/или продолжительной физической активности. В контексте спорта утомление играет решающее значение в достижении спортивных результатов практически во всех дисциплинах, хотя определяющие факторы утомления (физиологические или психологические) для отдельных видов спорта специфичны. Серотонин и дофамин – нейротрансмиттеры головного мозга, вызывающие утомление, приводящее к снижению интенсивности или прерыванию физических упражнений, тем самым регулируя работоспособность.

Несмотря на то, что вопрос определения серотонина в крови человека широко изучался, его определению в сыворотке человека методом сверхбыстрой высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (СВЭЖХ-МС/МС) уделялось гораздо меньше внимания. Цель настоящей работы заключалась в разработке быстрой и надежной методики определения серотонина в сыворотке методом СВЭЖХ-МС/МС.

В рамках разработки методики оптимизированы условия масс-спектрометрического детектирования, хроматографического разделения (аналитическая колонка, состав подвижной фазы, условия градиентного элюирования) и пробоподготовки образцов сыворотки для определения серотонина. Пробоподготовка образцов сыворотки заключалась в следующем: добавление внутреннего стандарта (серотонин-d4), осаждение белков, перемешивание и центрифугирование. Проведена валидация методики количественного определения серотонина в сыворотке, ключевыми параметрами которой являлись специфичность, чувствительность, воспроизводимость, правильность и линейность. Данная методика внедрена в аналитическую практику нашей лаборатории для оценки функционального состояния спортсмена.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ ФНЦ ВНИИФК № 777-00026-22-00 (тема № 001-22/3).

Список литературы:

1. Komi P.V. Strength and power in sport. Oxford: Blackwel, 2002. – 544 p.

2. Ратов И. Биомеханические технологии подготовки спортсменов / И. Ратов, Б. Шмонин, А. Логинов, Г. Попов. – М.: Физкультура и спорт, 2007. – 120 с.

3. Алипов Н.Н. Основы медицинской физиологии. Учебное пособие. - 2-е изд., испр и доп. – М., «Практика», 2012. – 496 с.

Сессия: 29-Ст/101 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 54 / Стендовый

Сравнительный анализ иммунохимического и масс-спектрометрического методов определения витамина D в сыворотке человека

Дудко Г.А.[1], Дикунец М.А.[1], Архипкин А.А.[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Федеральный научный центр физической культуры и спорта», г. Москва, E-mail: dudko.g.a@vniifk.ru*
[2]*ООО «Научный Центр ЭФиС», г. Москва*

Витамин D – важнейшее биологически активное вещество, задействованное в функционировании иммунной и сердечно-сосудистой систем, синтезе белка, механизмах сокращения волокон скелетных мышц и контроле клеточного роста [1]. Классическими функциями витамина D являются поддержание гомеостаза кальция и фосфатов и участие в метаболизме костной ткани, включая ее ремоделирование [2]. Витамин D и паратиреоидный гормон регулируют концентрацию ионов кальция, обеспечивающего передачу нервных импульсов, сокращение и расслабление мышечных волокон. Вследствие чего одновременный дефицит витамина и чрезмерная секреция гормона могут привести к стимуляции костной резорбции с высвобождением кальция для поддержания его уровня в крови, приводящей к потере плотности кости и повышению риска травматизации. Результатом последнего являются, например, стрессовые переломы, часто встречающиеся у спортсменов [3], [4]. Кроме того, в ряде исследований показана корреляция между уровнем витамина D и спортивным результатом [5], [6]. Однако до настоящего времени исследований, посвященных изучению статуса витамина D у выносливых спортсменов высокого класса на протяжении годичного цикла подготовки не проводилось.

Основной принцип, служащий базисом системы использования биохимических показателей в качестве средств контроля за оперативным, текущим и этапным состоянием спортсмена, – это непрерывный их мониторинг на протяжении годичного цикла подготовки. Несмотря на то, что метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) считается «золотым стандартом» количественного определения основного циркулирующего метаболита витамина D в крови – 25-гидрокси-витамина D (25(OH)D), его применение в полевых условиях сопряжено с рядом трудностей. Альтернативным аналитическим подходом к определению содержания витамина D является иммунохимический метод анализа (ИХА). Для оценки уровня жирорастворимого витамина у спортсменов на протяжении годичного цикла подготовки нами проведен сравнительный анализ определения 25(OH)D методами ВЭЖХ-МС/МС и ИХА. Статистическая обработка результатов количественного определения 25(OH)D в крови, полученных разными методами, показала их хорошую сходимость – при оценке коэффициента корреляции ранговым методом Спирмена выявлена высокая двухсторонняя корреляция результатов 0.971 ($p < 0.001$).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ ФНЦ ВНИИФК № 777-00026-22-00 (тема № 001-22/3).

Список литературы:

1. Abrams G.D., Feldman D., Safran M.R. Effects of vitamin D on skeletal muscle and athletic performance. J. Am. Acad. Orthop. Surg. 2018. 26(8). 278–285.

2. Михайлова А.С., Закроева А.Г., Сахнин А.Д. Научно обоснованные перспективы профилактического приема витамина D // Фарматека. – 2017. – № S4. – С. 12–16.

3. de la Puente Yagüe M., Collado Yurrita L., Ciudad Cabañas M.J., Cuadrado Cenzual M.A. Role of vitamin D in athletes and their performance: current concepts and new trends. Nutrients. 2020. 12(2). 579.

4. Knechtle B., Jastrzębski Z., Hill L., Nikolaidis P.T. Vitamin D and stress fractures in sport: preventive and therapeutic measures – a narrative review. Medicina (Kaunas). 2021. 57(3). 223.

Сессия: 29-Ст/102 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 83 / Стендовый

Разработка методики определения 3-МХПД и глицидиловых эфиров жирных кислот в пищевых продуктах

Кожушкевич А.И., Козеичева Е.С., Лебедев А.М.

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, kozhushkevich@vgnki.ru

Европейские институты и исследовательские организации едины во мнении, что 3-МХПД и глицидиловые эфиры - острейшая проблема, угрожающая здоровью населения. В странах ЕС допустимые уровни данных контаминантов в продуктах питания регулируются нормативно [1] Между тем в нашей стране достаточного внимания данной проблеме не уделяется.

ФГБУ «ВГНКИ» разработана методика определения 3-МХПД и глицидиловых эфиров жирных кислот в пищевой продукции. На сегодняшний день известен один наиболее близкий аналог: схема подготовки пробы, описываемая в ГОСТ ISO 18363-1-2020 [2] Однако в данном случае она применяется исключительно для твердых и жидких жиров и масел, но не распространяется на молочный жир и другую жиросодержащую пищевую продукцию.

Нами проведены исследования образцов пищевой продукции, содержащей растительные масла и заменители молочного жира, отобранных непосредственно в торговых точках.

В результате пробоподготовки конечные экстракты образца содержали свободную форму 3-МХПД, по концентрации которого определялось изначальное содержание в пробе 3-МХПД, и, косвенно, - глицидиловых эфиров жирных кислот.

