

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ по АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ
по РАДИОХИМИИ РАН и МИНАТОМА РФ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ и АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РАН
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**РАЗДЕЛЕНИЕ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И РАДИОХИМИИ**

**МАТЕРИАЛЫ
V ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА**

с международным участием

г. Краснодар
07–13 октября 2018 г.

УДК 543:054

**V Всероссийский симпозиум
«Разделение и концентрирование в аналитической химии
и радиохимии» с международным участием
Краснодар, 07–13 октября 2018 г.**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Золотов Ю.А., академик РАН – почетный президент
Мясоедов Б.Ф., академик РАН – почетный президент
Спиваков Б.Я., чл.-корр. РАН – сопредседатель
Цизин Г.И., д.х.н. – сопредседатель
Колотов В.П., чл.-корр. РАН – сопредседатель
Куляко Ю.М., д.х.н. – зам. председателя
Темердашев З.А., д.х.н. – зам. председателя
Киселева Н.В., к.х.н. – ученый секретарь
Ананьев А.В., д.х.н.
Бессонов А.А., д.х.н.
Винокуров С.Е., к.х.н.
Дмитриенко С.Г., д.х.н.
Калмыков С.Н., чл.-корр. РАН
Карпов Ю.А., академик РАН
Крылов В.А., д.х.н.
Кулюхин С.А., д.х.н.
Марютина Т.А., д.х.н.
Москвин Л.Н., д.х.н.
Родинков О.В., д.х.н.
Рыбальченко И.В., д.х.н.
Тананаев И.Г., чл.-корр. РАН
Федотов П.С., д.х.н.
Хамизов Р.Х., д.х.н.
Цюпко Т.Г., д.х.н.
Шадрин А.Ю., д.х.н.
Шкинев В.М., д.х.н.
Шпигун О.А., чл.-корр. РАН

Симпозиум проводится при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования РФ,
РФФИ (*проект 18-03-20047*),
ООО «Аналит-Продактс», ООО НТЦ «БиАСеп», ООО «Брукер», ООО «ГалаХим»,
ООО «СокТрейд Ко», ООО «НПО “Спектрон”».

ISBN 978-5-9905792-8-6

I. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	11
Золотов Ю.А.	11
Мясоедов Б.Ф.	12
Анисимович П.В., Починок Т.Б., Решетняк Е.А.	14
Анисимович П.В., Починок Т.Б., Головина Н.А., Горбачева А.А.	15
Антифеев И.Е., Петров Д.Г., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Курочкин В.Е.	16
Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б.	17
Баян Е.М., Горбунова М.О.	18
Выдыш А.А., Довгий И.И., Бежин Н.А.	19
Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И.	20
Данчук А.И., Грунова Ю.В., Доронин С.Ю.	21
Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Максимова В.В., Спиваков Б.Я.	22
Дидух С.Л., Буйко О.В., Лосев В.Н.	23
Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Золотов Ю.А.	24
Дубенский А.С., Серегина И.Ф., Павлова Л.А., Даванков В.А., Большов М.А.,	25
Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Кабирова Л.Р., Майстренко В.Н.	26
Журавлёва Г.А., Родинков О.В.	27
Исаченко А.И., Мелехин А.О., Апяри В.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.	28
Кандалинская Н.К., Шаповалова Е.Н., Ананьева И.А., Шпигун О.А.	29
Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И.	30
Кулюхин С.А., Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Румер И.А., Бессонов А.А., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Крапухин В.Б.	31
Кравченко А.В., Колобова Е.А., Карцова Л.А.	32
Красильникова Ю.А., Дубенский А.С., Серегина И.Ф., Павлова Л.А., Большов М.А.	33
Крылов В.А., Котков А.П., Полежаев Д.М., Созин А.Ю., Пушкарев Г.В., Ермолаев С.В.	34
Кузьмина О.К., Грибова Е.Д., Мухина И.В., Зуев Б.К.	35
Маракаева А.В., Габидулина М.К., Косырева И.В., Доронин С.Ю.	36
Мельчакова О.В., Коробицына А.Д., Шуняев К.Ю.	37
Мельчакова О.В., Печищева Н.В., Коробицына А.Д., Шуняев К.Ю.	38
Мейчик Н.Р.	39
Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф.	40
Мироненко Н.В., Коцарева Т.С., Селеменев В.Ф.	41
Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Алифханова Л.М., Капитанова Е.И., Пестов А.В.	42
Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Круглик И.А., Беклемишев М.К.	43
Рашидова Р.А., Мирзаева Х.А.	44

Ревенко А.Г. _____	45
Решетникова И.С., Касимцева К.С., Евсеева А.И., Штыков С.Н. _____	46
Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Селеменев В.Ф., Roessner F. _____	47
Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г. _____	48
Толмачева В.В., Ярыкин Д.И., Сердюк О.Н., Кочук Е.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. _____	49
Тюпина Е.А., Закусин С.В., Крупская В.В. _____	50
Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. _____	51
Хальзова С.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н. _____	52
Хамитов Э.М., Майстренко В.Н. _____	53
Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С., Черныш М.Л., Шакирова Е.А. _____	54
Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Иноземцева Т.С., Лексина Ю.А., Будников Г.К. _____	55
Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В. _____	56
Шолохова А.Ю., Елисеев С.Я., Савушкина Ю.А. Селеменев В.Ф. _____	57
Яшкин С.Н. _____	58
II. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ _____	59
Алифханова Л.М.к., Марчук А.А., Петрова Ю.С, Неудачина Л.К. _____	59
Бехтерев В.Н. _____	60
Бехтерев В.Н., Маляровская В.И. _____	61
Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З. _____	62
Вах К.С. _____	63
Габидулина М.К., Маракаева А.В., Косырева И.В., Доронин С.Ю. _____	64
Доронин С.Ю., Чернова Р.К. _____	65
Елохов А.М., Исаева Ю.И., Денисова С.А. _____	66
Заболотных С.А., Леснов А.Е., Манылова К.О. _____	67
Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. _____	68
Костикова Г.В., Мальцева И.Е., Жилов В.И. _____	69
Крылов В.А. _____	70
Лисицкая Р.П., Харитоновна Л.А., Мокшина Н.Я. _____	71
Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И. _____	72
Мальцева И.Е., Костикова Г.В. _____	73
Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Хрипушин В.В. _____	74
Павлова Л.В., Платонов И.А. _____	75
Пахомова О.А., Мокшина Н.Я., Лисицкая Р.П., Харитоновна Л.А. _____	76
Пахомова О.А., Мокшина Н.Я., Котенёв А.С., Шаталов Г.В. _____	77

Плетнев И.В. _____	78
Садырбаева Т.Ж. _____	79
Скворцов И.В., Белова Е.В. _____	80
Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А. _____	81
Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Алемасова Н.В. _____	82
Такштаитова Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю. _____	83
Тимофеева И.И. _____	84
Федотов П.С., Спиваков Б.Я. _____	85
Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К. _____	86
Шереметьева У.Ф., Бочкарева А.А., Белоногова Е.А., Макеева И.Р. _____	87
Шорманов В.К., Щербаков Д.П. _____	88
III. ВЫДЕЛЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ _____	89
Андреади Н.Г., Матвеев П.И., Борисова Н.Е., Закирова Г.Г., Петров В.Г., Белова Е.В., Калмыков С.Н., Мясоедов Б.Ф. _____	89
Бочкарева А.А., Шереметьева У.Ф., Белоногова Е.А., Макеева И.Р. _____	90
Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Куприянов А.С. _____	91
Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. _____	92
Громов О.Б. _____	93
Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Бураков А.Е. _____	94
Калмыков С.Н., Матвеев П.И., Петров В.Г., Устынюк Ю.А., Косынкин В.Д., Устынюк Н.А., Ткаченко Л.И., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. _____	95
Каменцев М.Я., Москвин Л.Н., Якимова Н.М. _____	96
Куликова С.А., Белова К.Ю., Родионова А.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. _____	97
Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Румер И.А., Кулемин В.В., Крапухин В.Б. _____	98
Лапшина Е.В., Васильев А.Н., Ермолаев С.В., Жуйков Б.Л., Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д. _____	99
Матвеев П.И., Петров В.Г., Смирнова А.А., Устынюк Ю.А., Устынюк Н.А., Калмыков С.Н. _____	100
Нехаевский С.Ю., Очкин А.В. _____	101
Очкин А.В., Нехаевский С.Ю. _____	102
Пилюшенко К.С., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Куляко Ю.М., Савельев Б.В., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. _____	103
Рожманова Н.Б., Цзян М.Ш. _____	104
Скворцов И.В., Кадыко М.И., Никитина Ю.В. Белова Е.В., _____	105
Слюнчев О.М., Бобров П.А., Акинцев А.С. _____	106
Степанов С.И. _____	107
Яковлев Р.Ю., Гаращенко Б.Л., Борисова Н.Е. _____	108

IV. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЯТЦ И ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ	109
Баталов В.Р., Ефимов А.В.	109
Губа Л.В., Довгий И.И., Бежин Н.А.	110
Иванова Ю.А., Ватулина Е.С., Темердашев З.А., Колычев И.А.	111
Кадука М.В., Басалаева Л.Н., Бекашева Т.А., Иванов С.А., Салазкина Н.В., Ступина В.В.	112
Момотов В.Н., Ерин Е.А, Волков А.Ю.	113
Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н.	114
Поваров В.Г., Соколова О.Б., Чукаева М.А.	115
Санникова П.А., Трапезникова Т.В.	116
Трубачев А.В., Трубачева Л.В.	117
Шадрин А.Ю.	118
IV. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ: НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	119
Гринштейн И.Л., Коркина Д.А., Кузин А.И.	119
Дженлода Р.Х., Шкинев В.М.	120
Зуев Б.К., Моржухина С.В., Полотнянко Н.А., Денисова Е.А., Грибова Е.Д., Филоненко В.Г.	121
Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.	122
Карцова Л.А.	123
Кучменко Т.А., Шуба А.А., Кучменко Д.А.	125
Кучменко Т.А., Милованов С.В., Грибоедова И.А.	126
Лермонтов А.С.	127
Майстренко В.Н., Зильберг Р.А.	128
Орешкин В.Н., Цизин Г.И.	129
Роговая И.В.	130
Соколова Т.А., Доронин С.Ю.	131
Стекольников Е.А., Ставрианиди А.Н., Родин И.А.	132
Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л.	133
Шкинев В.М., Дженлода Р.Х., Данилова Т.В., Аюпова В.В., Спиваков Б.Я.	134
VI. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ	135
Азарян А.А., Темердашев А.З., Дмитриева Е.В., Гашимова Э.М.	135
Аникеенко Е.А., Хорошев О.Ю., Фалев Д.И., Косяков Д.С.	136
Байгильдиев Т.М., Шпигун О.А., Рыбальченко И.В., Родин И.А.	137
Байгильдиева Д.И., Байгильдиев Т.М., Шпигун О.А., Родин И.А.	138
Гашимова Э.М., Перунов Д.В., Поляков И.С., Темердашев А.З., Азарян А.А., Дмитриева Е.В.	139

Гашимова Э.М., Перунов Д.В., Поляков И.С., Темердашев А.З., Азарян А.А., Дмитриева Е.В. _____	140
Голубицкий Г.Б., Островский К.П., Ванчугова Л.В., Шипуло Е.В., Гельперина С.Э.	141
Груздев И.В., Кондратенок Б.М. _____	142
Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Сухарева Д.А. _____	143
Дейнека В.И., Сидоров А.Н., Кульченко Я.Ю., Доронин А.Г., Дейнека Л.А. _____	144
Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М. _____	145
Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М. _____	146
Иванов А.В. _____	147
Копытько Я.Ф. _____	148
Корягина Н.Л., Алюшина Т.И., Каракашев Г.В., Савельева Е.И., Хлебникова Н.С., Радилов А.С. _____	149
Крылов В.А., Смирнова Л.В., Грубов Р.Е., Селивёрстов М.Е. _____	150
Крылов В.А., Мосягин П.В., Александрова Е.А., Буланова С.А. _____	151
Крылов В.А., Мосягин П.В., Вдовина И.А., Алябьева Е.Е. _____	152
Ластовка А.В., Фадеева В.П., Салахутдинов Н.Ф. _____	153
Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш. _____	154
Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М. _____	155
Милевская В.В., Шилько Е.А., Рябоконт Л.П., Степакова А.Н. _____	156
Москвичев Д.О., Бессонова Е.А., Карцова Л.А. _____	157
Мубаракова Л.Р., Будников Г.К. _____	158
Назаренко Д.В., Харюк П.В., Оселедец И.В., Родин И.А., Шпигун О.А. _____	159
Нестеренко П.Н. _____	160
Парийчук Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Хвалева А.А. _____	161
Парийчук Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И. _____	162
Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Горюнов М.Г. _____	163
Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Платонова Т.В. _____	164
Платонов И.А., Новикова Е.А., Тупикова Е.Н., Колесниченко И.Н., Лебедев А.Н., Карсункина А.С. _____	165
Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Мышенцева Ю.Б. _____	166
Плющенко И.В., Болотник Т.А., Шахматов Д.Г., Ачкасов С.И., Сушков О.И., Шпигун О.А., Родин И.А. _____	167
Попов А.С., Царенко Е.А., Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. _____	168
Родинков О.В., Вагнер Е.А., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. _____	169
Рыженко Е.С., Штыков С.Н. _____	170
Ставрианиди А.Н. _____	171
Статкус М.А., Гончарова Е.Н., Цизин Г.И. _____	172
Сумина Е.Г., Садов А.А., Углова В.З., Сорокина О.Н. _____	173

Тихомирова Т.И., Иванов А.В. _____	174
Турова П.Н., Байгильдиева Д.И., Ставрианиди А.Н., Родин И.А. _____	175
Фалёв Д.И., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Овчинников Д.В. _____	176
Филимонов В.Н. _____	177
Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А. _____	178
Ярыкин Д.И., Сердюк О.Н., Толмачева В.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. _____	179
VII. НАНООБЪЕКТЫ В МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ _____	180
Агапов И.О., Токмачёв М.Г., Иванов А.В., Гавлина О.Т., Ферапонтов Н.Б. _____	180
Ананьева И.А., Полякова Я.А. Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. _____	181
Ананьева И.А., Просунцова Д.С., Плодухин А.Ю., Шаповалова Е.Н., Белоглазкина Е.К., Шпигун О.А. _____	182
Апяри В.В., Горбунова М.О., Фурлетов А.А., Шевченко А.В. _____	183
Брусницын Д.В., Медянцева Э.П., Будников Г.К. _____	184
Гашевская А.С., Дорожко Е.В. _____	185
Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Шилкина Н.Н, Редькин А.Н. _____	186
Гражулене С.С. _____	187
Губин А.С., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д., Фролова Ю.С. _____	188
Ермолин М.С. _____	189
Казмирова К.О., Штыков С.Н. _____	190
Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Босикова Ю.Н., Шогенов Ю.Х. _____	191
Маркина М.Г., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З. _____	192
Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Будников Г.К. _____	193
Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г., Шуварова К.А. _____	194
Стожко Н.Ю., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Брайнина Х.З. _____	195
Штыков С.Н. _____	196
Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Решетникова И.С., Садов А.А., Угланова В.З. _____	197
VIII. ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ АНАЛИЗЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ _____	198
Абдуллаева С.Х., Зуев Б.К. _____	198
Антонова Т.В, Вершинин В.И., Усова С.В. _____	199
Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Занозин И.Ю., Волкова Н.Е., Занозина И.И. _____	200
Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Занозина И.И. _____	201
Казанцева И.В., Зуев Б.К., Полотнянко Н.А., Грибова Е.Д. _____	202
Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. _____	203
Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н. _____	204
Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Кушнарёва Ю.И., Приваленко А.Н. _____	205