Анализ проб проводился методом ГХ-МС/МС с использованием трехквадрупольного хромато-масс-спектрометра TSQ8000 Evo (Thermo Fisher Scientific, USA) с установленной капилярной колонкой HP-50 (30 м х 0,25мм, толщина фазы 0,25 мкм) (Agilent Technologies, США). Условия разделения выставлялись согласно ГОСТ ISO 18363-1-2020. Параметры МС-детектирования: MRM-режим (режим мониторинга выбранных реакций), ионизация электронным ударом. Анализ полученных данных проводился с использованием ПО Xcalibur 4.0.27.10 (Thermo Fisher Scientific, США).

Метод показал хорошую линейность в исследуемом диапазоне и отсутствие матричных эффектов. LOD и LOQ можно считать удовлетворительными для определения низких концентраций соединений. Извлечение составило от 69 до 97%.

Метод был применен к 76 различным образцам пищевых продуктов. Концентрации 3-МХПД варьировались от не обнаружено до 2,3 мг/кг, глицидиловых эфиров жирных кислот - от не обнаружено до 2,8 мг/кг.

Исследования образцов отечественной пищевой продукции подтвердили актуальность проблемы, выявив сравнительно высокие концентрации эфиров 3-МХПД и глицидола в мороженом, сырниках, сыре, вафлях и картофельных чипсах [3]

Список литературы:

1. COMMISSION REGULATION (EU) 2020/1322 of 23 September 2020 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3- monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods («О максимальных уровнях 2,3-МХПД, его и эфиров и глицидиловых эфиров жирных кислот»).

2. ГОСТ ISO 18363-1-2020 «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания сложных эфиров жирных кислот монохлорпропандиолов (МХПД) и глицидола с применением ГХ/МС. Часть 1. Метод с использованием быстрой щелочной переэтерификации и измерения содержания 3-МХПД и дифференциальное измерение содержание глицидола». Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 декабря 2020 г. N 1362-ст введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 февраля 2021 г.

3. Kzhushkevich A.I., Kozeicheva E.S., Lebedev A.M. et al. Determination of 3-Monochloropropanediol and Glycidol in Food Products // Asian J. of Chemistry. 2022. V. 34, No. 2. — P. 429–431.

Сессия: 29-Ст/103 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 109 / Стендовый

Количественное определению содержания авиламицина в пищевой продукции и кормах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором

Жедулов А.Е., Батов И.В., Некрасов Д.Ю., Сорокин А.В. Сухова Т.М. Мамедова Е.И. Серякова М.А. Агальцова А.В. Коваленко А.В.

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва, a.zhedulov@vgnki.ru

Авиламицин является антибиотиком семейства ортомицинов, представители которого, как известно, ингибируют рост грамположительных бактерий, связываясь и нарушая функцию рибосом. Авиламицин широко используется в качестве стимулятора роста у домашней птицы, но его влияние на структуру и функцию кишечного микробиома цыплят-бройлеров до конца не выяснено. Законодательством Российской Федерации, а также странами ЕС установлены МДУ авиламицина (мг/кг): мясо 0,05, жировая ткань 0,1, печень 0,3, почки 0,2

Авиламицин по своей химической природе представляет смесь олигосахаридов, к продуцируюемых Streptomyces viridochromogenes. Авиламицин имеет один главный изомер (авиламицин А его доля ≥60%) и 15 второстепенных (авиламицин А', B, C, D1, D2, E, F, G, H, I, J, K, L, M и N). Определение суммарного количества всех изомеров авиламицина возможно в двух случаях: сумма идентифицируемых индивидуально изомеров; регистрация аналитического отклика характерного общей структуре. Высокая скорость метаболизма представляет еще одну проблему адекватного оценивания количеств применяемого авиламицина. Определение метаболитов – удовлетворительное решение вышеуказанных трудностей. Два главных метаболита авиламицинов: фламбиковая кислота и дихлоризоэвернивовая кислота. Первая является коммерчески недоступной, следовательно не может быть использована в качестве референтного стандарта в аналитических определениях, т.е маркерное соединение - дихлороизоэвернивовая кислота.

Подготовка проб включает в себя этапы: экстракции, щелочного гидролиза (до конечного маркерного метаболита), очистки гидролизата.. Хроматографическое разделение реализуют на колонке с обращенно-фазным сорбентом С18. Внутренний стандарт дихлороизоэвернивовая кислота-d6. Регистрацию проводят в положительном режиме ионизации: ион-предшественник, m/z 249.00, продукт-ионы, m/z 190.00, 205.00 на приборе «6500 QTRAP» (AB SCIEX) с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2. Нижний предел количественного определения методики 10 мкг/кг. Расширенная неопределенность результатов измерений для различных матриц и уровней добавок находится в пределах от 19 до 35 %. Методика является специфичной и позволяет определять дихлороизоэвернивовую. кислоту в образцах мяса и мясной продукции, субпродуктов, жировой ткани и кормах, в диапазоне от 10 до 1000 мкг/кг

Методика прошла метрологическую аттестацию и зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений: регистрационный номер ФР.1.31.2020.37998.

Список литературы:

1 Shizuka Saito-Shida, Tomoko Hayashi, Satoru Nemoto, Hiroshi Akiyama, " Food Chemistry, vol. 249, pp. 84-90, 2018

2 РЕГЛАМЕНТ КОМИССИИ (EU) № 37/2010 от 22 декабря 2009 г.

Сессия: 29-Ст/104 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 110 / Стендовый

Количественное определение остаточного содержания клавулановой кислоты в продукции животноводства методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Жедулов А.Е., Батов И.В., Некрасов Д.Ю., Сорокин А.В. Сухова Т.М. Мамедова Е.И. Серякова М.А. Агальцова А.В. Коваленко А.В.

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва, a.zhedulov@vgnki.ru

Клавулановая кислота является ингибитором бета-лактамазы, фермента, который отвечает за устойчивость некоторых бактерий к пенициллинам. Клавулановая кислота не проявляет клинически значимого эффекта, в ветеринарии и медицине применяется в сочетании с антибиотиками группы пенициллинов. В РФ и странах ЕС установлены максимально допустимые уровни (мг/кг): мясо, жировая ткань 0,1, печень, молоко 0,2, почки 0,4.

Подготовка проб включает в себя этап очистки анионобменной ТФЭ на патронах Oasis WAX 3 cc, 60 mg (Waters). Хроматографическое разделение реализуют на колонке с нормальной стационарной фазой Kromasil 100 Sil 5 um 250x4.0 mm (Art. No MZ0511-250040; производитель MZ-Analysentechnik GmbH www.mz-at.de). Количественное определение проводят методом внутреннего стандарта (пенициллин G-d7) Регистрацию проводят в отрицательном режиме ионизации: ион-предшественник, m/z 198.30, продукт-ионы, m/z 136.05, 107.98 на приборе «6500 QTRAP» (AB SCIEX, США) с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2. Нижний предел количественного определения методики 50 мкг/кг. Расширенная неопределенность результатов измерений для различных матриц и уровней добавок находится в пределах от 19 до 29 %. Методика является специфичной и позволяет определять клавулановую кислоту в образцах мяса и мясной продукции, субпродуктов, яиц, молока и молочной продукции, в диапазоне от 50 до 1000 мкг/кг. Методика, разработанная в ходе данной научно-исследовательской работы может быть использована в целях проведения лабораторных исследований пищевой продукции в целях обеспечения их качества и безопасности.