Леонтьева С.А., Подлеснова Е.В., Алаторцев Е.И., Никульшин П.А., Ботин А.А. ____	206
Марютина Т.А., Хамизов Р.Х., Спиваков Б.Я. _____	207
Мусина Н.С., Романова Ю.Н., Марютина Т.А. _____	209
Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А. _____	210
Романова Ю.Н., Мусина Н.С., Марютина Т.А. _____	211
Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Полякова Н.В., Маркин А.Н. _____	212
Туров Ю.П., Гузньева М.Ю., Лазарев Д.А. _____	213
Усова С.В., Исаев К.А. _____	214
Филимонов В.Н. _____	215
Шпигун О.А., Пирогов А.В., Попик М.В. _____	216
<i>IX. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В ГИБРИДНЫХ МЕТОДАХ</i> _____	217
Белякова С.В., Авдошин К.В., Горбачук В.В., Стойков И.И., Евтюгин Г.А. _____	217
Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Хайбуллина А.И. _____	218
Верхорубова А.В., Майорова А.В., Окунева О.Г. _____	219
Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. _____	220
Гусар А.С., Дорожко Е.В. _____	221
Гущаева К. С., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б. _____	222
Евтюгин Г.А., Порфирьева А.В., Кузин Ю.И. _____	223
Зверьков Н.А., Савинов С.С. _____	224
Кабилова Л.Р., Зильберг Р.А., Дубровский Д.И., Майстренко В.Н., _____	225
Калинин Б.Д. _____	226
Колотов В.П., Зыбинский А.М., Жилкина А.В., Боженко Е.И. _____	227
Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. _____	228
Парфёнова В.В., Буйко О.В., Елсуфьев Е.В., Лосев В.Н. _____	229
Романовский К.А., Сирота К.А. _____	230
Цыганкова А.Р., Гусельникова Т.Я., Сапрыкин А.И. _____	231
Шайдарова Л.Г., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Будников Г.К. _____	232
Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Рогожин И.Е., Челнокова И.А., Будников Г.К. _____	233
Шайдарова Л.Г., Абзалова И.А., Челнокова И.А., Будников Г.К. _____	234
Шайдарова Л.Г., Ильина М.А., Челнокова И.А., Будников Г.К. _____	235
<i>X. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ</i> _____	236
Базык А.Д., Васильева Л.В., Васильев А.М. _____	236
Бурылин М.Ю., Галай Е.Ф. _____	237
Бурылин М.Ю., Анашкин Р.А., Галай Е.Ф., Кокарев Р.К., Ткачева Е.Н. _____	238
Буйко О.В., Кузьмин Н.С., Метелица С.И., Лосев В.Н. _____	239
Варыгина О.В. Монахова Ю.Б., Чернова Р.К., _____	240

Варыгина О.В., Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., _____	241
Горбунова М.О., Кулягинова М.С., Гаршина М.С. _____	242
Горбунова М.О., Баян Е.М., Кулягинова М.С., Гаршина М.С. _____	243
Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И. _____	244
Дружинина А.С., Боголицын К.Г., Овчинников Д.В., Каплицин П.А., Пиковской И.И., Ставрианиди А.Н., Шпигун О.А. _____	245
Дубровина В.А., Симонова Т.Н., Титаренко С.Н. _____	246
Ермакова Я.С., Корпакова И.Г. _____	247
Жупанова А.С., Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. _____	248
Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. _____	249
Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Будников Г.К. _____	250
Козлова Е.В., Морозова Е.В., Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. _____	251
Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. _____	252
Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Кузнецова О.Р. _____	253
Лекомцев А.С. _____	254
Мазняк Н.В., Лосев В.Н., Нестеренко П.Н. _____	255
Молчанова Е.И., Коржова Е.Н., Елшин К.А. _____	256
Морозова Е.В., Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. _____	257
Николаева А.А. _____	258
Окунева Т.Г., Майорова А.В., Пупышев А.А. _____	259
Родников О.В. _____	260
Сурсякова В.В., Шакирова А.А., Рубайло А.И. _____	261
Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г., Степаненко А.С., Воронова О.Б. _____	262
Цапко Ю.В. _____	263

I. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

О разделении и концентрировании веществ в химическом анализе

Золотов Ю.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
ИОНХ РАН*

На фоне того огромного значения, которое имеют методы разделения в промышленности (нефтепереработка, обогащение полезных ископаемых и т.д.), их применение в химическом анализе могло бы показаться относительно скромным и даже не первоочередным для самого анализа, во всяком случае с точки зрения стратегии развития аналитической химии, которая, в идеале, стремится анализировать смеси напрямую, без разделения. Понятно, однако, что альтернативный путь анализа, включающий эффективное разделение смесей и последующее определение разделенных компонентов, в настоящее время намного доступнее и именно он играет роль рабочей лошади в практике анализа. Доказывать это нет смысла хотя бы потому, что все знают о том, какой массив важнейших аналитических задач решается сочетанием хроматографического разделения с разными способами детектирования.

Да и без хроматографии в разделении и выделении веществ достигаются значительные успехи, и тем более – при решении проблем концентрирования микрокомпонентов. Набор используемых при этом методов изменяется не радикально, но появляются новые методы и существенно совершенствуются известные. Микротвердофазная экстракция, различные микроварианты жидкостной экстракции, использование растворителей в суб- и сверхкритическом состоянии (в разных методах) – все это широко используется, как и другие подходы. Не менее существенные изменения относятся к объектам анализа и кругу решаемых аналитических задач. Мы наблюдаем сдвиг в сторону биологических, в том числе медицинских, объектов. Можно спорить, является ли осуществление полимеразной цепной реакции приемом «концентрирования», но сама методология умножения числа молекул, как и в более привычных нам каталитических методах анализа, заслуживает изучения и распространения.

Регулярно созываемые российские симпозиумы по методам разделения и концентрирования демонстрируют наши достижения в этой области. А область касается почти всех аналитиков, какими бы методами анализа они ни пользовались. В атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, рентгенофлуоресцентных, электрохимических – во всех этих методах используется предварительное концентрирование определяемых компонентов.

Для радиохимиков методы разделения играют, вероятно, даже относительно большую роль, поскольку разделение и выделение радиоактивных элементов – одна из самых важных задач радиохимии. А поскольку аналитики и радиохимики используют почти те же методы разделения, совместное рассмотрение этих методов совершенно естественно.

Методы разделения и концентрирования в решении радиохимических задач

*Мясоедов Б.Ф.
ГЕОХИ РАН*

Хорошо известно, что с момента открытия радиоактивного распада ядер природного урана и появления новой специальной области фундаментальной науки «Радиохимия», радиохимиками накоплен огромный объем как фундаментальных знаний об основных закономерностях радиоактивного распада, химических свойствах природных и синтезированных радиоактивных элементах, так и о многочисленных открытиях практического использования ядерной энергии, определивших основные пути развития современного общества в прошедшем и текущем столетиях. При этом важно подчеркнуть, что на всех этапах развития радиохимии большую роль играло создание, развитие и использование соответствующих методов концентрирования, выделения и разделения различных радиоактивных веществ и радионуклидов. Первые природные радиоактивные элементы – Ac, Po и Ra, были выделены из урановых руд и отходов их переработки методами дробной кристаллизации и соосаждения.

Вторая половина XX века ознаменовалась разработкой ядерного оружия, чему предшествовало открытие новых трансурановых элементов – от Nr и Pu до Md. Для их выделения из облученных мишеней использовали хроматографические методы, а более тяжелых элементов – разделением и идентификацией в газовой фазе (элементы от Rf до Rg). В последние годы учеными России, США и Японии, были впервые синтезированы и идентифицированы тяжелые изотопы элементов с атомными номерами от 112 до 118 (от Sr до Og соответственно). В знак признания огромного вклада в разработку методов синтеза и изучения физико-химических свойств новых сверхтяжелых элементов ученых Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флерова ОИЯИ, впервые синтезированные ими новые элементы: 114 – Флеровий Fl и 118 – Оганесон Og были названы в честь выдающихся отечественных ученых академика Г.Н. Флерова и академика Ю. Ц. Оганесяна, а элемент 115 – Московий Mc – по названию места его синтеза (г. Дубна Московская область).

Усилия радиохимиков в период практического освоения атомной энергии были направлены на разработку эффективных методов выделения урана из природного сырья, получения ядерного топлива, переработки отработавшего ядерного топлива с целью выделения плутония и регенерации обогатённого урана. Огромную роль в решении этих задач сыграли экстракционные методы выделения, разделения и концентрирования с использованием различных классов органических соединений и их смесей, а также сорбционные методы, в том числе в различных вариантах и способах проведения экстракционных и сорбционных процессов.

На современном этапе развития радиохимии крайне необходимо создание принципиально новых процессов фабрикации ядерного топлива и переработки отработавшего топлива; методов обращения с радиоактивными отходами, прежде всего фракционирования высокорadioактивных отходов, и обеспечение их длительного безопасного хранения; разработка и создание новых типов инженерных барьеров, а также изучение закономерностей поведения техногенных радионуклидов в объектах биосферы. Важнейшей задачей для радиохимиков является разработка методов и подходов вывода из эксплуатации ядерно-, радиационноопасных объектов, реабилитации ранее загрязненных территорий, для чего необходимы эффективные, простые и экономически оправданные методы извлечения и концентрирования радионуклидов из загрязненных объектов. Другим важнейшим направлением

исследований и разработок в современной радиохимии является создание новых радиофармпрепаратов для диагностики и лечения социально значимых заболеваний. Для этого необходимы экспрессные и высокоселективные методы разделения и концентрирования целевых радионуклидов, которые возможно осуществлять в условиях «горячих» камер.

Для успешного решения этих актуальных задач радиохимии крайне необходимо дальнейшее развитие современных и создание новых, высокоэффективных и простых методов концентрирования, выделения и разделения различных веществ, в том числе и радиоактивных. Новые интересные подходы и полученные результаты в этом направлении будут представлены и обсуждены в рамках предстоящего симпозиума.

Сорбция пищевого красителя индигокармина в отвержденный желатиновый гель

*Анисимович П.В., Починок Т.Б., Решетняк Е.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар
pochinokt@chem.kubsu.ru*

Среди синтетических пищевых красителей особое место занимает краситель индигокармин (Е-132), часто используемый в пищевой и фармацевтической промышленности. Как правило, современные методы определения пищевых красителей в сложных объектах требуют предварительную стадию концентрирования, например, сорбцию, с последующей десорбцией и определением красителя в полученном растворе. Для упрощения и сокращения времени анализа можно использовать определение красителей непосредственно в слое сорбента.

Одним из перспективных прозрачных полимерных материалов, используемых для этих целей, является отвержденный желатиновый гель, нанесенный на прозрачную полимерную основу. Особенности строения макромолекул этого материала способствуют иммобилизации различных химических соединений, а прозрачность твердого носителя позволяет не только разрабатывать чувствительные оптические сенсоры для тест-определения веществ, но и применять желатиновые пленки для разработки чувствительных методик сорбционно-спектроскопического и тест-определения веществ.

Целью работы являлось исследование сорбции Е-132 в отвержденный желатиновый гель и оценка возможности сорбционно-спектроскопического определения этого красителя непосредственно в твердом слое прозрачного сорбента. После выдерживания в растворах пищевого красителя пленки приобретают равномерную синюю окраску, интенсивность которой подчиняется основному закону светопоглощения. Установлено время достижения сорбционного равновесия; показано, что оптическая плотность пленок после иммобилизации реагента максимальна в диапазоне рН от 2.0 до 4.0, степень извлечения красителя достигает 54%, при этом вследствие ограниченного объема желатинового слоя концентрация красителя в слое сорбента в десятки раз превышает концентрацию в растворе. Изотермы сорбции имеют вид, характерный для непористых сорбентов с однородной поверхностью. Предел обнаружения Е-132 составляет $4 \cdot 10^{-6}$ М.

Для сравнения метрологических характеристик методик с использованием прозрачного (желатин) и непрозрачного универсального сорбента (оксид алюминия) подобраны оптимальные условия сорбции красителя оксидом алюминия. Изотерма сорбции имеет вид, характерный для мелкопористых сорбентов, описывается уравнением Лэнгмюра, что указывает на мономолекулярную адсорбцию. Установлен диапазон зависимости функции Кубелки-Мунка от концентрации индигокармина. Предел обнаружения индигокармина в водных растворах составляет $8.0 \cdot 10^{-6}$ М.

Правильность методик сорбционно-спектроскопического определения индигокармина проверена на модельных растворах и реальных образцах лекарственных препаратов и пищевых продуктов – кондитерских изделиях и алкогольных напитках, содержащих краситель Е-132. Полученные результаты позволяют предположить возможность и целесообразность применения желатиновых пленок для сорбционного концентрирования и последующего определения Е-132 непосредственно в слое твердого сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Краснодарского края № 16-43-230333 р_а.

Сорбционное извлечение пищевых красителей синего патентованного V (E131) и синего блестящего FCF (E133) оксидом алюминия

*Анисимович П.В., Починок Т.Б., Головина Н.А., Горбачева А.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар
pochinokt@chem.kubsu.ru*

В настоящее время производство пищевых продуктов невозможно без использования пищевых добавок, в том числе пищевых красителей – натуральных и синтетических. Натуральные красители неустойчивы, чувствительны к условиям технологической переработки и хранения, дают менее стойкие, мало интенсивные и плохо воспроизводимые цвета. Применение синтетических органических красителей позволяет решить эти проблемы. Основная проблема, с которой сталкиваются при определении красителей в пищевых продуктах и других объектах, заключается в способе их количественного выделения из сложных матриц. Вид объекта определяет выбор способа концентрирования красителей, а также одновременное использование нескольких способов. Сорбционное извлечение красителей остается одним из основных методов выделения из сложных систем, который осуществляют с помощью различных сорбентов. Наиболее популярным сорбционным материалом, который применяется для извлечения пищевых красителей, является оксид алюминия. Для исследования были выбраны разрешенные к использованию в продуктах питания синтетические пищевые красители триарилметанового ряда: E131 (синий патентованный V) и E 133 (синий блестящий FCF).

Целью работы являлось исследование сорбции синтетических пищевых красителей синего патентованного V (E131) и синего блестящего FCF (E133) для дальнейшей разработки методик сорбционно-спектроскопического определения этих соединений в фазе сорбента. Для изучения процесса сорбции красителей оксидом алюминия предварительно оценивали массу сорбента, необходимую для количественного извлечения красителя. Полученные результаты показывают, что степень извлечения E131 и E133 практически не изменяется при использовании навески сорбента массой 1.0 и 0.1 г соответственно.

В статическом режиме получены зависимости степени извлечения красителей от pH раствора. Оптимальный диапазон pH сорбции E131 составляет от 4.0 до 5.0. Степень извлечения E133 максимальна для растворов с pH от 1.0 до 8.0 и достигает в этом диапазоне pH 98%. По мере увеличения pH наблюдается заметное снижение сорбции красителя. Полученный характер зависимостей можно объяснить электростатическим взаимодействием анионных форм красителей с поверхностью оксида алюминия, имеющую положительный заряд в кислых и слабокислых средах. Степень извлечения E131 из растворов с оптимальной кислотностью составляет 90%. Степень извлечения обоих красителей с увеличением времени контакта фаз возрастает, рассчитанные значения R максимальны и превышают 90% в равновесном состоянии системы. Изотермы имеют вид, характерный для мелкопористых сорбентов.

Предложена методика закрепления окрашенного порошкообразного материала на тонкой клеящей основе. Полученные результаты по исследованию сорбции красителей на оксиде алюминия могут служить основанием для разработки методик их определения в пищевых продуктах с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Краснодарского края № 16-43-230333 p_a.

Переменное магнитное поле для выделения веществ с использованием суспензии магнитных сорбентов

Антифеев И.Е.¹, Петров Д.Г.¹, Дженлода Р.Х.², Шкинев В.М.², Курочкин В.Е.¹

¹Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
dzhenloda@geokhi.ru

Микрофлюидные системы с постоянным магнитным полем часто используются в настоящее время для выделения веществ (ДНК и РНК вирусных и бактериальных возбудителей заболеваний, а также выявления различных токсинов) с магнитными частицами перед их определением методом иммуноферментного анализа [1]. Преимуществом использования магнитных частиц является возможность удерживать частицы в потоке анализата под воздействием магнитного поля. Недостатком такого подхода является агрегирование магнитных частиц, а также образование застойных зон в рабочей камере.