Методика прошла метрологическую аттестацию и зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений: регистрационный номер ФР.1.31.2022.42837.

Список литературы:

1 Tim Reyns et al, Analytica Chimica Acta, т. 597, pp. 282-289, 2007.

2 Kristina Putecova et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, т. 413, № https://doi.org/10.1007/s00216-021-03307-6, pp. 3561-3571, 2021.

3 РЕГЛАМЕНТ КОМИССИИ (EU) № 37/2010 от 22 декабря 2009 г. по фармакологически активным веществам и их классификации относительно максимальных пределов остатков в пищевых продуктах животного происхождения

Сессия: 29-Ст/105 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 114 / Стендовый

ВЭЖХ–МС/МС определение остаточных содержаний нитровина, 4-нитрофенолята и нифурстирената в продукции животноводства

Батов И.В., Некрасов Д.Ю., Сорокин А.В., Жедулов А.Е., Сухова Т.М., Грачева Т.С., Мамедова Е.И., Агальцова А.В., Коваленко А.В., Третьяков А.В., Киш Л.К.

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия E-mail: batov87@mail.ru

Нифурстиренат и нитровин относятся к группе антибактериальных нитрофуранов, используемых для профилактики и лечения бактериальных инфекций у рыб. Они запрещены к применению при выращивании сельскохозяйственных животных и аквакультуры во многих странах, включая Китай и Российскую Федерацию. Нитрофенолят натрия – регулятор роста растений, остаточные содержания которого контролируются Китаем при импорте продукции животноводства. Существующие методики определения нифурстирената, нитровина, нитрофенолята имеют либо ограниченную специфичность, либо ограниченную чувствительность.

В работе проводилась оптимизация хроматографических условий и параметров масс-спектрометрического детектирования, а также подготовки образцов к ВЭЖХ–МС/МС анализу, при определении нитровина, 4-нитрофенолята и нифурстирената в продукции животноводства. Экстракцию и очистку проводили с помощью картриджей для ТФЭ, заполненных сорбентом на основе сополимера дивинилбензола и винилпирролидона. Наилучшее извлечение обеспечивает использование смеси ацетонитрил-вода в соотношении 80:20 и сорбента HLB. Для дополнительной очистки применялся гексан. Оптимизированная пробоподготовка обеспечивает высокую степень извлечения аналитов (65–85%) и нивелирует влияние матрицы. Для разделения нитровина, 4-нитрофенолята и нифурстирената использована обращенно-фазная ВЭЖХ: колонка Agilent Pursuit 5 C18, 150×2,0 мм, подвижные фазы: А – 0,5% муравьиная кислота в воде и Б – 0,5% муравьиная кислота в метаноле, что позволяет разделить, идентифицировать и определить в течение 18 мин пять аналитов (нитровин, 4-нитрофенолят, нифурстиренат и внутренние стандарты, обладающие схожей структурой и свойствами: нифуроксазид – для нитровина, фуразолидон – для 4-нитрофенолята и нифурстирената). Масс-спектрометрическое детектирование проводили на приборе «6500 QTRAP» (AB SCIEX, Канада, США) с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2, коэффициент корреляции градуировочных зависимостей ≥0,99.

В результате предложена чувствительная и селективная методика определения остаточного содержания нитровина, 4-нитрофенолята и нифурстирената в продукции животноводства. Диапазоны определяемых содержаний нитровина в образцах мяса и мясной продукции, рыбы, субпродуктов, яиц и яичных продуктов, молока и молочной продукции, и мёда – 5–500 мкг/кг; 4-нитрофенолята и нифурстирената – 1–500 мкг/кг, что позволяет осуществлять контроль остаточных содержаний веществ в случае их незаконного использования или наличия в экспортных требованиях стран-импортеров. Относительное стандартное отклонение в условиях внутрилабораторной воспроизводимости с использованием метода стандартной добавки не превышало 0,24.

Сессия: 29-Ст/106 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 113 / Стендовый

ВЭЖХ-МС/МС определение содержания клотримазола, рифампицина, фумагиллина, нистатина, колхицина, имидаклоприда, клотианидина и дапсона в меде

Батов И.В., Нестеренко И.С., Сорокин А.В., Жедулов А.Е., Некрасов Д.Ю., Сухова Т.М., Грачева Т.С., Мамедова Е.И., Коваленко А.В., Серякова М.А., Третьяков А.В.

Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва, Россия E-mail: batov87@mail.ru

Клотримазол и нистатин – распространенные противогрибковые препараты. Рифампицин - препарат, зарегистрированный в РФ для лечения и профилактики гнильцовых болезней пчёл, проявляет мутагенные свойства. Фумагиллин - препарат, зарегистрированный в РФ для лечения и профилактики нозематоза. Существуют сведения о наличии у фумагиллина генотоксичности. Колхицин – препарат, применяемый в медицине для борьбы с подагрой, обладает генотоксичными свойствами. Неоникотиноиды – имидаклоприд и клотианидин – инсектициды, представляющие опасность для здоровья человека. В ЕС установлены МДУ содержания данных соединений в меде: 0.05 мг/кг для имидаклоприда и 0.05 мг/кг для клотианидина. Дапсон оказывает противопротозойное и противогрибковое действие, обладает канцерогенными свойствами. Методики, позволяющие проводить совместное количественное определение всех вышеперечесленных соединений, отсутствуют, а их создание является актуальной задачей.

В данной работе проводилась оптимизация условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования, разработана схема подготовки образцов к ВЭЖХ–МС/МС анализу. При определении клотримазола, рифампицина, фумагиллина, нистатина, колхицина, имидаклоприда, клотианидина и дапсона экстракцию и очистку проводили с помощью картриджей для твердофазной экстракции (ТФЭ), заполненных сорбентом на основе сополимера дивинилбензола и винилпирролидона.

Навеску меда 5 г растворяли в воде и наносили на картриджи Strata-X (Phenomenex). Картриджи промывали смесью вода-метанол в соотношении 4 к 1 и элюировали соединения 2 мл метанола и 2 мл ацетонитрила последовательно. Полученный объединенный элюат концентрировали, перерастворяли в воде и использовали для анализа. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке Agilent Pursuit 5 C_{18}, 150×2.0 мм. В качестве подвижных фаз применяли: А – 0.5 % муравьиной кислоты в воде и Б – 0.5 % муравьиной кислоты в метаноле, что позволило разделить, идентифицировать и определить 8 аналитов и их внутренних стандартов. Детектирование проводили на масс-спектрометре «6500 QTRAP» (AB SCIEX, США) с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2, коэффициент корреляции градуировочных зависимостей ≥ 0.99.

В результате проведенной работы разработана чувствительная и селективная методика определения содержания ксенобиотиков в меде. Диапазоны определяемых содержаний составили: от 0.1 до 10 мкг/кг для клотримазола, от 1 до 100 мкг/кг для рифампицина, колхицина, имидаклоприда, клотианидина и дапсона, и от 5 до 500 мкг/кг для фумагиллина и нистатина. Методика позволяет осуществлять контроль содержания данных соединений как в случае их незаконного использования, так и для выполнения экспортных требований стран-импортеров. Расширенная неопределенность результатов измерений находится в пределах от 20 до 70 %.

Сессия: 29-Ст/107 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 122 / Стендовый

Определение хинолонов в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС.

Некрасов Д.Ю., Батов И.В., Сорокин А.В., Сухова Т.М., Грачева Т.С., Мамедова Е.И., Агальцова А.В., Серякова М.А., Коваленко А.В.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов», 123022, Россия, Москва, Звенигородское ш., 5.
E-mail: rusndu@yandex.ru

Хинолоны и фторхинолоны являются важной группой синтетических антибиотиков, широко используемой как в медицине, так и в ветеринарии. Поскольку данные препараты используются для лечения различных серьезных инфекционных заболеваний, особую озабоченность медицинского сообщества вызывает активное применение хинолонов у сельскохозяйственных животных. Во многих странах существуют нормативные ограничения на содержание различных хинолонов и фторхинолонов в продукции животного происхождения. Законодательством Таможенного союза установлены минимальные допустимые уровни некоторых хинолонов в мясе, субпродуктах и молоке. В последнее время появилось значительное количество соединений, которые могут применяться в агропромышленном комплексе, но пока не нормируются и не отслеживаются. Среди хинолонов стоит отметить следующие: надифлоксацин, гатифлоксацин, цинофлоксацин, спарфлоксацин, орбифлоксацин, флероксацин, гемифлоксацин. пазуфлоксацин, эноксацин, грепафлоксацин.

В ходе экспериментов проведены оптимизация хроматографических условий и параметров масс-спектрометрического детектирования, подготовка образцов к ВЭЖХ-МС/МС анализу. Навеска исследуемого образца экстрагировалась 10 мл 2 % уксусной кислоты в смеси ацетонитрила с водой (4:1), подвергалась очистке 1 г сорбента С18. За счет использования данного подхода к пробоподготовке достигнута высокая степень извлечения аналитов и максимально нивелировано влияние матрицы исследуемых образцов. Для анализа использованы хроматограф Agilent 1290 и масс-спектрометрический детектор AB Sciex QTRAP 6500 с программным обеспечением Analyst 1.6.2. Хроматографическое разделение проведено на колонке Agilent Pursuit XRs 5 C18 (5 um, 150x2,0 mm). Хроматографическое разделение проведено на колонке Agilent Pursuit XRs 5 C18 (5 um, 150x2,0 mm). Подобраны подвижные фазы: А – 0,5% муравьиная кислота в воде и Б – смесь метанола, воды, уксусной кислоты в соотношении 970/20/10 с добавкой ацетата аммония. Выбран градиентный режим элюирования, позволивший разделить 34 аналита за 19 минут. Регистрация проведена в положительном режиме ионизации.

Представленная методика позволила идентифицировать 10 новых соединений из ряда хинолонов, 3 внутренних стандарта (изотопно-меченые соединения). Помимо этого, оптимизировано определение 21 соединения, которые уже нормируются и подвергаются государственному регулированию. Нижний предел количественного определения составил 1 мкг/кг. Расширенная неопределенность результатов измерений для различных матриц и уровней добавок находится в пределах от 10 до 38 %.

Методика прошла метрологическую аттестацию и зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений: регистрационный номер ФР.1.31.2022.42835.

Сессия: 29-Ст/108 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 121 / Стендовый

Определение тетрациклинов в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС.

Некрасов Д.Ю., Жедулов А.Е. Батов И.В., Сорокин А.В., Сухова Т.М., Грачева Т.С., Мамедова Е.И., Агальцова А.В., Серякова М.А., Коваленко А.В.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов», 123022, Россия, Москва, Звенигородское ш., 5.
E-mail: rusndu@yandex.ru

Остаточное содержание антибиотиков находится среди ключевых показателей безопасности пищевой продукции животного происхождения. Одними из наиболее распространенных антибиотиков являются тетрациклины, требования к их содержанию установлены в ряде государственных и международных нормативных актов: ТР ТС 021, ТР ТС 033, ТР ТС 034, ЕСТ 299, СанПиН 2.3.2.1078-01.

В качестве наиболее эффективного метода очистки была выбрана твердофазная экстракция на картриджах Oasis HLB 3cc, 60 mg (Waters). Для анализа использовали ВЭЖХ-МС систему из хроматографа Agilent 1290 и масс-спектрометрического детектора AB Sciex QTRAP 6500 под управлением программного обеспечения Analyst 1.6.2. Хроматографическое разделение проводили с помощью колонки Agilent Pursuit XRs 5 C18 (5 um, 150x2,0 mm). Регистрацию проводили в положительном режиме ионизации. Для метациклина были выбраны переходы 443,2-426,0 и 443,2-201,0, для миноциклина – 458,3-441,2 и 458,3-337,0, для тигециклина – 586,0-513,0 и 586,0-569,0, для демеклоциклина – 465,1-448,1 и 430,1. В качестве внутреннего стандарта использовали тетрациклин-*C13*,-*N15* с переходом 469,3-433,2. Нижний предел количественного определения метациклина, миноциклина, демеклоциклина 1 мкг/кг, тигециклина – 10 мкг/кг. В рамках разработки данной методики были актуализированы метрологические характеристики для тетрациклина, хлортетрациклина, окситетрациклина, доксициклина. Расширенная неопределенность результатов измерений для различных матриц и уровней добавок находится в пределах от 10 до 29 %.

Методика прошла метрологическую аттестацию и зарегистрирована в Федеральном реестре методик выполнения измерений: регистрационный номер ФР.1.31.2022.42834.

Сессия: 29-Ст/109 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 117 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Летучие органические соединения сточных вод рыбообрабатывающих предприятий

Соколова Л. И., Хуторная И. Ю.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение Высшего образования «Дальневосточный государственный университет», г. Владивосток, lisokolova@bk.ru

Одним из негативных факторов в сточных водах является наличие неприятного запаха, который исходит от летучих соединений, попадающих в воздух путем испарения, передается ветром и загрязняет близлежащие районы. Загрязнение воздуха и воды считается основной причиной заболеваний, таких как сердечно-сосудистая дисфункция, воспаление, респираторные инфекции и рак, которые ежегодно уносят миллионы жизней во всем мире. Летучие азотистые, кислород- и серу содержащие органические соединения образуются при протеолизе белков, окислении липидов и других биохимических реакциях [1,2].

Целью данной работы являлось исследование летучих органических соединений, ответственных за формирование неприятных запахов сточных вод рыбообрабатывающих предприятий.