В данной работе предложено использовать переменное магнитное поле для удержания и создания суспензии магнитных частиц размером 500–700 нм. Переменное магнитное поле создается электромагнитом в зазоре между двумя П-образными магнитопроводниками, на которых расположена обмотка электромагнита. Для локализации и концентрирования магнитного поля, были использованы «направляющие», благодаря которым удалось создать магнитное поле силой 0,5 Т на 7,5 мм². Оценка эффективности данного способа была выполнена на примере выделения биологических веществ из модельных растворов. В качестве рабочей емкости была использована стеклянная проточная ячейка. Использование проточной ячейки и электромагнита позволяет последовательно и непрерывно подавать реактивы, пропускать через камеру относительно большие объемы анализируемого образца, отмывать концентрат от примесей и проводить элюирование в автоматическом режиме. Детектирование выделенных веществ из модельных растворов возможно спектральными методами или ПЦР в реальном времени. Предложенный способ позволяет выделять и определять биологические вещества в проточном режиме методами флуориметрии, спектрофотометрии или ПЦР.

Авторы благодарят за финансовую поддержку программу Президиума РАН 36.

Библиографические ссылки

1. Qasem Ramadan, et al, Microfluid Nanofluid, (2012).

Сорбция вольфрама и молибдена модифицированными мезопористыми кремнеземными материалами

Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук («ИТХ УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3, tdbatueva@mail.ru

Низкое содержание редких металлов в геологических и производственных объектах различного вещественного состава, техногенных водах производства ставит задачу разработки эффективных методов их выделения, разделения и концентрирования перед последующим определением. Для решения конкретных аналитических задач наибольший практический и научный интерес представляет сорбционный метод, позволяющий проводить групповое концентрирование всех или большинства подлежащих определению микропримесей из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента и без использования органических растворителей.

С этой целью были исследованы МСМ-41 и МСМ-48 на основе аморфного диоксида кремния, с привитыми на них диметилгидразидами на основе фракций – трет-карбоновых кислот $\text{CH}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{CC}(\text{O})\text{OH}$ Versatic, где R_1 и R_2 – алкильные радикалы (сумма атомов углерода равна 10–19).

Обнаружено, что сорбция вольфрама(VI) проходит в широком диапазоне кислотности (практически 100%-ное извлечение в интервале pH 1–3). Причем, с увеличением концентрации функциональных групп, закрепившихся на поверхности кремнезема, сорбционная способность увеличивается. Мезопористые кремнеземы с гексагональной структурой пор МСМ-41 сорбируют вольфрам лучше, чем кремнеземы, имеющие кубическое строение пор – МСМ-48. Полная десорбция вольфрама(VI) возможна водными растворами аммиака при $\text{pH} \geq 5$, что соответствует концентрации $\text{NH}_3 \geq 0,1$ моль/л.

Изучено влияние кислотности среды на экстракцию ионов W(VI) и Mo(VI) из хлористоводородных сред МСМ-41, функционализированных N',N'-диметилгидразидами на основе фракций – трет-карбоновых кислот Versatic.

В таблице представлены кислотность среды и значения коэффициентов разделения $\beta_{\text{W(VI)/Mo(VI)}}$.

pH	3м HCl	0,4	1,9	4,2	7.8	6,6	13
$\beta_{\text{W(VI)/Mo(VI)}}$	7,3	25,5	1,9	1,6	Сорбция W(VI)	5,5	15,7

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-03-00021-а, № 17-03-00210 – а.

Твердофазный реагент техногенного происхождения для селективного выделения металлов из сточных вод

Баян Е.М.¹, Горбунова М.О.^{1,2}

¹Южный федеральный университет

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону
ekbayan@sfedu.ru

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов (ТМ) является одной из острых экологических проблем. В последние годы большое развитие получили способы очистки стоков с применением твердофазных реагентов техногенного происхождения.

Нами показана возможность применения реагента, основой которого является отход водоподготовки тепловых электростанций, в качестве концентратора при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , а также Fe^{3+} и Al^{3+} [1–3]. Предварительно исследован состав реагента, сделан вывод о его химической и радиационной безопасности. Изучено влияние различных факторов (концентрации раствора, температуры, дисперсности частиц реагента, анионного состава) на осаждение, определены оптимальные условия очистки растворов от ионов металлов до уровня ПДК, установленных для сточных вод. рН очищенных растворов соответствует санитарно-гигиеническим требованиям, предъявляемым к очищенным сточным водам. Образующийся при этом концентрат содержит значительные количества металлов (до 30% в зависимости от состава очищаемой воды и условий осаждения) и может быть рекомендован в качестве вторичного сырья для металлургического производства.

Следует отметить, что реагент может быть использован для селективного разделения многокомпонентных растворов. Установлено, что осаждение металлов из растворов под действием реагента различается скоростью извлечения металла и активностью реагента в отношении этого металла. По скорости извлечения лидирующее положение занимают трехзарядные ионы, а затем следуют остальные металлы, что связано с механизмом извлечения. В соответствии с этим можно предложить следующий ряд селективности реагента в отношении ионов металлов: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Проведенные исследования демонстрируют возможность разделения металлов при их осаждении из растворов при совместном присутствии.

Полученные результаты и разработанный способ очистки растворов от металлов с использованием данного реагента могут быть рекомендованы к внедрению на промышленных предприятиях, в результате производственной деятельности которых образуются сточные воды, содержащие ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Библиографические ссылки

1. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка сточных вод от ионов алюминия техногенным карбонатсодержащим реагентом // Экология и промышленность России. – 2018. – № 1. – С. 50–55.

2. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. Очистка водных растворов от ионов свинца (II) техногенным карбонатсодержащим реагентом // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 10. – С. 1511–1515.

3. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О. Взаимодействие карбонатсодержащего реагента с ионами тяжелых металлов в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – №7. – С. 1063–1067.

Извлечение золота из солянокислых растворов сорбентами на основе бензо-15-краун-5

Выдыш А.А.^{1,2}, Довгий И.И.¹, Бежин Н.А.²

¹ФГБУН Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь

dovhyi.illarion@yandex.ru

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь

nickbezhin@yandex.ru

Селективное извлечение золота из технологических растворов переработки полиметаллического сырья хлоридными методами, растворов переработки изделий радиоэлектроники и технических растворов гальванических производств является актуальной технической проблемой. Извлечение изотопа ¹⁹⁸Au для получения радиофармакологических препаратов имеет также важное значение.

Для решения этих задач нами был получен ряд сорбентов на основе стирол-дивинилбензолного носителя LPS-500 (100–250 мкм), импрегнированного раствором бензо-15-краун-5 (Б15К5) в разбавителе (октаноле-1, нитробензоле, спирт-теломер п3, ионной жидкости C₄mim⁺Tf₂N⁻) или без разбавителя. Методика получения сорбентов описана нами ранее [1]. Изучено извлечение золота(III) из растворов с концентрацией соляной кислоты 0,1; 1 и 3 М (рисунок).

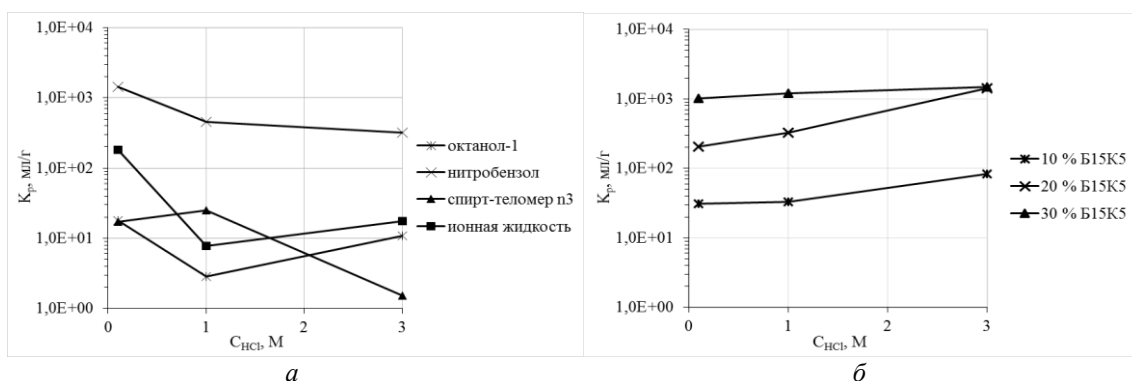


Рисунок – Зависимость коэффициентов распределения золота от концентрации соляной кислоты для сорбентов на основе: *a* – раствора Б15К5 в разбавителе; *б* – Б15К5 с различной концентрацией (без разбавителя)

Для большинства сорбентов на основе раствора Б15К5 в разбавителе (рис., *a*) максимальное извлечение наблюдается в 0,1 М соляной кислоте, наиболее эффективным разбавителем является нитробензол. Для сорбентов на основе Б15К5 (рис., *б*), полученных без разбавителей, наилучшие показатели сорбции наблюдаются в 3 М соляной кислоте. Сорбент, содержащий 30% Б15К5, извлекает более 90% золота из солянокислых растворов во всем изученном диапазоне концентраций.

При сравнении сорбентов на основе разбавителей (рис., *a*) и сорбентов без разбавителей (рис., *б*) установлено, что наилучшие показатели сорбции имеют сорбенты без разбавителя, содержащие 20–30% Б15К5.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО Российской Федерации (тема «Океанографические процессы» № 0827-2018-0003) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Старт 1, проект № С1-21807).

Библиографические ссылки

1. Bezhin N.A. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tertbutylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, A.Yu. Lyapunov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 311, No. 1. – P. 317–322.

Разделение и концентрирование гидрофильных фосфорорганических соединений с использованием сорбента Hupercarb

Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
goncharova.betty@ya.ru*

Определение гидрофильных фосфорорганических соединений в различных объектах – сложная и актуальная задача. Ряд таких соединений, например, алкилфосфоновые кислоты и О-алкилалкилфосфоновые кислоты, являются маркерами применения нервно-паралитических отравляющих веществ; глифосат и глюфосинат – неселективными гербицидами, которые используются для борьбы с сорняками. Определение этих аналитов методом газовой хроматографии затруднено необходимостью дериватизации. При определении с помощью ВЭЖХ основной проблемой является очень слабое удерживание этих аналитов на большинстве коммерчески доступных обращенно-фазных сорбентов.

Известны примеры использования пористого графитированного сорбента Hupercarb для сорбционного концентрирования и ВЭЖХ разделения гидрофильных органических соединений. В качестве элюента или десорбирующего раствора часто применяли водный раствор муравьиной кислоты в изократических условиях. Мы предложили использовать для этих целей градиент концентрации муравьиной кислоты: перед инъекцией образца проводили уравнивание колонки водой, не содержащей муравьиную кислоту; сразу после инъекции ступенчато повышали концентрацию муравьиной кислоты до 0,01–0,1%. Подобный градиент позволяет существенно увеличить время удерживания аналитов по сравнению с опубликованными данными. Выбраны условия разделения аналитов на колонке Hupercarb (30×2,1 мм). Выявлено, что повышение концентрации муравьиной кислоты в элюенте выше 0,1% и увеличение времени уравнивания колонки выше 15 минут не приводит к увеличению коэффициентов удерживания алкилфосфоновых кислот. Для О-алкилалкилфосфоновых кислот эти же параметры равны 0,25% и 10 мин, а для гербицидов в качестве элюента был выбран раствор 0,79 мМ формиата аммония в 0,05 М водном аммиаке при времени промывки колонки 15 мин. Данный градиент позволяет полностью разделить все исследованные в работе аналиты (1. Метил-, этил-, н-пропилфосфоновые кислоты, 2. Этил-, изо-пропил-, изо-бутилметилфосфоновые кислоты и метилфосфовую кислоту; 3. Глифосат, глюфосинат, аминометилфосфовую кислоту), снизить их пределы обнаружения по сравнению с изократическим режимом, который был ранее описан в литературе. Также в литературе есть сообщения о том, что сорбент Hupercarb хорошо подходит для разделения структурных изомеров. Однако на выбранной «короткой» колонке разделить н-пропил- и изо-пропилфосфоновые кислоты не удалось. Эту проблему удалось решить при использовании ранее описанного градиента и увеличения размеров колонки до 100×2,1 мм.

Также в подобном режиме сорбент Hupercarb позволяет проводить концентрирование гидрофильных фосфорорганических аналитов. Перед сорбцией мы проводили кондиционирование колонки водой, после в колонку подавали водный раствор, содержащий аналиты. Далее проводили десорбцию раствором формиата аммония. В результате данной процедуры алкилфосфоновые кислоты удалось сконцентрировать до 16 раз, за счет концентрирования удалось снизить пределы обнаружения аналитов в 10–15 раз.

Модифицированные нановолокна для сорбционного концентрирования некоторых тяжелых металлов из водных сред

Данчук А.И., Грунова Ю.В., Доронин С.Ю.

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, г. Саратов
doroninsu@mail.ru*

Для определения ионов тяжелых металлов, приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, в том числе вод, как правило, требуется их предварительное сорбционное концентрирование. Для решения вышеуказанной задачи нами предложены новые сорбционные материалы – полимерные нановолокна (нетканые материалы, НМ) на основе полиакрилонитрила (ПАН), отличающиеся высокой площадью поверхности и пористостью.

Нановолокна на основе ПАН получены способом бескапиллярного электроформования 13%-ного раствора ПАН в диметилформамиде (ДМФА) на установке «Nanospider NS Lab 200» в гальванической ванне в течение 1 часа при следующих установленных оптимальных условиях: $U = 70$ кВ, $I = 0,02$ мА, расстояние между электродами (h) = 180 мм. Давление пара ДМФА, выбранного в качестве растворителя ПАН, обеспечивало быстрое испарение и отверждение волокон при достижении коллектора и оптимальные для электроформования значения вязкости и поверхностного натяжения формовочного раствора.

Для улучшения сорбционных свойств полученных НМ предложен подход, состоящий в направленной модификации исходного ПАН-нановолокна реакциями щелочного гидролиза и аминирования. В первом случае реакцию осуществляли 1–10%-ным раствором NaOH с образованием гидроксильных и карбоксильных групп в НМ (ПАН-СООН). Во втором случае реагентом был выбран гидроксилламин в присутствии карбоната натрия, приводящий к образованию амидоксимных групп в нановолокне (ПАН-оксим). Контроль процессов осуществляли ИК-Фурье спектроскопически.

Исследованы сорбционные свойства полученных НМ (ПАН-оксима и ПАН-СООН) по отношению к водным растворам солей Cu(II), Pb(II) и Mn(II) в статических условиях. Изучена кинетика сорбции указанных ионов металлов и построены соответствующие изотермы сорбции (Ленгмюровский вид). Сорбционные ёмкости нановолокон ПАН-оксима и ПАН-СООН для Cu(II), Pb(II) и Mn(II) составили соответственно (120±3), (115±2) и (14±3) мг/г; (70±2), (64±3) и (6±1) мг/г, которые превысили значения сорбционных ёмкостей этих металлов для ряда известных в литературе сорбционных материалов, например, для Pb(II): Q (бентонит) – 6 мг/г; Q (поли(метоксиэтил)акриламид/глина) – 80 мг/г; для Cu(II): Q (SiO₂/n-пропилсалицилальдимин) – 45 мг/г; Q (Al₂O₃) – 16 мг/г; Q (полиэтиленгликоль/3-меркаптопропилтриметоксисилан) – 26 мг/г; для Mn(II): Q(Al₂O₃/2,4-динитрофенилгидразин) – 6,3 мг/г и др.

Сорбционные характеристики полученных новых модифицированных НМ на основе ПАН-оксима и ПАН-СООН, а также возможность их регенерации, позволили применить такие НМ для сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов из водных сред в динамическом режиме. Рассмотрено также применение полученных модифицированных нановолокон в качестве тест-средств для определения тяжелых металлов на уровне долей ПДК, основанного на предварительной их хемосорбции, переводе в окрашенные комплексы и последующей математической обработке цифровых изображений.

Магнитные сорбенты для выделения нуклеиновых кислот

Дженлода Р.Х.¹, Шкинев В.М.¹, Максимова В.В.², Спиваков Б.Я.¹

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
dzhenloda@geokhi.ru*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Выделение нуклеиновых кислот является основной стадией пробоподготовки перед химическим анализом. В настоящее время для выделения нуклеиновых кислот используют магнитные сорбенты типа ядро-оболочка. Использование магнитных твердых носителей в биохимических и молекулярно-биологических процессах имеет много преимуществ по сравнению с немагнитными методами выделения. Обычно магнитное поле накладывается на основание сосуда, содержащего образец, чтобы частицы осаждались на дне под действием магнитного поля, а остаток жидкого образца можно было удалить. Таким способом обычно отделяют компоненты клеточного распада, которые ингибируют ДНК-полимеразу и ПЦР-реакцию, например полисахариды, гуминовые вещества. Данный способ прост в использовании и позволяет значительно сократить время выделения нуклеиновых кислот из образцов. Варьируя параметры получения магнитных сорбентов можно синтезировать частицы различного размера.