Объектом исследования являлась сточная вода одного из рыбообрабатывающих предприятий Приморского края. Летучие соединения основного кислого и нейтрального характера выделяли методом экстрации и вакуумной дистилляции, собирая фракции в охлаждаемые ловушки, содержащие соответственно растворы 2н соляной кислоты и 2,4-динитрофенилгидразоны. Регенерированные солянокислые соли анализировали методом ГХ-МС. 2,4-динитрофенилгидразоны методом ВЭЖХ-МС. В смеси соединений идентифицированы фенол и его производные (метилфенолы, феноксиэтанол, парабены), массовая доля которых составляет почти 10% от идентифицированных соединений. Среди аминов идентифицированы ароматические и алифатические (индол, нафтиламины), предшественниками которых, являются содержащиеся в гидробионтах белки и аминокислоты. Но возможно попадание их в окружающую среду и ткани гидробионтов в результате антропогенного воздействия. Среди соединений, выделенных методом экстракции, идентифицированы алифатические и ароматические серусодержащие соединения. Анализ 2,4-динирофенилгидразонов карбонильных соединений показал наличие среди веществ, формирующих неприятный запах, соединения, образующиеся в результаты окисления липидов: алканали, алкенали, кетоны.

Таким образом, сточные воды рыбохозяйственных предприятий являются источником целого ряда соединений, не только обладающих неприятными запахами, но и являющимися стойкими органическими загрязнителями окружающей среды, что вызывает необходимость очистки сточных вод и воздушной среды в местах их отстоя и утилизации.

Список литературы:

1. Мегеда, Е. В. Биохимические аспекты формирования запаха сырых гидробионтов / Е. В. Мегеда, И. Н. Ким. // Известия ТИНРО. – 2008. – Т. 154. – С. 345–371.

2. Скурихин И. М. Все о пищи с точки зрения химика : справочное издание / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев – Москва : Высшая школа, 1991. – 288 с. – ISBN 5-06-000673-5.

Сессия: 29-Ст/110 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 182 / Стендовый

Количественное определение содержания глифосата и его метаболита в соевых бобах и шроте методом ВЭЖХ-МС/МС

Сорокин А.В., Бакай К.А., Нестеренко И.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, E-mail: alex_sorokin@list.ru

Глифосат (ГФ) – популярный гербицид, способный справляться с многолетними и однолетними сорняками. Его применение позволяет существенно увеличить урожайность с/х культур. В результате метаболизма, ГФ преобразуется в аминометилфосфоновую кислоту (АМФК), что приводит к совместному накоплению этих соединений в тканях с/х культур. ГФ и АМФК являются относительно устойчивыми соединениями и демонстрируют способность загрязнять собой пищевую цепь. Основным источником их поступления в организм продуктивных животных является сырье для изготовления кормов: соевые бобы и шрот. Для контроля остаточного содержания, ТР ТС 015/2011 устанавливает максимально допустимые уровни (МДУ) ГФ в бобах сои – 0.15 мг/кг. В странах ЕС, установленный МДУ для ГФ в бобах сои составляет 20 мг/кг [Reg. (EU) No 293/2013]. Международное Агентство по изучению рака (IARC) отнесло ГФ к группе веществ «потенциально канцерогенных для человека» (группа 2А). В настоящее время продолжаются дискуссии относительно МДУ для АМФК в различных матрицах, и об МДУ ГФ в соевом шроте и кормах.

В данной работе показан способ совместного количественного определения ГФ и АМФК, в соевых бобах и шроте, после дериватизации их молекул 9-флуоренилметоксикарбонил хлоридом, с применением двухэтапной очистки экстрактов методом твердофазной экстракции (ТФЭ) и анализом экстрактов методом ВЭЖХ-МС/МС. ГФ и АМФК извлекали из 4 г навески гомогенизированных образцов 25 мл деионизованной водой с добавлением 0.16 мкл соляной кислоты, проводили ТФЭ на картридже Oasis HLB (60 мг, 3 мл), дериватизацию FMOC-Cl в среде боратного буфера, а излишек FMOC-Cl удаляли жидкость-жидкостной экстракцией диэтиловым эфиром. Проводили выпаривание в токе азота раствора с его дальнейшим разбавлением деионизованной водой и закислением 10 мкл соляной кислоты. Центрифугировали полученный раствор и проводили вторую ТФЭ на картридже Oasis WCX (60 мг, 3 мл). Очищенный экстракт концентрировали до 0.3 мл с последующим разведением раствором метанола в воде, подкисленного уксусной кислотой, центрифугировали при 10°С и использовали для анализа. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке Eclipse Plus C_{18} RRHD (Agilent, США). В качестве подвижных фаз применяли: А – раствор 20 мМ ацетата аммония в деионизованной воде и Б – раствор 20 мМ ацетата аммония в метаноле. Детектирование проводили на масс-спектрометре «QTRAP 6500» (AB SCIEX, США) в режиме отрицательной ионизации. Достигнутые коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей ГФ и АМФК $\geq$ 0.99. В результате проведенной работы, разработана селективная методика определения содержания ГФ и АМФК в соевых бобах и шроте. Предел количественного определения методики составляет 0.1 мг/кг для ГФ и 0.4 мг/кг для АМФК. Расширенная неопределенность результатов измерений находится в пределах от 15 до 25 %.

Сессия: 29-Ст/111 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 183 / Стендовый

Количественное определение содержания макролидов в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС

Сорокин А.В., Батов И.В., Некрасов Д.Ю., Жедулов А.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), Москва, E-mail: alex_sorokin@list.ru

Макролидные антибиотики активно используются для лечения широкого спектра инфекций в медицинской и ветеринарной практике. Их остаточные количества, находящиеся в пищевых продуктах, могут вызывать аллергические и другие нежелательные реакции у людей, а также способствовать появлению антибиотикорезистентности. В связи с развитием фармацевтической отрасли и растущими потребностями в новых соединениях данной группы, за последние несколько лет синтезировано более десятка новых макролидных антибиотиков. Контроль за их остаточным содержанием в продукции животноводства важен не только для обеспечения собственной продовольственной безопасности РФ, но для обеспечения качества экспортируемой продукции. В РФ, ТР ТС 034/2013 устанавливает максимально допустимые уровни (МДУ) для эритромицина (0.2 мг/кг), спирамицина (0.2-0.3 мг/кг), тилмикозина (0.05-1 мг/кг), тилозина (0.1 мг/кг), тилволозина (0.05 мг/кг) и тулатромицина (0.1-3 мг/кг), в зависимости от типа сырья. Согласно ТР ТС 021/2011, остаточные количества макролидов, не допускаются в пищевом сырье (на уровне предела количественного определения методики).