В данной работе был использован стандартный способ синтеза магнитных частиц методом соосаждения, а также соосаждения на межфазной границе в системах солевой раствор-ПЭГ. Были изучены магнитные свойства частиц. Методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что синтезированные наночастицы методом соосаждения представляют собой смесь наночастиц магнетита и маггемита (маггемит – 76,3%; магнетит – 24,3%). Проведены рентгеноспектральные и микроскопические исследования полученных образцов. Были определены параметры нанесения кремневой оболочки на магнитное ядро. Толщина кремниевой оболочки составила 10–15 нм. Магнитное ядро имело размер около 20 нм. Однако в водных растворах частицы образуют более крупные агрегаты (300–500 нм).

Полученные магнитные частицы с кремниевой оболочкой были применены для выделения ДНК из модельных образцов почвенных вытяжек и сточных вод. Показано преимущество использования магнитных сорбентов для выделения нуклеиновых кислот проточными методами в сравнении со статическими. Степень выделения ДНК из водных вытяжек почв составила 80±11% в динамическом режиме, а степень извлечения ДНК из модельных образцов сточных вод составила 79±15% в динамическом и 3±2% в статическом режиме.

Авторы благодарят за финансовую поддержку программу президиума РАН 36.

Подходы к получению сорбентов на основе аминированных неорганических оксидов с заданными аналитическими характеристиками

Дидух С.Л., Буйко О.В., Лосев В.Н
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского федерального университета, г. Красноярск
semdid@mail.ru

Для выделения, концентрирования и последующего спектроскопического определения микроэлементов в объектах разного вещественного состава широко используется предварительное сорбционное концентрирование. Для этих целей применяют сорбенты как на органической, так и на неорганической основе. Сорбенты на основе неорганических оксидов не имеют собственной окраски и люминесценции, что делает их перспективными для определения микроэлементов непосредственно в фазе сорбента. Поверхностное расположение функциональных групп на поверхности сорбентов обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов для их последующего спектрометрического определения.

Нами предложен подход для получения сорбентов на основе неорганических оксидов (НОк), предварительно модифицированных полиаминами, создающими положительно заряженный слой на поверхности, который способен к взаимодействию с отрицательно заряженными сульфо- и карбоксигруппами органических комплексообразующих реагентов. Закрепление органического реагента с определенными аналитическими свойствами на аминированной поверхности НОк может осуществляться либо за счет электростатического взаимодействия и/или за счет водородных связей.

Органические реагенты, имеющие в своем составе сульфогруппы количественно извлекаются аминированными НОк из водных растворов в диапазоне рН 2–8, имеющие карбоксигруппу – при более узком рН 6–8. Сорбционная емкость аминированных НОк по органическим реагентам зависит от размера молекул, числа сульфо-, карбокси- и гидроксо-групп в их структуре. При сравнении органических реагентов имеющих одинаковое строение, например нитрозофтаолов, сорбционная емкость снижается в два раза от 90 до 45 мкмоль/г при переходе от реагентов, содержащих одну сульфогруппу к реагентам, содержащим две сульфогруппы.

Устойчивость закрепления органических реагентов к воздействию высокосолевых и кислых сред также зависит от природы и числа кислотных групп в молекуле реагента. Закрепленные на поверхности карбоксипроизводные органических реагентов более устойчивы к воздействию высокосолевых сред, а сорбенты с сульфопроизводными органических реагентов более устойчивы к воздействию кислых растворов. С увеличением числа кислотных групп увеличивается устойчивость закрепленных органических реагентов к воздействию высокосолевых и кислых сред.

Предложенный способ позволяет получать сорбенты с заранее заданной поверхностной концентрацией органических реагентов. Показано, что при использовании селективных реагентов для достижения низких пределов обнаружения сорбционно-фотометрическим и сорбционно-люминесцентным методом целесообразнее использовать сорбенты с низкой поверхностной концентрацией реагентов. При использовании сорбентов для группового концентрирования ионов металлов с последующим АЭС-ИСП или МС-ИСП определением поверхностная концентрация органических реагентов должны быть максимальной.

Концентрирование полярных биоактивных соединений на сверхсшитом полистироле

Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Золотов Ю.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
aryari@mail.ru, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru*

Среди огромного числа известных полимерных сорбентов особое место занимают сверхсшитые полистиролы (ССПС), разработанные В.А. Даванковым и М.П. Цюрупой (ИНЭОС РАН). Коммерчески доступные сорбенты на основе ССПС широко выпускаются под различными торговыми марками и активно используются, в том числе в практике химического анализа для концентрирования разнообразных органических соединений. Сорбенты имеют жесткую нанопористую структуру. Важными их достоинствами являются большая удельная площадь поверхности и способность быстро сорбировать значительные количества органических соединений различной полярности. Нанопоры диаметром 1.5–3 нм доступны для большинства низкомолекулярных веществ, но недоступны для таких макромолекул как белки, гликопротеины или полисахариды, что позволяет называть ССПС «материалом ограниченного доступа» (restricted access material).

В докладе обобщены сведения о применении ССПС для концентрирования полярных биоактивных соединений в целях химического анализа. Освещены особенности сорбции на этих сорбентах соединений разных классов – аминов, фенолов, фенолкарбоновых кислот, метилксантинов, сульфаниламидов, тетрациклинов, органических красителей. Дана информация о влиянии различных факторов (природы сорбата, его концентрации, времени контакта фаз, pH) на эффективность и селективность извлечения аналитов. Подчеркнута важная роль π - π - и иных специфических взаимодействий с молекулами адсорбированных веществ для извлечения полярных органических соединений. Приведена информация об эффективности тех или иных элюентов для десорбции сконцентрированных на ССПС веществ. Обсуждены различные приемы аналитического концентрирования с применением ССПС (твердофазная экстракция, магнитная твердофазная экстракция) и сочетания концентрирования с методами последующего определения (спектрофотометрия, ВЭЖХ). Отдельно освещены возможности создания магнитных сорбентов на основе ССПС для упрощения статического сорбционного концентрирования аналитов путем его реализации в варианте магнитной твердофазной экстракции. Показаны возможности группового концентрирования органических соединений на ССПС из водных и водно-органических сред, а также возможности прямого (без пробоподготовки) извлечения целевых аналитов из анализируемых объектов. Сделаны предположения о перспективах дальнейшего применения ССПС для концентрирования полярных органических соединений в целях химического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

Новые обращенно-фазные сорбционные системы для группового концентрирования хлорокомплексов благородных металлов из растворов разложения горных пород

Дубенский А.С.^{1,2}, Серегина И.Ф.¹, Павлова Л.А.³, Даванков В.А.³, Большой М.А.^{1,4}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

²ГИН РАН, Москва

³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

⁴Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва

alexchem206@gmail.com

Благородные металлы (БМ: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au) часто называют «витаминами современной промышленности» благодаря их уникальным свойствам и высокой каталитической активности. Возрастающее мировое потребление БМ диктует необходимость разработки новых методик их определения в обедненном горнорудном сырье на уровне 10^{-8} – 10^{-6} масс.% с использованием процедур разделения и концентрирования. В последние десятилетия наиболее часто применяют сорбционное концентрирование, т.к. это высокоэффективный, технологичный, достаточно простой в исполнении, экологически безопасный и зачастую недорогой способ при анализе низких содержаний различных элементов. Использование ионообменных и комплексообразующих сорбентов при определении БМ затруднено в виду длительности, трудоемкости, а зачастую, невозможности одновременной десорбции всей группы аналитов. Перспективным направлением является применение в качестве сорбентов нейтральных полимерных материалов – сверхсшитых полистиролов, на которых извлечение комплексов БМ из водной среды осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий, а десорбция может быть достигнута при снижении полярности растворителя (обращенно-фазные системы).

В данной работе изучена эффективность групповой сорбции БМ на ряде сверхсшитых полистиролов марок «НР» и «Стиросорб» в виде ионных ассоциатов хлорокомплексов БМ и аминов различной гидрофобности (трибутиламина, бензиламинов, производных пиридина). Показано, что наиболее эффективно происходит сорбция ионных ассоциатов хлорокомплексов БМ из солянокислых растворов на сорбентах марки «Стиросорб», обладающих степенью сшивки ~ 200%.

Установлено, что для количественного извлечения хлорокомплексов Ru, Rh и Ir необходимо наличие как дополнительных химических взаимодействий (в составе ионного ассоциата), так и специфических π - π -взаимодействий (с поверхностью сорбента) в исследуемых сорбционных системах. Для реализации смешанного механизма сорбции в данной работе в качестве аминных реагентов были впервые использованы производные пиридина: 4-бензилпиперидин (**4-БПП**), 4-(2-фенилвинил)пиридин (**4-ФВП**), 4-(2-фенилэтил)пиридин (**4-ФЭП**). Применение **4-БПП** позволило добиться количественной ($\geq 98\%$ -ной) сорбции всей группы БМ на сорбенте **Стиросорб-514**.

Изучена десорбирующая способность солянокислых растворов смесей низших алифатических спиртов различной полярности (этанол, изопропанол и н-бутанол). Количественное (100%-ное) и обратимое извлечение всей группы БМ достигнуто при использовании 1 М соляной кислоты в смеси этанола и изопропанола (1:1, по объему) в качестве десорбирующего раствора. Выбранная сорбционная система была использована для определения всей группы БМ в ультраосновных горных породах.

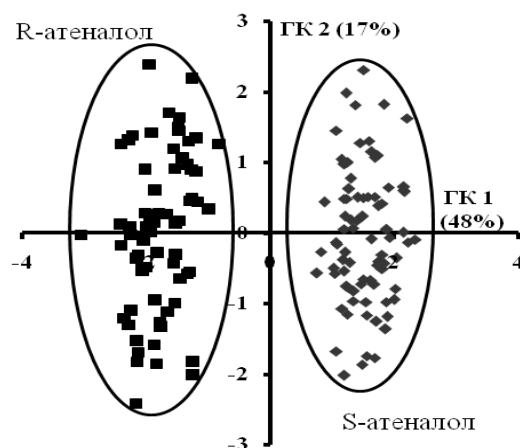
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00428.

Селективное концентрирование энантиомеров атенолола при их определении и распознавании на модифицированном хитозаном стеклоуглеродном электроде

*Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Кабирова Л.Р., Майстренко В.Н.
Бакирский государственный университет, г. Уфа
du315@mail.ru*

Атенолол – весьма популярный медицинский препарат, используемый для лечения сердечных заболеваний и оказывающий антиангинальное, антиаритмическое и гипотензивное действие на организм человека. Он существует в двух энантиомерных формах – S и R, среди которых более эффективен S энантиомер. На данный момент существует ряд методов по разделению и распознаванию энантиомеров атенолола, таких как хроматография, масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез и др. Однако применение этих методов, как правило, требует сложной пробоподготовки анализируемых образцов, приборов и оборудования высокой стоимости, редких реагентов. Поэтому электрохимические методы набирают популярность, в частности вольтамперометрия, позволяющая быстро и надежно распознать энантиомеры атенолола при низкой стоимости анализа. Для электрохимической дискриминации аналитических откликов оптических антиподов обычно применяют электроды, модифицированные соответствующими селекторами.

В данной работе изучены сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ) модифицированных полиэлектролитными комплексами хитозана (ХЗ) и сукцинамида хитозана (СХЗ) с α -, β - и γ -циклодекстринами (ЦД). В условиях циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии регистрировали ВА атенолола на модифицированных ХЗ-СХЗ-ЦД электродах. Изучены аналитические характеристики электродов, условия регистрации вольтамперограмм и нанесения модификаторов. Полученные вольтамперограммы были обработаны хемометрически методом главных компонент (МГК). Из рисунка видно, что на графике счетов МГК-модели энантиомеры атенолола образуют два кластера. Построение модели с использованием сенсорной системы на основе трех СУЭ/ХЗ-СХЗ с α -, β - и γ -ЦД существенно повышает процент правильно распознанных энантиомеров атенолола.



Показана возможность селективного концентрирования и распознавания энантиомеров атенолола на электродах, модифицированных ХЗ-СХЗ с α -, β - и γ -ЦД при анализе реальных образцов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 16-13-10257).

Сопоставление свойств сорбентов на основе солей переходных металлов с традиционными гидрофобными сорбентами при концентрировании соединений с различными гетероатомами (N, S, O)

Журавлёва Г.А., Родинков О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
г. Санкт-Петербург, gzhur@yandex.ru*

В настоящее время в газовой хроматографии имеется необходимость в создании высокотемпературных сорбентов, обеспечивающих селективное удерживание и разделение органических соединений не только с различной полярностью, но и содержащих различные гетероатомы. Подобная проблема возникает и при сорбционном концентрировании низкомолекулярных полярных, прежде всего органических соединений, которое необходимо для определения этих веществ в атмосферном воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций. Все известные адсорбенты, включая активные угли, и стационарные жидкие фазы не обеспечивают достаточно высоких коэффициентов концентрирования этих веществ при анализе влажного воздуха.

Цель работы – оценка аналитических возможностей сорбентов на основе солей переходных металлов для концентрирования органических соединений, содержащих различные гетероатомы (N, S и O) и сопоставление их с углеродными молекулярными ситами, полимерными сорбентами и традиционными активными углями различных марок.

Известно, что очень высокое сродство активных углей к органическим соединениям довольно часто затрудняет их термодесорбцию, что вынуждает использовать сорбенты с меньшей удельной поверхностью, например, Тенакс. Сорбент на основе хлорида кобальта превосходит некоторые угли по параметрам удерживания метанола (таблица), а сорбент на основе хлорида меди – активные угли по параметрам удерживания сероводорода, метил- и этилмеркаптана.

Таблица – Удельные объемы до проскока азот- и кислородсодержащих органических соединений на различных сорбентах. 20°C. Me – переходный металл

Сорбент	Удельные объемы до проскока, л/г			
	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CN	CH ₃ NO ₂
Активный уголь БАУ	8.5 ± 0.4	52 ± 2	29 ± 1	38 ± 2
Активный уголь СКТ	14 ± 0.6	65 ± 3	22 ± 1	36 ± 2
Активный уголь ФАС	24 ± 1	115 ± 5	48 ± 2	64 ± 3
Carboxen 1000	27 ± 1	125 ± 5	51 ± 2	61 ± 3
Тенакс ТА	< 0.3	0.95 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.2
Хромосорб 106	1.1 ± 0.1	3.9 ± 0.2	4.2 ± 0.3	5.4 ± 0.3
20% MeCl ₂ на порохроме-III	14 ± 0.5 (Co)	10 ± 0.4 (Co)	21 ± 0.6 (Ni)	9.5 ± 0.4 (Ni)

Высокая термостойкость разработанных сорбентов на основе солей переходных металлов и высокое сродство к полярным органическим соединениям с различными гетероатомами делают их перспективными материалами для газоадсорбционного концентрирования указанных соединений.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 16-33-60099 мол_а_дк).

Твердофазные наноаналитические системы на основе пенополиуретана и наночастиц золота для определения органических соединений

Исаченко А.И.¹, Мелехин А.О.¹, Аняри В.В.¹, Волков П.А.², Дмитриенко С.Г.¹, Золотов Ю.А.¹

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

*²Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва
isandrey91@gmail.ru*

Наночастицы золота привлекают внимание своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях химии. Наблюдаемый для них эффект поверхностного плазмонного резонанса обуславливает их применение в спектрофотометрии, а высокая чувствительность наночастиц в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам.

Наряду с наночастицами, актуальным представляется создание и изучение нанокompозитных материалов на их основе, которые зачастую способствуют стабилизации наночастиц и в ряде случаев выгодно отличаются по своим эксплуатационным характеристикам, а также расширяют сферы использования наночастиц в химическом анализе. Для нанокompозитов большую роль играет матрица, придающая им те или иные ценные с практической точки зрения свойства. Большие перспективы открывает использование полимерных матриц.