В данной работе представлен способ совместного количественного определения азитромицина, тилдипирозина, китасамицина, спирамицина, эритромицина, кларитромицина, тулатромицина, тилмикозина, тилвалозина, тилозина, джозамицина, диритромицина, телитромицина, мидекамицина, олеандромицина триацетата, гамитромицина, рокситромицина, 8-флюро-эритромицина в мышечной ткани, молоке и мёде с применением очистки экстрактов методом твердофазной экстракции (ТФЭ) и дальнейшим анализом методом ВЭЖХ-МС/МС. Определяемые соединения извлекали из 1 г навески гомогенизированных образцов 4 мл ацетонитрила, проводили центрифугирование, а экстракт концентрировали в токе азота до 0.2 мл. Остаток экстракта разбавляли до 3 мл деионизованной водой и очищали методом ТФЭ на картридже Oasis HLB (60 мг, 3 мл). Определяемые соединения элюировали смесью метанола с ацетонитрилом, подкисленной муравьиной кислотой и концентрировали до 0.2 мл, для последующего разбавления деионизованной водой с добавкой муравьиной кислоты. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке Pursuit 3 C_{18} (Agilent, США). В качестве подвижных фаз применяли: А – 0.5% муравьиную кислоту в деионизованной воде и Б – 0.5% муравьиную кислоту в метаноле. Детектирование проводили на масс-спектрометре «QTRAP 6500» (AB SCIEX, США) в режиме положительной ионизации. Достигнутые коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей макролидов > 0.98. В результате проведенной работы, разработана селективная методика определения содержания 18 макролидных антибиотиков в мышечной ткани, молоке и мёде. Диапазоны количественного определения макролидов составляют от 1 до 320 мкг/кг, в зависимости от соединения и объекта исследования.

Сессия: 29-Ст/112 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 232 / Стендовый

Использование газовой-хроматографии масс-спектрометрии для получения «отпечатков пальцев» эфирных масел

Коваленко И.В.[1], Колмаков И.Г.[1], Пирогов А.В.[1], Шпигун О.А.[1], Ставрианиди А.Н.[1,2], Буряк А.К.[2]

[1]Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1/3, ГСП-1, 119991 Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина РАН, Ленинский проспект, д. 31, ГСП-1, 119071 Москва, Россия
stavrianidi.andrey@gmail.com

Эфирные масла содержат множество соединений, относящихся к группам монотерпенов, сесквитерпенов, терпеноидов и др. Эфирные масла используют в медицине благодаря их бактерицидным, противогрибковым, противовирусным и лекарственным свойствам. Индустрия питания также показывает растущий спрос на эфирные масла из-за возможности их применения в качестве консервантов. И, конечно, эфирные масла являются незаменимым источником ароматизирующих добавок при создании косметических средств. Широкое применение эфирных масел требует применения высокоинформативных методов анализа, таких как ГХ-МС и ГХ×ГХ-МС. Для идентификации компонентов эфирных масел используют индексы удерживания и масс-спектры из базы данных NIST. Для стандартизации состава используют индивидуальные стандартные образцы основных компонентов или референтные образцы эфирного масла установленного состава. В обоих случаях на первом этапе проводят антотацию хроматографических пиков на хроматограмме, что может приводить к ложной идентификации и, как следствие, приводит к появлению на рынке фальсификатной продукции. Для упрощения и автоматизации процедуры контроля качества используют два традиционнных подхода – использование хроматограм по полному ионному току МС детектора; использование усредненного по всей хроматограмме масс-спектра (AMS - average mass scan) [1].

В настоящей работе ГХ-МС данные, полученные при анализе эфирных масел цветов, фруктов и хвои нескольких растений, представляли в виде векторов, используя в качестве координат площади пиков на хроматограммах по выделенным характеристичным групповым фрагментным ионам. Разделение хроматограммы на отрезки с фиксированным изменением рассчитанных индексов удерживания позволило выделить участки с максимальной интенсивностью пиков из отдельных групп терпенов и терпеноидов. Для определения степени «родства» образцов вычисляли косинусы углов между полученными векторами и линейные коэффициенты корреляции Пирсона. Показано, что для образцов одного или родственных видов растений рассчитанные значения этих показателей значимо превышали полученные для образцов разных видов. Предложенный способ может быть легко автоматизирован и использован для быстрой оценки качества и группового состава эфирных масел, а также стандартизации процессов их производства и очистки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Список литературы:

Radulović N.S., Blagojević P.D. Average mass scan of the total ion chromatograms: A new gas chromatography–mass spectrometry derived variable for fast and reliable multivariate statistical treatment of essential oil compositional data // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1301. P. 190-199.

Сессия: 29-Ст/113 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 413 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Определение высокомолекулярных соединений в чернилах паст для шариковых ручек и изучение их деградации для установления возраста рукописных документов

Фролова А.В., Родин И.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
anastasiia.frolova@chemistry.msu.ru

Одной из важных задач в области криминалистического анализа документов является определение возраста рукописных документов, обнаружение фактов дописки и фальсификации, что может быть установлено путём оценки времени нанесения штрихов. Основные способы связаны с исследованием зависимостей изменений в составе красящих веществ, а также количеств иных компонентов (например, летучих растворителей) с течением времени. Мало изученными на данный момент остаются вопросы идентификации компонентов с высокими молекулярными массами (полимеров и смол).

Целью данной работы являлось определение предполагаемых целевых компонентов с высокими молекулярными массами, их выделение из чернил для шариковых ручек и изучение процессов их деградации методами хромато-масс-спектрометрии для определения дальнейшего датирования рукописных документов.

В работе была исследована возможность применения методов хромато-масс-спектрометрии в обнаружении высокомолекулярных соединений как в составе чернил для паст шариковых ручек, так и в штрихах, нанесённых на поверхность бумаги, а также использования твердофазной экстракции для предварительного концентрирования аналитов. Также была изучена деградация целевых полимеров и смол под воздействием внешних факторов, а именно при воздействии различных видов излучения.

Благодаря использованию метода масс-спектрометрии высокого разрешения были получены масс-спектры некоторых целевых полимеров, которые, согласно литературным данным, используются при производстве чернил, что при сопоставлении полученных данных дает возможность в дальнейшем определять те или иные компоненты с высокими молекулярными массами в случае их присутствия в составе чернил. Также смоделирован процесс искусственной деградации полимеров и смол, нанесенных на бумажную поверхность. Обнаружены и показаны преобразования в составе полимеров при воздействии различных видов излучения с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием.

Полученные в работе результаты, связанные с обнаружением полимеров в чернилах паст для шариковых ручек, могут представлять интерес для дальнейших исследований в области оценки возраста рукописных документов относительно имеющихся в них высокомолекулярных компонентов.

Сессия: 29-Ст/114 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 416 / *Доклад не был представлен* Стендовый

Высокочувствительное определение карбамазепина и окскарбазепина и идентификация их метаболитов и продуктов деградации в биологическом материале человека методом хромато-масс-спектрометрии

Гандлевский Н.А.[1], Васильева А.А[1], Савельева И.А.[1]Пирогов А.В.[1], Барсегян С.С.[2], Носырев А.Е.[3]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, nikita.gandlevich@mail.ru*

[2] *ФГБУ РЦСМЭ Минздрава России.*

[3] *Национальный научный центр наркологии - филиал ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр психиатрии и наркологии имени В.П.Сербского» Минздрава России*

Карбамазепин (CBZ) и окскарбазепин (OXC) – противоэпилептические лекарственные средства из группы производных карбоксамида, обладающие аналогичными механизмами действия.