Пенополиуретаны (ППУ) – достаточно известные, дешевые и доступные полимеры, которые зарекомендовали себя как высокоэффективные, универсальные сорбенты с хорошими эксплуатационными характеристиками. В рамках настоящей работы изучено получение ППУ, модифицированного наночастицами золота, в качестве аналитической формы для определения ряда органических соединений (тиосоединений и аминов) методом спектроскопии диффузного отражения.

Исследован процесс формирования наночастиц золота на поверхности ППУ, ведущий к нанокompозиту с поверхностным плазмонным резонансом. Нанокompозит получали борогидридным методом, при этом борогидрид натрия предварительно сорбировали на ППУ в выбранных условиях с последующим внесением модифицированного полимера в раствор золотохлористоводородной кислоты. Установлено, что присутствие ряда аминов и тиосоединений в растворе оказывает существенное влияние на процесс формирования наночастиц на поверхности полимера, уменьшая полосу поверхностного плазмонного резонанса при 540 нм. В частности, наиболее отчетливые эффекты наблюдаются для цистеина, ацетилцистеина, меркаптопропионовой кислоты, неомицина, цистеамина, цетиламина, α - и β -нафтиламинов. Данный факт позволяет рассматривать ППУ, модифицированный наночастицами золота, в качестве перспективной аналитической формы для их определения методом спектроскопии диффузного отражения.

Выбраны условия получения нанокompозита в присутствии различных аналитов и предложены способы их определения, основанные на подавлении формирования наночастиц. Разработанные способы применены при анализе реальных объектов. К достоинствам предлагаемого подхода стоит отнести простоту, экспрессность, доступность используемого оборудования и легкость реализации тест-варианта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-23-00012).

Силикагель, модифицированный наночастицами золота, стабилизированными сульфированным- β -циклодекстрином: получение и хроматографические свойства

*Кандалинская Н.К., Шаповалова Е.Н., Ананьева И.А., Шпигун О.А.
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет
shapovalova_e_n@mail.ru*

β -Циклодекстрин и его производные широко используют как модификаторы силикагеля для получения новых сорбентов для гидрофильной хроматографии. Синтез новых сорбентов упрощается, если модификатор наносят на поверхность методом физической адсорбции и последнее время в качестве модификаторов используют наночастицы металлов, стабилизированные различными лигандами. Цель данной работы – получение силикагеля, модифицированного наночастицами золота, стабилизированными сульфированным β -циклодекстрином (сульфо- β -ЦД), и изучение его возможностей для разделения различных органических соединений, в том числе, их энантиомеров. Нами впервые для получения НЧЗ использован сульфо- β -ЦД. НЧЗ получали при смешивании растворов HAuCl_4 и сульфо- β -ЦД в ацетатном буферном растворе, смесь нагревали, и добавляли раствор NaBH_4 . При помощи ПЭМ получены фотографии коллоидных НЧЗ, и на их основе показано, что образуется две группы частиц со средним диаметром 2 и 10 нм соответственно. Положение характерного максимума поглощения наночастиц в районе 520 нм, обусловленного ППР, также подтверждают факт получения НЧЗ. Для получения сорбента к взвеси силикагеля в буферном растворе с pH 6–7 постепенно добавляли раствор НЧЗ, которые сорбировались на поверхности. Имобилизация частиц подтверждена методами электронной микроскопии и спектроскопии диффузного отражения. Гидрофобные и гидрофильные свойства сорбента оценивали, сравнивая удерживание уридина с 5-метилуридином и уридина с дезоксиуридином. 5-метилуридин и дезоксиуридин более гидрофобны, чем уридин, они элюируются раньше уридина, значит, гидрофобные взаимодействия малы, а гидрофильные свойства неподвижной фазы выражены сильнее. Для определения кислотно-основной природы сорбента использовали смеси, содержащие кофеин, теобромин и теofilлин. Сравнение факторов удерживания веществ показало, что сорбент обладает основными свойствами. Хроматографические свойства полученного сорбента исследовали на примере производных аминокислот, профенов и ряда азотсодержащих соединений в обращенно-фазовом и полярно-органическом режиме. Для выбора лучших условий разделения варьировали в подвижной фазе концентрацию и соотношение метанола и ацетонитрила, а также концентрацию добавки уксусной кислоты и триэтиламина, pH раствора. Получено разделение КБЗ-производных аминокислот и некоторых β -блокаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-03-00742.

Синтез и свойства сорбентов на основе кремнезема, модифицированных магнитными наночастицами Fe₃O₄

Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
julia.karsakova@ya.ru*

Подготовка проб является решающим этапом для проведения химического, анализа. В последние годы применение наноматериалов в качестве сорбентов для выделения и концентрирования различных соединений привлекает внимание исследователей. Среди прочих выделяются магнитные наноматериалы, преимущественно магнетит (Fe₃O₄), и магнитные сорбенты на их основе, бесспорным достоинством которых является возможность управлять их перемещением с помощью внешнего постоянного магнитного поля. Использование этих сорбентов в методе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) преодолевает многие проблемы проведения сорбции таких как, например, уплотнение колонок, упрощает разделение фаз, которое можно легко выполнить, применив внешнее магнитное поле. Известны работы по синтезу и применению в МТФЭ магнитных композитных материалов на основе углеродсодержащих или полимерных сорбентов с включенными наночастицами оксидов железа. При этом установлено, что введение наночастиц Fe₃O₄ в матрицу сорбентов не влияет на их сорбционную способность.

Предложен способ получения новых композитных материалов на основе широко распространенных, коммерчески доступных химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) с включенными в их матрицу наночастицами магнетита.

Синтезированы магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита, отличающиеся по размерам (17 нм **I** и 10 нм **II**) В качестве исходных сорбентов были использованы кремнезем, химически модифицированный группами иминодиуксусной кислоты (ХМК-ИДК: Суд = 120 м²/г, диаметр пор 50 нм, размер фракции 200–350 мкм) и кремнезем, модифицированный гексадецильными группами (ХМК-С₁₆: Суд = 80 м²/г, диаметр пор 50 нм, размер фракции 100–200 мкм). Модифицирование сорбентов проводили путем сорбции наночастиц из водных растворов и метанола в течение 20 мин. Исследовано влияние размера МНЧ и их концентрации в растворах на магнитные свойства сорбентов. Установлено, что сорбция более крупных наночастиц МНЧ **I** из метанола при их концентрации 2,8 мг/мл позволяет получать магнитные сорбенты, наиболее чувствительные к внешнему магнитному полю.

Показано, что синтезированный в оптимальных условиях магнитный сорбент ХМК-ИДК проявляет такую же сорбционную способность по отношению к ионам Cu²⁺, как и сам сорбент: процент сорбции в области рН 2–6 равен 60–70%. Показано, что матрица сорбента – кремнезем, модифицированный МНЧ **I**, не извлекает медь в широком диапазоне рН (1–7).

Сорбент ХМК-С₁₆, модифицированный МНЧ **I** в тех же условиях, эффективно извлекает синтетический анионный пищевой краситель «Зеленый прочный» в области рН 5–6, проявляя ту же сорбционную способность, что и исходный сорбент.

Таким образом, модифицирование ХМК с комплексообразующими и алкильными группами магнитными наночастицами Fe₃O₄ не блокирует функционально-аналитические группы этих сорбентов.

Неорганические сорбенты, модифицированные соединениями железа, для извлечения As(V) из воды

*Кулюхин С.А., Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Румер И.А., Бессонов А.А.,
Кулемин В.В., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Крапухин В.Б.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
kulyukhin@ipc.rssi.ru*

В густонаселенных странах (Индия, Китай, Вьетнам, Тайвань, Корея, Африка, Аргентина, Чили, Мексика) более 80% питьевой воды содержит мышьяк, концентрация которого превышает в десятки раз нормы, установленные стандартом Всемирной организации здравоохранения (ПДК мышьяка в воде – 0.05 мг/л). Присутствие заметных количеств мышьяка в питьевой воде угрожает здоровью сотням миллионов людей. Хроническое отравление мышьяком приводит к развитию рака кожи, легких и почек. Существует множество методов очистки воды от мышьяка: химическая коагуляция, адсорбция, нанофильтрация, обратный осмос, ионный обмен, электродиализ и др. Цель работы состояла в изучении зависимости сорбционных свойств сорбентов на основе силикагеля и оксида алюминия, модифицированных соединениями Fe(III), по отношению к As(V) от способа их синтеза.

Для очистки воды от As(V) разработаны гранулированные неорганические сорбенты на основе силикагеля марки КСКГ и оксида алюминия, модифицированные соединениями Fe(III). В качестве объектов исследования были исследованы следующие модифицированные соединениями Fe(III) материалы: силикагель, модифицированный Fe(NO₃)₃ (обозначение – SiO₂-7Fe-Аз); окись алюминия, модифицированная соединениями Fe(III) нанометрового размера при температуре 290°C (обозначение – Al₂O₃-7Fe-Амк-290); силикагель, модифицированный оксидом Fe(III), полученным путем термического разложения нитрата Fe(III) (обозначение – SiO₂-7Fe-Ох); силикагель, модифицированный соединениями Fe(III) нанометрового размера с последующим кондиционированием при температуре 290°C (обозначение – SiO₂-7Fe-Амк-290); силикагель, модифицированный соединениями Fe(III) нанометрового размера с последующим кондиционированием при температуре 600°C (обозначение – SiO₂-7Fe-Амк-600). Сорбент SiO₂-7Fe-Аз содержит Fe(III) в виде Fe(NO₃)₃, сорбенты Al₂O₃-7Fe-Амк-290 и SiO₂-7Fe-Амк-290 – в виде FeO(OH) и сорбенты SiO₂-7Fe-Ох и SiO₂-7Fe-Амк-600 – в виде Fe₂O₃ соответственно. Для синтезированных сорбентов изучены физико-химические свойства, а также проведены исследования по сорбции As(V) в динамических условиях.

Найдено, что динамическая обменная емкость в отношении As(V) изменяется в следующем ряду: Al₂O₃-7Fe-Амк-290 < SiO₂-7Fe-Аз < SiO₂-7Fe-Ох < SiO₂-7Fe-Амк-290 < SiO₂-7Fe-Амк-600. Помимо определения динамической обменной емкости сорбентов были проведены ресурсные испытания. Установлено, что ресурс исследованных сорбентов по очистке воды до ПДК As(V), равном 0.05 мг/л, составляет (л/кг сорбента): 260 для Al₂O₃-7Fe-Амк-290, 270 для SiO₂-7Fe-Аз, 420 для SiO₂-7Fe-Ох, 585 для SiO₂-7Fe-Амк-290 и 980 для SiO₂-7Fe-Амк-600 соответственно.

В заключение следует отметить, что сорбенты на основе SiO₂, модифицированные наноразмерными частицами соединений Fe(III), обладают высокой эффективностью сорбции As(V) из воды и могут быть использованы в различных технологических схемах обеззараживания и очистки воды.

Применение ковалентно модифицированных имидазолевыми ионными жидкостями капилляров для *on-line* концентрирования биогенных аминов 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, Россия*

²*ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург, Россия
kravchenko161216@gmail.com*

Одним из ограничений метода капиллярного электрофореза (КЭ) является низкая концентрационная УФ-чувствительность. Использование различных добавок в фоновый электролит для предотвращения сорбции аналитов и контроля за скоростью и направлением электроосмотического потока (ЭОП) также может снизить чувствительность из-за наличия хромофорных групп в модификаторе. Интересным решением представляется формирование покрытий, ковалентно связанных с внутренней стенкой капилляра. Отсутствие в фоновом электролите поглощающего в УФ-области спектра модификатора в сочетании с *on-line* концентрированием способствует снижению пределов обнаружения (ПО) аналитов.

Таким образом, цель работы – синтез ковалентных покрытий с применением N-алкилимидазолевых ионных жидкостей и изучение влияния их структуры на ПО катехоламинов при различных электрофоретических вариантах *on-line* концентрирования.

Предложен вариант синтеза ковалентных покрытий с различной длиной алкильного радикала. Изучены факторы (температура, природа растворителя), влияющие на степень модификации капилляра.

На синтезированных покрытиях сопоставлены значения эффективности и селективности разделения катехоламинов при их электрофоретическом разделении. Минимальные значения ПО (600–700 пг/мл) получены на N-октилзамещенном имидазолиевом покрытии в условиях свипинга (мицеллообразующий агент – додецилсульфат натрия) в сочетании с электростэкингом.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 16-03-00791а и 17-03-01282а с использованием оборудования Ресурсного Образовательного Центра по направлению «Химия» Научного Парка СПбГУ.

Гетероцепные сорбенты на основе поливинилпиридина для одновременного извлечения хлорокомплексов благородных металлов из солянокислых растворов

Красильникова Ю.А.¹, Дубенский А.С.^{1,2}, Серегина И.Ф.¹, Павлова Л.А.³, Большов М.А.^{1,4}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

²ГИН РАН, Москва

³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

⁴Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва

alexchem206@gmail.com

Благородные металлы (БМ: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au) широко используются в различных областях науки и техники, их потребление постоянно возрастает. В связи с этим одной из важнейших проблем сегодняшнего дня является переработка так называемых «техногенных месторождений» – отвалов, хвостов обогащения и других отходов горнорудного производства. БМ извлекаются при переработке вторичного сырья в виде хлорокомплексов посредством осаждения, экстракции или сорбции на различных органополимерных сорбентах. Особый интерес представляет сорбция на ионообменниках, которая характеризуется высокой эффективностью, селективностью и экологической безопасностью. К тому же данный способ концентрирования можно легко сочетать с последующим определением БМ (например, АЭС-ИСП, МС-ИСП).

Хлорокомплексы наиболее изученные и важные соединения для БМ, поскольку солянокислые растворы БМ наиболее подходящая среда для извлечения данных аналитов. С другой стороны, ионы БМ образуют стабильные комплексы с протонированными азотсодержащими лигандами (различными аминами) в кислой среде. Этот факт позволяет нам подобрать селективные гетероцепные сорбенты на основе поливинилпиридина для группового извлечения хлорокомплексов БМ из растворов сложного состава.

В данной работе были исследованы поливинилпиридиниевые сорбенты с четвертичными аммонийными группами (**ВПКДХ-200**, **ВПКДХ-214** и **ПВБХ-ВП-16**). Данная группа сорбентов отличается числом пиридиниевых групп в мономерном звене, степенью сшивки полимерной сетки и удельной площадью поверхности. Количественная сорбция всей группы БМ в виде хлорокомплексов достигнута на сорбенте, содержащем одну пиридиниевую группу в мономерном звене и обладающем более развитой пористой структурой, что делает более доступными сорбционные центры полимера. Найдено, что более эффективная сорбция аналитов достигается из слабокислых растворов (0,25–1 М по HCl) Установлено, что количественное извлечение хлорокомплексов рутения и родия происходит при более высоких скоростях сорбции, чем для других аналитов.

Извлечение хлорокомплексов БМ на поливинилпиридиниевых сорбентах происходит не только за счет электростатических взаимодействий, но и за счет вхождения атома азота во внутреннюю координационную сферу центрального атома. В связи с этим для десорбции БМ в рассматриваемых сорбционных системах использовали водные и водно-спиртовые растворы различных комплексообразующих неорганических реагентов (аммиака, тиоционата калия, дитиокарбамата калия).

Определение БМ проводили на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500с с использованием системы проточно-инжекционного ввода растворов с высоким содержанием углерода или солей, получаемых после десорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00428.

Коцентрирование примесей в фосфине методом низкотемпературной ректификацией

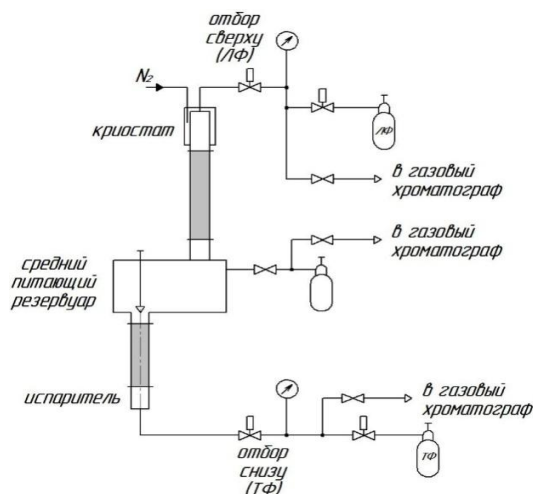
Крылов В.А.¹, Котков А.П.^{2,3}, Полежаев Д.М.², Созин А.Ю.³, Пушкарев Г.В.^{1,2}, Ермолаев С.В.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-производственное предприятие «Салют»»

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН
pushkarev_gv@mail.ru

Разработана методика концентрирования примесей в фосфине низкотемпературной ректификацией. В исследовании использовали фосфин, полученный при взаимодействии 10% водного раствора соляной кислоты марки «хч» с фосфидом магния (Mg_3P_2). Для концентрирования примесей использована ректификационная колонна со средним питающим резервуаром объемом 12 литров. Верхняя и нижняя разделительные секции ректификационной колонны диаметром 36 мм, заполнены спирально-призматической насадкой с размером элемента $3 \times 3 \times 0,3$ мм, высота слоя насадки – 1,5 м, число теоретических тарелок 28–32 на секцию. Сверху колонны дискретно отводился фосфин, в котором концентрировались «легкие» примеси (ЛФ), а снизу с той же скоростью отводился фосфин с «тяжелыми» примесями (ТФ) (см. схему).



Для определения момента окончания процесса концентрирования методом газовой хроматографии определяли содержание наиболее трудноудаляемой из фосфина примеси ацетилена. По завершении концентрирования анализ полученных образцов фосфина выполняли с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/ MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Исследование примесного состава обогащенного примесями фосфина показало, что «легкими» примесями являются постоянные газы, углеводороды C_1 - C_2 , силан, оксид и диоксид углерода, а «тяжелыми» – углеводороды C_3 - C_5 , хлорсодержащие и ароматические углеводороды, арсин, гомологи гидридов (As, P, Si) и алкилпроизводные этих гидридов. Всего идентифицировано более 60 примесных веществ. Концентрации примесей в исходном фосфине находятся в интервале от 7×10^{-8} до 1×10^{-1} мол.%. Пределы обнаружения примесей составляют 5×10^{-8} – 1×10^{-5} мол.%. Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты концентрирования примесей составляют 10^2 – 10^4 .

Анализ группы индикаторов в пластовых водах при проведении геофизических исследований

Кузьмина О.К., Грибова Е.Д., Мухина И.В., Зуев Б.К.

*Государственный университет «Дубна», Московская обл., г. Дубна, Россия
lesy-69@yandex.ru*

Основным методом повышения нефтеотдачи месторождений является заводнение – вытеснение нефти водой. Для регулирования и контроля этого процесса используют индикаторные исследования. Через нагнетательные скважины проводят закачку различных индикаторов и в водной фазе добывающих скважин определяют изменение во времени концентрации закаченных индикаторов. В качестве индикаторов используют флуоресцентные красители (урапин, эозин, родамин С), алифатические спирты C_1-C_5 и ионные индикаторы (карбамид, тиомочевина, тиоцианаты, фосфаты, нитраты и т.д.). Использование в одном эксперименте нескольких индикаторов одновременно значительно расширяет возможности индикаторного метода, дает более полную информацию для оценки фильтрационной неоднородности и остаточной нефтенасыщенности пласта. Однако при закачке нескольких индикаторов значительно возрастает сложность их количественного анализа. Это связано как с непостоянным уровнем фона закаченных индикаторов, так и с многокомпонентным составом пластовых жидкостей, изменяющимся в процессе исследований.

Используемые в настоящее время подходы к анализу нескольких индикаторов, одновременно присутствующих в пластовой воде, позволяют определять содержание трех, максимум четырех индикаторов [1]. Основным недостатком такого подхода являются относительно низкие значения чувствительности и точности, мешающее влияние одних индикаторов на результаты анализа других. Для повышения аналитических характеристик методик анализа можно использовать интерполяционный метод [2]. Он позволяет уменьшить погрешность измерения по сравнению с методом абсолютной градуировки, но значительно увеличивает время анализа и расход реактивов, так как вместо одного измерения проводят три. Предложенный нами подход позволяет решить проблему анализа индикаторов в пластовой воде при их совместном присутствии путем разделения флуоресцентных красителей (ФК) и ионных индикаторов на гидрофобизированном силикагеле с привитыми алкильными группами. ФК сорбируются на патроне, а ионные индикаторы проходят через сорбент. Ионные индикаторы определяют спектрофотометрическим методом в пропущенной через сорбент пластовой воде. ФК элюируют с сорбента водно-метанольным раствором и проводят измерения интенсивности флуоресценции. Выделение ФК из пластовой воды позволяет не только исключить влияние состава пластовой воды на интенсивность флуоресценции, но и делает возможным использование метода ВЭЖХ для их анализа, позволяющего в свою очередь увеличить селективность. При использовании алифатических спиртов в качестве индикаторов их содержание в пластовой воде определяют в паровой фазе методом газовой хроматографии.

Таким образом, использование стадии разделения индикаторов позволяет значительно упростить сам анализ, улучшить его аналитические показатели и сократить время его проведения.

Библиографические ссылки

1. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Сизоненко Г.М., Астров В.И. Способ определения количественного содержания индикаторов в пластовых: пат. Россия; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО "Самарский гом. ун-т". – № 2005124417; заявл. 01.08.2005.

2. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Ефремов А.О., Дудиков В.С. Количественный анализ тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах: пат. Россия; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО «Самарский гом. ун-т». — № 2011103746/28(005183); заявл. 02.02.2011.

Тест-средства для концентрирования и определения некоторых тяжелых металлов

*Маракаева А.В., Габидулина М.К., Косырева И.В., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»
ул. Астраханская, 83, I корпус, г. Саратов, 410012. Россия
Тел.: (88452)516960, marakaeva_anastasiya@mail.ru*

Разработка тест-методов определения различных токсикантов в объектах окружающей среды – актуальная аналитическая задача. Среди приоритетных загрязнителей природных вод являются ионы тяжелых металлов (ТМ), обладающих даже в небольших концентрациях высокой канцерогенностью и мутагенностью. Определение ТМ на уровне долей ПДК без предварительного их концентрирования возможно при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой или атомно-абсорбционной спектрометрии (высокоселективный арбитражный метод). Однако приборы этих методов дороги в обслуживании, малодоступны и не позволяют осуществлять внелaborаторный экспресс-анализ.

В качестве сорбентов для создания тест-средств при определении ТМ используют различные виды материалов: целлюлозные бумаги, пенополиуретаны, иониты, полистирол, неорганические сорбенты (оксиды и соли металлов), нетканые материалы, ксерогели, силикагели и др. Наиболее распространенными являются целлюлозные индикаторные бумаги, которые, как правило, не решают проблему концентрирования ТМ и основаны на их поверхностной хемосорбции различными импрегнированными реагентами.

Для увеличения степени извлечения ТМ из водных сред предложено, с одной стороны, применение в качестве твердых носителей сорбентов на основе порошков силикагеля различного размера (силикагель кусковой, диаметр < 0,4 мм; колоночный КСК, фракция 0,100–0,160 см), являющихся оптически прозрачными и химически инертными материалами. С другой – проведение реакций комплексообразования ТМ с органическими реагентами на поверхности сорбентов, модифицированных поверхностно-активными веществами (ПАВ). Последние обеспечивают эффект дополнительного псевдофазного концентрирования аналитических форм – комплексов ТМ с органическими реагентами, что приводит к понижению пределов обнаружения металлов и улучшению контрастности реакций, имеющей принципиальное значение для визуальной фиксации окраски (полуколичественное определение) или инструментальной обработки окрашенных зон тест-средств.

Получены тест-средства в виде индикаторных трубок на основе вышеуказанных твердых носителей и групповых неселективных и селективных органических реагентов, модифицированных различными типами ПАВ (катионным – цетилпиридиний хлорид; анионным – додецилсульфат натрия и неионным – оксиэтилированный алкилфенол ОП-10). После предварительной сорбции ТМ индикаторный порошок обрабатывали соответствующим раствором органического реагента, солюбилизированного в водный или водно-спиртовой раствор ПАВ. Для тест-определения ТМ построены шкалы для визуально-колориметрического и цветометрического определения суммарного и отдельного содержания ТМ. Цветометрическую обработку полученных тест-средств осуществляли с применением цифровых технологий и разработанной нами авторской онлайн-программы по определению интенсивностей RGB-каналов. Предложенные тест-средства позволяют определять ряд ТМ на уровне долей ПДК, так, например, нижняя граница определяемых концентраций для цинка составила $5 \cdot 10^{-7}$ М.

Отделение меди и молибдена от рения оксидом алюминия в водных растворах

Мельчакова О.В.¹, Коробицына А.Д.², Шуняев К.Ю.¹

¹ИМЕТ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101;

²Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
Evdokimova.olgav@gmail.com

Одна из проблем при определении низких содержаний рения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в технологических растворах – влияние сопутствующих ему макрокомпонентов, в том числе меди и молибдена.

Цель данной работы – исследование сорбции меди, молибдена и рения на оксиде алюминия (III) для нахождения условий оптимального отделения макросодержаний меди и молибдена от рения для дальнейшего ИСП-АЭС определения рения в растворах.

В данной работе использовался предварительно прокаленный алюминий оксид модификации χ -Al₂O₃ (фазовый анализ выполнен с помощью дифрактометра Shimadzu XRD – 7000), с удельной поверхностью – 152 м²/г, со средним диаметром пор – 8 нм (определено с использованием Nova 1200e, Quantochrome). Сорбцию металлов проводили в статическом режиме при обработке растворов ультразвуковым излучением, содержание металлов определяли с использованием атомно-эмиссионного с ИСП спектрометра Optima 2100 DV. Количество сорбированных ионов рассчитывали по разнице концентраций до и после сорбции.

Были рассчитаны коэффициенты распределения для меди, молибдена и рения между сорбентом и раствором при различных значениях pH раствора, а также коэффициенты разделения меди/рения и молибдена/рения. Найдены оптимальные диапазоны значений pH растворов для максимального разделения меди, молибдена и рения в азотнокислых растворах (pH = 3.5–5.5 для Cu, pH = 1–2 для Mo), сернокислых растворах (pH = 3–5 для Cu, pH = 2–2.5 для Mo) и в среде ацетатного буферного раствора (pH = 6 для Cu, pH = 4–5 для Mo). Было исследовано влияния массы сорбента на сорбцию макроколичеств молибдена и меди. Полученные изотермы сорбции и кинетические зависимости были обработаны теоретическими уравнениями для исследования процесса сорбции.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0087.

Сорбционные свойства механоактивированного рутила по отношению к галлию и германию

Мельчакова О.В.¹, Печищева Н.В.¹, Коробицына А.Д.², Шуняев К.Ю.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН, 620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

²Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
pechischeva@gmail.com

В последние десятилетия такие редкие элементы, как галлий и германий, широко востребованы в современных отраслях промышленности. Основным германийсодержащим сырьем являются отходы переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных руд, зола и т.п., а производство галлия неразрывно связано с добычей и переработкой руд алюминия. Основную проблему при сорбционном извлечении германия и галлия составляет их низкая концентрация в исходном сырье и мешающее влияние сопутствующих макрокомпонентов.

Одним из популярных сорбционных материалов, отличающихся доступностью, экологической безопасностью, механической прочностью и химической стойкостью в растворах кислот и щелочей, является диоксид титана. На количество и активность кислородно-водородных адсорбционных центров на поверхности TiO_2 существенно влияет метод и условия синтеза оксида титана, которые, в том числе, обуславливают структуру и размер получающихся частиц сорбента. Чаще всего в качестве сорбента используют анатаз либо аморфный оксид титана благодаря развитой удельной поверхности (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$). На наноанатазе установлена высокая (более 96%) степень сорбции германия и галлия из водного раствора. Цель данной работы – охарактеризовать сорбционные свойства механоактивированного рутила по отношению к галлию и германию.

Было установлено, что механоактивационное воздействие в сочетании с ультразвуковой обработкой значительно улучшают сорбционные свойства рутила по отношению к германию и галлию – степень сорбции германия повышается вплоть до 97%, галлия – до 99%. Оптимальное значение pH для сорбции галлия на механоактивированном рутиле – 3–4, для сорбции галлия – от 4 до 10. Показано, что уравнение Ленгмюра удовлетворительно описывает сорбцию германия и галлия, определены значения максимальной сорбционной емкости механоактивированного в течение 150 мин рутила: для германия – 33.35 мг/г, для галлия – 22.07 мг/г, что превышает соответствующие значения для наноразмерного анатаза (соответственно 19.68 и 8.28 мг/г). Установлено, что значительные количества свинца, цинка и алюминия в растворе (200-кр. массовые избытки) практически не оказывают влияния на сорбцию галлия, а свинца и цинка – на сорбцию германия. Это дает основания считать механоактивированный оксид титана перспективным сорбентом для галлия и германия из технологических растворов, содержащих упомянутые компоненты.

Работа выполнена в рамках проекта Программы УрО РАН «Новые материалы и технологии» № 18-10-3-28.

Механизм сорбционного извлечения меди и никеля клеточными стенками корней растений

Мейчик Н.Р.

Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова; г. Москва

meychik@mail.ru

В работе разработана методология исследования клеточной стенки корней растений без использования методов физической и химической деструкции. Применение этой методологии позволило определить комплекс физико-химических параметров, которые характеризуют клеточные стенки высших растений как трехмерный слабосшитый природный ионообменник, обладающий в основном катионообменными свойствами. Установлено, что качественный состав ионогенных групп в клеточных стенках всех исследованных нами растений одинаков и представлен четырьмя типами групп: карбоксильными группами полигалактуроновой (ПГК) и гидроксикоричных кислот (ГКК), фенольными ОН-группами и аминогруппами. Но количество ионогенных групп каждого типа у разных видов растений, в разных тканях, при изменении условий минерального питания различно. Впервые установлено, что клеточные стенки содержат два типа карбоксильных групп, которые отличаются по значениям pK_a . Существование карбоксильной группы ПГК в составе пектинов КС известно было давно. Исследователи полагают, что сорбционные свойства клеточных стенок обусловлены наличием именно этой группы. Чтобы определить, принимают ли участие в связывании ионов меди и никеля выявленные нами карбоксильные группы ГКК, проведен сравнительный анализ сорбционных свойств клеточных стенок бобовых и злаковых растений, которые характеризуются разными количествами карбоксильных групп ПГК и ГКК в трехмерной структуре полимерного матрикса. Методом потенциометрического титрования определено, что бобовые растения имеют в 2–3 раза больше карбоксильных групп ПГК ($S_{ПГК}$), чем злаковые, а злаковые имеют в 22,5 раза больше карбоксильных групп ГКК ($S_{ГКК}$), по сравнению с бобовыми растениями. Оценку сорбционной способности проводили при pH 3.5; 5 (ацетатный буфер) и 6.5 (аммиачный буфер), используя хлоридные соли Ni^{2+} или Cu^{2+} при их концентрации в растворе 1 мМ.

Для всех растений сорбционная способность клеточных стенок в отношении Ni^{2+} (S_{Ni}) или Cu^{2+} (S_{Cu}) увеличивалась с pH, но величина S_{Cu} была значительно больше, чем S_{Ni} . Также, как и при сорбции Ni^{2+} и Cu^{2+} синтетическими карбоксильными катионитами, клеточные стенки растений (природные карбоксильные катиониты) связывают ионы металлов по ионообменному механизму, по реакции: $2RCOO^- + Me^{2+} \rightarrow (RCOO^-)_2Me$. Поэтому, сопоставляя количество карбоксильных групп в трехмерном матриксе клеточных стенок с количеством связанного металла, можно судить о включении в связывание металла той или иной группы. У растений с высоким содержанием пектинов (бобовые растения) за связывание Ni^{2+} были ответственны только карбоксильные группы ПГК во всем исследуемом интервале pH, так как значение S_{Ni} было меньше или равно удвоенному количеству карбоксильных групп ПГК. У злаков при $pH \geq 5$ в связывание Ni^{2+} , помимо карбоксильных групп ПГК, включались также карбоксильные группы ГКК в составе полимерного матрикса, так как отношение $S_{Ni}:2S_{ПГК}$ было много больше 1. У всех исследованных растений в связывании Cu^{2+} принимали участие оба типа карбоксильных групп. Однако у злаковых растений карбоксильные группы ГКК клеточной стенки включались в сорбционный процесс при $pH \geq 5$, а у бобовых – при pH 6.5.