CBZ и OXC не входят в перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, что делает лекарственные препараты доступными для общего потребления. В Москве предполагаемый годовой объем производства лекарственного препарата CBZ – 52.56 тонны. Такой объем потребления противоэпилептических препаратов указывает на их широкое распространение, что побуждает к изучению воздействия препаратов, их метаболитов и продуктов деградации на человека и окружающую его среду. Противоэпилептические препараты OXC и CBZ вызывают научный интерес в судебной медицине. Судебно- токсикологические расследования смертей проводятся, если есть подозрения, что смерть связана с передозировкой лекарственных или наркотических препаратов. Предоставление полного клинического анамнеза позволяет предсказать вероятные источники отравления и значительно упростить интерпретацию любых аналитических результатов. Изучение состава продуктов деградации CBZ и OXC позволит определить концентрации исследуемых веществ в организме человека на момент смерти. Дифференциальная диагностика этих веществ особо актуальна в случаях термического, микробиологического разложения биологического материала. Таким образом, целью настоящей работы является поиск и выбор условий проведения пробоподготовки и хромато-масс-спектрометрического определения CBZ, OXC и идентификации продуктов их метаболизма и деградации в биологическом материале (печени) методом хромато-масс-спектрометрии с целью решения экспертных задач судебно-медицинской токсикологии.

В рамках данной работы проведены эксперименты по искусственному устареванию модельных растворов карбамазепина и окскарбамазепина в разных условиях, идентифицированы 14 продуктов деградации. Подобраны условия извлечения, пробоподготовки (методом QuEChERS) и определения методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором для CBZ, OXC и основных их продуктов деградации. Предложен новый доступный внутренний стандарт для определения исследуемых веществ в печени. Предложенный подход к определению CBZ и OXC прошел валидацию согласно требованиям Руководства по валидации Российского Центра судебно-медицинской Экспертизы. Разработанный подход был применен к анализу образцов post mortem печени человека, полученные результаты подтверждены арбитражным методом.

Сессия: 29-Ст/115 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 548 / Стендовый

Изучение керамических материалов могильника Неплюевский методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией

Хорькова А.Н.[1], Данилов Д.А.[1], Киселева Д.В.[1,2], Булакова Е.А.[3]

1) Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, arina.khorkova@gmail.com
2) Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
3) Институт истории и археологии УрО РАН, Екатеринбург

Могильник бронзового века Неплюевский располагается вблизи одноименной деревни в 40 км к юго-западу от г. Карталы. Памятник состоит из двух групп курганов. В 2015-2017 гг. совместной российско-германской археологической экспедицией были вскрыты три из тридцати восьми курганских насыпей в северной части могильника (курганы 1, 5, 9). После анализа керамических материалов удалось установить, что миниатюрные – 5-9 см, средние – 10-14 см, крупные – 15-18 см. Керамический материал был представлен, как и виде цельных сосудов, так и в виде осколков.

Процесс пробоподготовки заключался в извлечении липидного экстракта путем экстракции липидов и жирных кислот из твердой матрицы образца с дальнейшим получением метиловых эфиров жирных кислот.

Экстракцию проводили с использованием экстрагирующей смеси хлороформ:метанол (2:1) 10 см^3 в ультразвуковой ванне в течении 20 мин. Экстракт центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин. Отбирали аликвоту содержащую липидный экстракт объемом 1 см^3 при помощи механического дозатора. Отгоняли растворитель в потоке инертного газа (азота) до полного удаления растворителя.

Растворяли сухой остаток в 100 мм^3 ацетонитрила и 100 мм^3 ДМФ-ДМА, и нагревали в сушильном шкафу при 90 ºС в течение 60 мин.

Режим работы газового хроматографа состоял из изменения температуры термостата с 30 до 300 ºС со скоростью 6 ºС/мин и последующем изотермическим периодом в течение 15 мин. Проба водилась в испаритель с использованием режима без сброса пробы (Splitless) при температуре 200 ºС, время работы режима без сброса пробы составляло 1 мин. Объем вводимой пробы – 1 мкл. Температура линии переноса (интерфейса) составила 200 ºС. Температура источника ионов составила 180 ºС. Общее время анализа составило 60 мин.

Идентификацию жиров проводят путем сравнения отношения P/S полученной для археологических образцов с базой современных животных и растений, а также современными литературными источниками.

В ходе сравнения отношений пальмитиновой и стеариновой кислот керамических образцов с литературными данными была установлена принадлежность органических остатков на поверхности к жирам животных с многокамерным желудком. При этом для части образцов обнаруженные жиры можно отнести к одомашненным животным, наиболее вероятно, к жиру барана. Для другой части образцов происхождение жиров относится к диким животным, предположительно, оленю.

Работа поддержана грантом РНФ № 22-18-00593.

Сессия: 29-Ст/116 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 592 / Стендовый

Определение жирокислотного состава ила продуктивного раствора подземного выщелачивания урана методом ГХ-МС

Данилов Д.А., Хорькова А.Н.

УрФУ, г. Екатеринбург, d.a.danilov@urfu.ru

За последнее время были выявлен целый ряд микроорганизмов способных к существованию в крайне экстремальных условиях, к которым относятся высокие и низкие температуры, отсутствие питательных веществ, высокая кислотность, ионизирующее излучение, неблагоприятный химический состав. Так, например бактерия Candidatus Desulforudis audaxviator была обнаружена на почти 3-километровой глубине в шахте на юге Африки и, как показано, авторами работы получала энергию для существования от радиоактивного распада природных радиоизотопов.

Данная работа посвящена попытке установить наличие и, по возможности, идентифицировать микробный состав ила, выпадающего в некоторых случаях из продуктивного раствора, выкачиваемого из скважин при проведении подземного выщелачивания урана.

Для определения вида микроорганизмов, присутствующих в илистых отложениях, был применен метод хромато-масс-спектрометрии микробных маркеров. Метод особенно хорошо зарекомендовал себя при определении видов микроорганизмов микрофлоры человека при клинических исследованиях. Имеются научные работы применительно к почвам. Метод основан на уникальном для каждого вида клетки наборе жирных кислот, входящих в состав липидов мембранной стенки и органел. Для получения жирнокислотного профиля мембрана клетки подвергается кислотному метанолизу. При этом высвобождаются и экстрагируются в раствор жирные кислоты и альдегиды в виде метиловых эфиров и диметилацеталей. Иногда требуется дополнительная дериватизация. Полученный дериват исследуется методом ГХ-МС, и установленный набор жирных кислот сравнивается с собственными библиотеками или литературными данными.