Таким образом, результаты исследования четко показывают, что в растительной клеточной стенке существует не одна, а две карбоксильные группы, способные связывать ионы меди и никеля в водном растворе.

Иммобилизация тритерпенового гликозида на активированном угле

Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

natashamir@yandex.ru

Получение самоорганизующихся структурированных на микро- и наноуровнях систем с уникальными свойствами является новым направлением в создании комбинированных материалов. Объектом исследования являлся образец гликозида – тритерпенового сапонины *Quillaja* производства Бельгия с содержанием основного вещества 98–99%. В качестве сорбента выступал уголь активированный марки ОУ-А.

Известная гидрофобная структура углеродного сорбента, а также поверхностная активность терпеновых гликозидов определяют особенности сорбции сапонины на углеродном материале.

Установлено, что единица площади поверхности углеродного сорбента, экранируемая одной молекулой гликозида, колеблется от величин, соответствующих параллельной плоскостной ориентации главной оси молекулы до величины, соответствующей нормальному расположению гидрофильных фрагментов молекулы сорбата на поверхности углеродного материала. Вероятно, последовательная смена ориентации молекулы определяет заполнение первого сорбционного слоя. В основе механизма взаимодействия молекул сапонины с углеродным сорбентом лежат дальнедействующие гидрофобные силы, возникающие, в том числе, и между мицеллообразующими молекулами вещества в растворе. Проявление гидрофобного взаимодействия между молекулами ПАВ и поверхностью сорбента приводит к образованию ассоциатов и на поверхности сорбента.

При одинаковой степени сближения молекул в мицеллах, находящихся в растворе и в поверхностных ассоциатах, площадь, экранированная трехмерным ассоциатом на поверхности адсорбента $\omega_{\text{асс}}$, и площадь экваториального сечения мицеллы $\omega_{\text{миц}}$ в растворе равны. Установив из изотермы сорбции величину предельной адсорбции Q_{∞} , можно вычислить поверхность адсорбента ω'_m (в нм^2), экранируемую одной молекулой ПАВ, которая входит в состав ассоциата. Значение ω'_m составило **0,98 нм^2 (9,8 Å)**.

Длина молекулы агликона (квиллайевой кислоты), рассчитанная программой Cambridge Soft Chem Office Ultra 2010 v12.0 3D моделирования химических формул равна 9,8 Å (0,98±0,02 нм). Таким образом, полученные результаты позволяют предположить ориентацию агликона параллельно плоскости сорбента и закрепление сапонины на поверхности угля активированного посредством гидрофобных (дисперсионных) взаимодействий.

Термодинамические параметры сорбции тритерпенового сапони́на на углеродном материале

Мироненко Н.В., Коцарева Т.С., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

natashamir@yandex.ru

Центральной задачей физической химии гетерогенных процессов является установление характера взаимодействия растворенного вещества и сорбента, влияния природы сорбционного материала на механизм формирования комплексов, их устойчивость и свойства.

Для расчета термодинамических параметров сорбции сапони́на проведено исследование равновесия в системе водный раствор сапони́на – активированный уголь марки ОУ-А при температурах 298 и 313 К.

Тепловой эффект сорбции сапони́на рассчитывали, проводя линеаризацию начальных линейных участков изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра. Полученные значения коэффициента сорбционного равновесия (K_L) позволили рассчитать кажущуюся энтальпию сорбции сапони́на (ΔH^*) активированным углем по уравнению Вант-Гоффа. Кажущуюся энергию сорбции (ΔG^*) сапони́на рассчитывали по уравнению:

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln K$$

Величину энтропийного вклада (ΔS^*) сорбции рассчитывали по уравнению:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T}$$

Полученные равновесные характеристики сорбции сапони́на на активированном угле представлены в таблице.

Таблица – Равновесные характеристики сорбции в системе «водный раствор сапони́на – активированный уголь»

ΔG^* , кДж/моль	ΔH^* , кДж/моль	ΔS^* , Дж/моль·К	$T \cdot \Delta S^*$, кДж/моль
-11,6	-93,8	-275,8	-82,2

Энергия сорбции сапони́на активированным углем отрицательна, что свидетельствует о выигрыше в энергии при взаимодействиях, протекающих в системе раствор сорбтива – сорбент.

Рассчитанное значение величины ΔG^* подтверждает физический характер адсорбции ($-\Delta G = 4 \div 20$ кДж/моль), когда слабо адсорбирующиеся молекулы воды вытесняются из адсорбционного слоя сильно адсорбирующимися молекулами ПАВ, а неполярные части молекул сапони́на взаимодействуют с поверхностью угля.

Сравнительная характеристика сульфозетилированных аминополимеров в процессах разделения и концентрирования ионов переходных и благородных металлов

Неудачина Л.К.¹, Петрова Ю.С.¹, Алифханова Л.М.¹, Капитанова Е.И.¹, Пестов А.В.^{1,2}

¹*Уральский федеральный университет имени первого Президента РФ Б.Н. Ельцина*

²*Институт органического синтеза УрО РАН имени академика И.Я. Постовского*

Ludmila.Neudachina@urfu.ru

Сорбция ионов металлов является одним из наиболее селективных, экспрессных и безопасных с экологической точки зрения методов их разделения и концентрирования. Среди применяемых для этой цели материалов сульфозетилированные аминополимеры занимают особое место, поскольку их функциональные группы способны как к ионообменному взаимодействию с катионами или анионами сложных по составу растворов, так и к комплексообразованию с замыканием хелатного цикла с участием фрагментов таурина, встроенных в матрицу.

В данной работе для разделения и концентрирования ионов как переходных, так и благородных металлов (Ag, Pt, Pd, Au) использованы сульфозетилированные сорбенты на матрице хитозана и полиаминостирола. Синтез сорбентов со строго определенной степенью замещения аминогрупп матрицы на функциональные группы осуществлен в Институте органического синтеза УрО РАН с использованием современных технологий, например, синтеза в геле. Проведено систематическое изучение сорбции более 15 ионов металлов в статических условиях. Выделены оптимальные интервалы кислотности сорбции, а также найдены наиболее эффективные буферные системы для извлечения ионов металлов из растворов сложного состава. Рассчитаны коэффициенты селективности как для некоторых пар ионов, так и коэффициенты селективности при конкурентной сорбции из многокомпонентных растворов. На основании экспериментальных изотерм сорбции определена статическая обменная емкость сорбентов. Выделены низкоемкостные сорбенты, пригодные для выделения микрокомпонентов и сброса основы сложных проб. Ряд сорбентов обладает достаточной емкостью для накопления больших количеств целевых ионов, например, платиновых металлов, или ионов меди(II) из технологических растворов. На основании изучения кинетики сорбции установлено, что в большинстве случаев процесс сорбции лимитируется стадией химического взаимодействия.

Изучаемые сорбенты опробованы при сорбции в динамических условиях. Проведена обработка динамических выходных кривых подходящими математическими моделями. Рассчитана динамическая обменная емкость сорбентов по изученным ионам. Рассчитаны значения констант скоростей сорбции ионов металлов, на основании этого возможен выбор условий динамического эксперимента: высота колонок, время разделения. Установлены условия полного элюирования ионов благородных металлов.

Установленные условия количественного разделения близких по свойствам ионов позволили предложить схемы анализа реальных объектов.

Выполнено определение содержания хлоридных комплексов палладия (II) в присутствии хлоридных комплексов платины (IV) и ионов переходных металлов на N-2-сульфозетилхитозане со степенью замещения атомов водорода аминогрупп 1.0. Выявлена возможность определения содержания хлоридных комплексов золота (III) в присутствии серебра (I) на N-2-сульфозетилхитозане со степенью замещения атомов водорода аминогрупп 1.0 при анализе стандартного образца MST SG130i («МинСтандарт»).

Молекулярный импринтинг красителей и кверцетина на поверхности кремнезема

Петрова Ю.Ю.¹, Булатова Е.В.¹, Круглик И.А.¹, Беклемишев М.К.²

¹*Сургутский государственный университет, Сургут, уур.71@mail.ru*

²*Московский государственный университет, Москва, mkb@analyt.chem.msu.ru*

Поверхностный молекулярный импринтинг – технология получения пленок с отпечатками молекул на поверхности носителей. Она имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным молекулярным импринтингом в объеме: увеличение доступности молекулярных отпечатков для целевых молекул и сорбционной емкости, а также удешевление материала сорбента. В данной работе был предложен органоминеральный монолитный полимер для получения молекулярно-импринтированных пленок на поверхности микрочастиц кремнезема. Монолитный полимер получали путем тиоловой реакции между глутатионом и 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом, иницируемой азобисизобутиронитрилом при нагревании, в присутствии метиленового синего или кверцетина в качестве темплата.

Образец с молекулярными отпечатками метиленового синего многократно отмывали этанолом и смесью метанол:уксусная кислота. Максимальная степень отмывки составила 27%. Было изучено повторное связывание метиленового синего: максимальный импринтинг фактор составил 4.2, а сорбционная емкость – 23 мкмоль/г. При этом было показано, что после повторной отмывки образцов этанолом и смесью метанол:муравьиная кислота (1:9) эти показатели были значительно меньше и составили 1.4 и 15 соответственно. Кинетика связывания метиленового синего в молекулярно-импринтированные и неимпринтированные пленки подчиняется модели псевдо-первого порядка. Однако, степень извлечения при повторном связывании темплата молекулярно-импринтированными образцами в 1.5 раза выше, чем неимпринтированными и составляет 42%.

Эффективность поверхностного импринтинга сравнили с импринтингом в объеме. Для этого в аналогичных условиях синтезировали монолитный полимер в отсутствие микрочастиц кремнезема. После высушивания его механически измельчали, затем отмывали этанолом и смесью метанол:уксусная кислота (9:1). Степень отмывки метиленового синего не превысила 15%. Максимальный импринтинг фактор – 2.5, а максимальная сорбционная емкость молекулярно-импринтированного полимера составила 22 мкмоль/г. Кинетика связывания метиленового синего отличается и в случае монолитного полимера, полученного в объеме, подчиняется модели псевдо-второго порядка.

Образцы кремнезема с отпечатками кверцетина отмывали либо смесью метанол:уксусная кислота (9:1), либо разбавленным водным раствором гидроксида натрия. При изучении повторного связывания кверцетина из водно-спиртовых смесей было показано, что эффективность повторного связывания темплата возрастает с увеличением содержания воды в смеси, но при этом максимальный импринтинг фактор не превышал 1.4, а максимальная сорбционная емкость – 9 мкмоль/г. Было показано, что кинетическая модель сорбции кверцетина определяется составом раствора для отмывки темплата. Так, повторное связывание кверцетина из водных растворов на образцах, отмываемых смесью метанол : уксусная кислота, описывается моделью псевдо-первого порядка, в то время как сорбция на образцах, отмываемых гидроксидом натрия, подчиняется кинетике псевдо-второго порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00110 мол_а и постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

Сорбционное концентрирование и тест-определение никеля в воде

Рашидова Р.А., Мирзаева Х.А.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала

analit-farm@yandex.ru

Системы с использованием твердых фаз, сочетающих одновременное концентрирование, отделение и определение искомого компонента в последнее время интенсивно развиваются. В качестве твердых фаз успешно применяются модифицированные хелатообразующими аналитическими реагентами сорбенты на основе целлюлозы, кремнеземов, синтетических и натуральных тканей и пенополиуретанов [1–4].

Актуальным остается поиск новых сорбентов и новых подходов к определению веществ после их сорбционного выделения, в том числе непосредственно в фазе сорбента и разработка экспрессных и простых методов определения.

Цель нашей работы состояла в изучении условий получения модифицированных сорбентов (лен, вискоза, хлопок и пенополиуретана) путем иммобилизации их диметилглиоксимом (ДМГ) и выявлении возможности применения новых сорбентов для концентрирования и определения никеля визуальным тест-методом.

При выборе сорбентов учитывалась их высокая сорбционная способность, химическая и гидролитическая устойчивость, доступность и отсутствие собственной окраски, которое делает привлекательным использование их в визуальных тест-методах.

Установлено, что более эффективными носителями являются ППУ и вискоза, т.к. полученные на их основе модифицированные сорбенты отличаются стабильностью во времени и высокой сорбционной емкостью по отношению к никелю.

Определены условия модификации ДМГ выбранных сорбентов и извлечения никеля из растворов. Установлено, что иммобилизацию ДМГ на твердых матрицах возможно проводить в области рН 7–13. Сорбционное равновесие достигается при контакте фаз в течение 60 мин, полученные модифицированные сорбенты устойчивы во времени.

На основе данных сорбентов получены тест-шкалы для определения никеля в интервале определяемых концентраций ППУ-ДМГ 0,2–3,2 мг/л и вискоза-ДМГ 0,2–4,0 мг/л. Качественно присутствие никеля определяли по появлению розовой окраски, а количественно, сопоставляя окраску исследуемого с тест-шкалой.

С использованием модифицированных тканевых матриц и ППУ разработаны тест-методики определения никеля. Методики отработаны на стандартных растворах и апробированы при анализе реальных объектов – водопроводной воде и воде Каспийского моря.

Библиографические ссылки

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал. УРСС 2002. 304 с.

2. Мирзаева Х.А., Бюрниева У.Г. Тест-метод определения молибдена (VI) в объектах окружающей среды // Вест. Дагестанского гос. ун-та. 2015. Т.30. Вып. 1. С. 87–92.

3. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе; сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. 2002. Т.71. №2. С.180–197.

4. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Последовательное определение никеля (II) и циркония (IV) диметилглиоксимом и арсеназо III после сорбции на одном диске носителя // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. №11. С. 1137–1140.

Особенности применения предварительного концентрирования при рентгенофлуоресцентном анализе

Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, xray@crust.irk.ru

Различные варианты рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) пользуются в последние годы в различных областях применения всё возрастающей популярностью из-за его неразрушающей природы, сравнительно низкой стоимости и простоты в эксплуатации. Для последних десятилетий характерно бурное развитие аппаратной базы рентгенофлуоресцентного анализа [1–5]. В докладе отмечены достижения в развитии детекторов с термоэлектрическим охлаждением, капиллярной оптики, микро-РФА, РФА с полным внешним отражением и портативных энергодисперсионных спектрометров. Тем не менее, при проведении ряда аналитических исследований достигнутые метрологические характеристики РФА оказываются недостаточными. Это приводит к необходимости применения предварительного концентрирования проб. Цель нашего доклада – обсудить основные особенности и возможности применения вариантов предварительного концентрирования при РФА жидких и твёрдых образцов. Основное внимание уделено работам, опубликованным с 2000 г. по настоящее время. Информацию о применении рассматриваемого приёма при РФА в работах предыдущего периода можно найти в обзорах [6, 7]. Учитывая большое число публикаций по этой проблеме, рассмотрены только методики, опубликованные на русском и английском языке. Отмечено, что концентрирование не только улучшает предел обнаружения, но облегчает калибровку, улучшает представительность и в ряде случаев снижает матричные эффекты. Однако, предварительное концентрирование усложняет процедуру анализа, увеличивает общее время, необходимое для анализа, и может привести к потере отдельных микроэлементов или привнесению загрязнений.

В докладе представлены оценки доли отдельных вариантов концентрирования при РФА в публикациях последних лет: физических (сушка замораживанием, выпаривание) и химических (соосаждение, электроосаждение, жидкостно-жидкостная экстракция, твердофазная экстракция). В заключительном разделе доклада обсуждены тенденции и перспективы развития рассматриваемого этапа РФА.