Проба ила размером около 5 г высушивалась в конвекционном сушильном шкафу при температуре 80°С в течение 5 часов и измельчалась в агатовой ступке. Навеска 500 мг порошка и 5см^3 раствора 1М HCl в метаноле помещалась в виалу 20 см^3 и подвергалась кислотному метанолизу при обработке ультрозвуком в течении 20 мин и дальнейшей выдержкой в сушильном шкафу при 80°С 1 час. Для отделения твердой фазы раствор центрифугировали при 3000 об/мин 10 мин. Осветленный раствор (3 см^3) переносился в чистую виалу и подвергался высушиванию при комнатной температуре в токе азота. Сухой остаток растворяли в гексане и вводили в испаритель хроматографа. Во втором варианте после удаления кислого метанола азотом в виалу вводили 50мм^3 дериватизирующего агента (ДМФ-ДМА), выдерживали 9 мин при 80°С, разбавляли гексаном или ацетонитрилом и вводили в испаритель хроматографа. ГХ-МС анализ проводили на хроматографе Clarus 600 с колонкой Elite-5MS (30м, id 250мкм, fd 0.25мкм). Температура испарителя составляла 200°С, начальная температура термостата - 50 °С с дальнейшим ее ростом 10 °С /мин до 300 °С.

Полученные данные позволили выявить ряд эфиров жирных кислот, а сравнение с литературными данными сделать предположение о микробном составе илистых отложений. Метод достаточно избирателен при ограниченном и исследованном круге микроорганизмов, однако требует уточняющей информации при переходе к более разнообразным системам.

Сессия: 29-Ст/117 Конференция «Аналитика России»
Рег. № 608 / Стендовый

Изучение состава органических соединений, экстрагируемых из материалов для 3D-печати при их взаимодействии с различными растворителями

[1,2]Белоглазкин А.А.,[2]Самохин А.С., [1]Борисов Р.С.

[1]ИНХС РАН, г.Москва, borisov@ips.ac.ru
[3]МГУ им.М.В.Ломоносова, г.Москва

Популярность использования 3D-печати для обеспечения разнообразных химических исследований постоянно растет. Возможность изготовления штучных изделий, обеспечивающих наиболее подходящий дизайн эксперимента, создания различных обучающих материалов и самостоятельного проведения мелких ремонтных работ оборудования обеспечивает востребованность этого подхода и в аналитической химии [1]. Одним из важных направлений использования печати с помощью различных полимерных материалов является изготовление различных реакторов и расходных материалов, контактирующих с органическими растворителями. Для изучения совместимости таких материалов с используемыми растворителями проводились отдельные научные работы [2]. При этом, однако, изучалось влияние растворителей на механическую прочность используемых моделей. Другому важному аспекту - рассмотрению возможности экстракции из полимерных материалов олигомерных молекул или каких-либо добавок внимания при этом не уделялось. Поэтому мы решили изучить состав соединений, попадающих в органические растворители при их контакте с пластиком для 3D-печати.

В работе были использованы наиболее применяемые разновидности пластиков-полилактиды, полипропилены, полиэтилентерефталаты и нейлоны различных производителей. Для проведения экспериментов была разработана специальная 3D модель с решетчатой структурой, обеспечивающей ее обмывание растворителями. В качестве последних были использованы ацетонитрил, вода, ацетон, гексан, диметилсульфоксид, метанол и изопропанол (все чистоты HPLC grade). Модели, изготовленные с использованием всех задействованных в работе пластиков помещали в виалы с растворителями, которые выдерживались при комнатной температуры 4 недели на орбитальной мешалке. Полученные растворы фильтровали при необходимости и анализировали методами ГХ/МС и ВЭЖХ/МС.

Анализ полученных данных показал, что наибольшая миграция органических соединений в растворители наблюдался в случае полилактидов. Неудовлетворительные результаты были получены и анализе растворителей, в который выдерживались нейлоны. В случае гликоль модифицированных полиэтилентерефталатов органические соединения детектировались только при использовании ацетонитрила и ДМСО. Наилучшие результаты были достигнуты в случае полипропиленов: выделение органических соединений в раствор наблюдалось исключительно для их армированных модификаций.

Список литературы:

1.L.Wang, M.Pumera. Recent advances of 3D printing in analytical chemistry: Focus on microfluidic, separation, and extraction devices. TrAC Trends in Analytical Chemistry. Vol. 135, 2021, 116151

2.Erokhin KS, Gordeev EG, Ananikov VP. Revealing interactions of layered polymeric materials at solid-liquid interface for building solvent compatibility charts for 3D printing applications. Scientific reports. Vol. 27, 2019, 1-4.

Сессия: 29-Ст/118 Конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»

Рег. № 154 / Стендовый

Газохроматографическое определение летучих органических соединенийв воздухе с капельной микроэкстракцией

Знаменская Е.А., Родинков О.В., Спиваковский В.А., Шилов Р.А, Шишов А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,Санкт-Петербург. E-mail: st080430@student.spbu.ru

Микроэкстракцию в каплю экстрагента, находящуюся на кончике обычного микрошприца, отличает простота и экономичность. По окончании выделения аналитов каплю экстрагента втягивают в микрошприц и вводят её в инжектор хроматографа. Однако несмотря на популярность капельной микроэкстракции, её возможности применительно к анализу воздуха практически не исследованы.

Цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей газохроматографического определения высокотоксичных летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе с их концентрированием в микрокаплю глубокого эвтектического растворителя (ГЭР) из смеси тимола и ментола (1:1). ГЭР обладают необходимыми для капельной микроэкстракции свойствами: достаточно высоким поверхностным натяжением и низкой летучестью. Кроме того, выбранный нами ГЭР, с одной стороны, удерживается сильнее аналитов и не мешает их определению, а, сдругой – достаточно летуч и не накапливается в газохроматографической системе.

В качестве тестовых веществ выбраны фенолы и алифатические спирты C_4–C_5, для определения на уровне ПДК требуется высокоэффективное концентрирование. Экстракцию проводили двумя способами: статическим и динамическим. Первый имитировал пассивный пробоотбор при анализе воздуха, а второй соответствовал активному пробоотбору и основывался на пропускании потока модельной газовой смеси ЛОС через сосуд, в котором находилась капля экстрагента. Установлено, что оба способа дают приблизительно одинаковые результаты при времени контакта фаз 30 минут. При этом обеспечиваются очень высокие коэффициенты распределения K_{GL} в системе ГЭР – воздух для спиртов и особенно фенолов (см. табл. 1). Иными словами, после насыщения экстрагента концентрации спиртов в капле ГЭР приблизительно в 10^4,а фенолов – в 10^5 больше, чем в анализируемом воздухе. Для сравнения в этой же таблице приведены также коэффициенты распределения между водной и газовой фазой.

Таблица 1. Экспериментально найденные коэффициенты распределения (K_{LG}) при 25 °C и нижняя граница диапазона определяемых концентраций (C_{min}).

Аналит	*T* кип., °C	$K_{LG}\cdot10^{-3}$ вода	$K_{LG}\cdot10^{-3}$ ГЭР	C_{min},мг/м³	ПДК,мг/м³
Бутан-1-ол	117	3.01±0.16	19.9±1.4	0.05	0.10
Пентан-1-ол	138	2.03±0.09	24.1±1.8	0.04	0.01
Фенол	182	48.7±2.3	133±8	0.008	0.01
о-Крезол	191	19.8±0.9	165±7	0.006	0.005