Библиографические ссылки

1. А.Г. Ревенко Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1991-2010 годах // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66(11). С. 1174–1187.
2. A.G. Revenko X-Ray fluorescence analysis of biological samples // Proc. of Vth Intern. Conf. on Contemporary Physics, ICCP-V Analysis, Ulaanbaatar: University Press, 2013. С. 175–197.
3. G.L. Bosco Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers // Trends in Anal. Chem. 2013. Vol. 45, P. 121–134.
4. G.V. Pashkova, A.G. Revenko A review of application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to water analysis // Appl. Spectr. Rev. 2015. V. 50(6). P. 443–473.
5. M. West, A.T. Ellis, Ch. Strelis, Ch. Vanhoof, P. Wobrauschek 2017 atomic spectrometry update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications // J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32. 1629–1649.
6. R. Van Grieken Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques // Anal. Chim. Acta. 1982. V. 143. P. 3–34.
7. E. Marguá, R. Van Grieken, C. Fontàs, M. Hidalgo, I. Queralt Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques // Appl. Spectrosc. Rev. 2010. V. 45. P.179–205.

Сорбция некоторых флавоноидов на модифицированных наночастицах магнетита с последующим разделением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Решетникова И.С., Касимцева К.С., Евсеева А.И., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Irkasar@ya.ru

Флавоноиды (ФЛ) представляют собой группу полифенольных соединений, которые широко используются в фармацевтической промышленности и присутствуют во многих растениях, фруктах и овощах. В основе их химической структуры лежит углеродный скелет С₆-С₃-С₆, с сопряженными или несопряженными между собой углеродными атомами, в зависимости от степени окисления кольца. ФЛ имеют важное значение для выживания и адаптации растений, особенно в период роста. По этой причине контроль изменений их нанogramмовых количеств в растениях в период роста является важной задачей и часто невозможен без концентрирования.

На сегодняшний день перспективным методом сорбции и концентрирования является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) с использованием магнитных наночастиц (МНЧ) в качестве сорбента. Наличие суперпарамагнитных свойств сильно упрощает и ускоряет отделение МНЧ с сорбированным анализом от жидкой матрицы с помощью внешнего магнитного поля. Не обладая высоким поверхностным зарядом, МНЧ легко агрегируют, поэтому их модифицируют, увеличивая заряд, изменяя химический состав поверхности, а, следовательно, уменьшая агрегацию в растворе и направленно улучшая сорбционные характеристики по отношению к анализам.

Цель настоящей работы состояла в сравнении характеристик сорбции кверцетина (КВ), рутина (РУ), морина (МО), мирицетина (Мир) и нарингенина (Нар) методом МТФЭ на МНЧ магнетита, модифицированных полиэтиленмином (ПЭИ), относящимся к группе катионных полиэлектролитов, и последующем разделении их в экстрактах растений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Сорбцию ФЛ на модифицированных МНЧ проводили в статических условиях в течение 15 минут, рассчитывая степень извлечения по остаточной концентрации флавоноида спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Shimadzu UV-1800). Разделение проводили на ВЭЖХ Стайер, фирмы Аквилон на колонках с С₁₈.

При сорбции ФЛ изучали влияние следующих параметров: рН среды в интервале 3–11, концентрации ФЛ в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ М, концентрации МНЧ@ПЭИ в интервале 0.02–0.12 г/мл, температуры, времени сорбции и обработки раствора УЗ и выбор элюента для десорбции. Эффективность сорбции сравнивали по степени извлечения ФЛ, которая менялась в интервале 60–98%. Сорбцию изучали в пробирках на 5 мл, в которые добавляли расчетное количество МНЧ@ПЭИ, расчетный объем спиртового раствора ФЛ и устанавливали требуемое рН добавлением до 4 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора. Установлено, что степень сорбции уменьшается в ряду РУ<НАР<МИ<МО<КВ. Во всех случаях в качестве оптимальных условий было выбрано: рН 8–10, перемешивание на шейкере в течение 15 минут при 30°С с концентрацией сорбента 0.02 г/мл. Обработка УЗ, по сравнению с перемешиванием на шейкере, обеспечивает меньшую. Все экспериментальные данные табулированы, закономерности отражены графически. Полученные данные использованы для определения указанных флавоноидов в фармацевтических препаратах и биообъектах методом ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).

Мезоструктурированные материалы типа MCM-41 и SBA-15 для сорбционного извлечения и разделения биологически активных веществ

Синяева Л.А.¹, Карпов С.И.¹, Беланова Н.А.¹, Селеменев В.Ф.¹, Roessner F.²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

²Industrial Chemistry 2, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Стратегия определения биологически активных веществ (БАВ) в реальных объектах зависит от объекта, цели, природы и структуры исследуемого соединения. Сорбционное концентрирование может служить альтернативой жидкостной экстракции. При применении сорбционного концентрирования появляется возможность варьирования селективности мезопористых материалов за счет изменения природы и силы взаимодействия сорбата, как с сорбентом, так и с элюентом. Комплексный подход к определению БАВ в многокомпонентных смесях с близким строением, и, следовательно, сорбционными свойствами, предполагает выбор эффективного сорбента при варьировании структуры материала, наличия функциональных группировок, способов их закрепления.

При определении БАВ наиболее часто применяемыми являются кремнийсодержащие сорбенты. Возможность варьировать сродство к аналиту при учете доступности активных центров, развитости поверхности (удельной площади поверхности) делает перспективным использование структурированных материалов типа MCM-41 с регулируемым размером пор для анализа биологически активных веществ.

Целью работы является оценка и сопоставление эффективности процесса динамического концентрирования БАВ (полифенолов, фосфолипидов, компонентов жирорастворимых витаминов) на кремнийсодержащих материалах.

В работе показана перспективность использования синтетических и модифицированных наноструктурированных мезопористых сорбентов для сорбционного концентрирования, определения и хроматографического разделения биологически активных веществ. Отмечена необходимость учета влияния строения и структуры наноконструктивов на их сорбционную способность. Показано, что структурированность мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15, высокая скорость доставки и отвода биологически активных веществ (сорбции-десорбции) при контакте с материалом позволяет увеличить эффективность хроматографических колонок. Разработаны способы концентрирования и разделения α -токоферола и фосфотидилхолина на кремнийсодержащих материалах типа MCM-41 и SBA-15. Сокращение количества стадий аналитического процесса при выделении, концентрировании и определении БАВ реализуется за счет увеличения степени извлечения целевого компонента упорядоченными композитами на основе MCM-41. Увеличение эффективности сорбционного концентрирования на наноструктурированных сорбентах достигается за счет большей полноты использования сорбционной емкости при снижении потерь аналита в динамических условиях.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проект № 1.4539.2017/8.9.

Влияние сорбции хелатов и мицелл ПАВ на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции

Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г.

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

Один из факторов, способных уменьшить гидратацию лантанидов, потери энергии возбуждения за счет безызлучательной дезактивации и увеличить интенсивность собственной или сенсibilизированной флуоресценции, основан на сорбции хелатов лантанидов из водных и водно-мицеллярных растворов ПАВ на твердых подложках. Для этой цели нами апробированы *силикагели* Silasorb 600, Silasorb C18 и Silasorb C8. Первый сорбент представляет собой мелкодисперсный SiO₂ без привитых групп, два последних содержат привитые гидрофобные алкильные радикалы (Silasorb C18, Silasorb C8). Максимальная флуоресценция хелата Eu³⁺ с доксициклином (ДЦ) в присутствии мицелл Тритон X-100 наблюдается на Silasorb 600, который обеспечивает прочную сорбцию комплекса. Полученные на сорбенте комплексы европия с антибиотиком флуоресцируют ($\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм) при той же длине волны, что и в растворах ($\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм), соответствующей сверхчувствительному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Процесс сорбции из водных и мицеллярных растворов бинарного комплекса способствует увеличению времени затухания флуоресценции, причем сорбция из мицеллярного раствора ТХ-100 сопровождается более эффективным переносом энергии (таблица). Имобилизация хелата на сорбенте из водных или мицеллярных растворов сопровождается увеличением скорости излучательного процесса A_r в 2 раза. Скорость безызлучательного процесса уменьшается в 3.6 и 5 раз. Причина эффектов заключается в повышении «жесткости» флуоресцирующих центров на сорбенте, которому способствует сольubilизация в гемимицеллы, образующиеся на поверхности сорбента. Важную роль в увеличении интенсивности флуоресценции играет эффект концентрирования компонентов реакции в результате сорбции аналита из раствора.

Таблица – Характеристика люминесценции Eu³⁺-ДЦ в водных, мицеллярных растворах и на сорбенте Silasorb 600

Хелат	τ , мкс	A_r , мс ⁻¹	A_{nr} , мс ⁻¹	$1/\tau$, мс ⁻¹
Растворы				
Eu ³⁺ -ДЦ	35	0,2	28,0	28,2
Eu ³⁺ -ДЦ-ТХ-100	38	0,2	26,0	26,2
Сорбент				
Eu ³⁺ -ДЦ	108	0,4	8,9	9,3
Eu ³⁺ -ДЦ-ТХ-100	182	0,4	5,1	5,5

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).

Применение магнитного сверхсшитого полистирола для концентрирования органических соединений

*Толмачева В.В., Ярыкин Д.И., Сердюк О.Н., Кочук Е.В., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
dmitrienko@analyt.chem.msu.ru*

Магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), интерес к которой значительно возрос в последние годы, представляет собой новый вариант ТФЭ, основанный на использовании магнитных сорбентов, которые могут быть легко отделены от матрицы образца с помощью внешнего магнитного поля. МТФЭ обладает рядом достоинств, из которых можно выделить значительное упрощение пробоподготовки за счет применения магнитной сепарации, широкую возможность изменения сорбционных свойств магнитных наночастиц оксидов железа путем модифицирования их поверхности, а также относительную простоту и дешевизну получения магнитных сорбентов.

Среди полимерных магнитных сорбентов большой интерес представляют магнитные сверхсшитые полистиролы (ССПС), так как они сочетают уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью отделять сорбент при помощи магнитного поля. В рамках настоящей работы предложен новый способ получения магнитных ССПС, основанный на сорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на ССПС [1].

Исследованы структурные, магнитные и сорбционные свойства магнитного ССПС. Выявлены и обсуждены особенности сорбционного поведения тетрациклинов, сульфаниламидов и катехоламинов на наночастицах Fe_3O_4 и магнитном сорбенте. Оценено влияние количества наночастиц Fe_3O_4 в матрице ССПС, pH и объема анализируемого раствора, концентрации и строения сорбатов на сорбцию. Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств сверхсшитого полистирола и магнитного сверхсшитого полистирола по отношению к тетрациклинам, сульфаниламидам и катехоламинам. Показано, что магнитный сорбент на основе ССПС сохраняет сорбционные свойства по отношению к анализатам и легко отделяется от раствора путем наложения магнитного поля.

Разработаны процедуры сорбционного концентрирования тетрациклинов, сульфаниламидов и катехоламинов методом МТФЭ на магнитном ССПС. Разработаны и апробированы способы определения этих соединений в водах, молоке и моче методом обращенно-фазовой высокоэффективной хроматографии с амперометрическим детектированием после сорбционного концентрирования на магнитном ССПС. Предложены способы оценки суммарного содержания сульфаниламидов в молоке, основанные на их сорбционном выделении и концентрировании из цельного молока с помощью сверхсшитого полистирола и магнитного сверхсшитого полистирола и последующем спектрофотометрическом определении в ацетонитрильном элюате по реакции с *n*-диметиламинокоричным альдегидом. Методика применена для определения суммарного содержания сульфаниламидов в молоке на уровне максимально допустимых содержаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 14-23-0012.

Библиографические ссылки

1. Толмачева В.В., Аняри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe_3O_4 и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // Журн. аналит. хим. – 2015. – Т. 70. – № 11. – С. 1149–1157.

Влияние разрушения структуры бентонита, используемого в составе барьерного материала, на сорбцию цезия

Тюпина Е.А.^{1,2}, Закусин С.В.^{3,4}, Крупская В.В.^{3,4}

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
tk1972@mail.ru*

²*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва*

³*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, Москва*

⁴*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
геологический факультет, Москва*

В настоящее время, особенно в зарубежных странах, бентонитовые (монтмориллонитовые) глины широко используются в инженерных изоляционных барьерах при захоронении РАО. Однако в ходе эксплуатации захоронения бентонитовые глины могут разрушаться, испытывая термохимическое воздействие при разгерметизации контейнеров с РАО, что может привести к изменению их структуры, свойств [1] и сорбционной способности по отношению к радионуклидам.

В данной работе изучалось влияние разрушения структуры бентонита на сорбцию цезия в ходе термокислотного воздействия на образцы бентонитовых глин месторождений Таганское (Казахстан) и Дашковское (Московская область).

Были проведены исследования основных характеристик природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глин, таких как фракционный и химический составы, поверхностные свойства (площадь поверхности, объем и диаметр пор, микростроение частиц и агрегатов), сорбционные характеристики (емкость катионного обмера и максимальная адсорбция по отношению к Cs и Sr).

Термохимическая обработка проводилась в растворе концентрированной азотной кислоты при температуре 90°C в течение 5 часов в соотношении твердой и жидкой фаз 1:6. Данные жесткие условия обработки бентонита были выбраны после предварительного этапа исследований для моделирования максимального разрушения его структуры, что и было подтверждено с помощью рентгеновской дифракции.

В результате проведенных исследований установлено, что максимальная адсорбция по цезию при воздействии кислоты снижается примерно в 2,5 раза. Бентонит месторождения Таганское обладает меньшей устойчивостью к агрессивному воздействию среды, при этом максимальная адсорбция цезия остается для него выше (35 мгэкв/100г) даже при большей степени разрушения по сравнению с бентонитом месторождения Дашковское (19 мгэкв/100г), что связано с его более высокой емкостной способностью. При этом микроколичества цезия-137 более эффективно сорбируются на бентоните месторождения Дашковское, для которого характерно присутствие тетраэдрического заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270

Библиографические ссылки

1. Krupskaya, V., Zakusin, S., Tyupina, E., Dorzhieva, O., Zhukhlistov, A., Belousov, P., Timofeeva, M., 2017. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions. Minerals 7, 49. doi:10.3390/min7040049.

Сорбционный способ получения нового нанокompозитного материала на основе треугольных нанопластинок серебра и пенополиуретана – твердофазного аналитического реагента для спектроскопии диффузного отражения

*Фурлетов А.А.¹, Аняри В.В.¹, Гаршев А.В.^{1,2}, Волков П.А.³, Дмитриенко С.Г.¹,
Золотов Ю.А.¹*

^{1,2}Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

¹Химический факультет, ²Факультет наук о материалах, Москва

aleksei_furletov@mail.ru

³Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва

В последнее время наночастицы серебра находят все более широкое применение в аналитической химии. Их используют в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии, а также при разработке различных сенсоров, важное место среди которых занимают оптические сенсоры. Оптические свойства наночастиц серебра, в частности, треугольных нанопластинок (ТНП), обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), которое проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц. Особенности оптических свойств ТНП серебра, связанные с их несферичностью, могли бы сыграть важную роль при разработке новых сенсорных материалов для химического анализа.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции ТНП серебра на пенополиуретане (ППУ) как способа получения нового нанокompозитного материала, и возможностей его применения в качестве твердофазного реагента для определения органических соединений методом спектроскопии диффузного отражения.

Показано, что ТНП серебра сорбируются из водного раствора на ППУ, что положено в основу простого способа получения нового нанокompозитного материала. Изучено влияние ионной силы и величины рН на степень извлечения ТНП серебра пенополиуретаном. Установлено, что ТНП серебра на поверхности твердого носителя сохраняют способность к ППР. По мере увеличения концентрации наночастиц максимум полосы в спектрах диффузного отражения смещается в длинноволновую область, а ее амплитуда увеличивается. Показано что сорбция ТНП серебра на ППУ наилучшим образом описывается кинетической моделью псевдопервого порядка при низких и моделью псевдovторого порядка при высоких концентрациях наночастиц в водном растворе. Построена изотерма адсорбции ТНП серебра на ППУ из водного раствора. Установлено, что в интервале концентраций 0–0.16 мМ ТНП в пересчете на атомарное серебро она хорошо описывается моделью адсорбции Ленгмюра. Величина предельной адсорбции составляет (19 ± 2) мкмоль Ag/г, константа сорбционного равновесия и величина свободной энергии Гиббса адсорбции равны $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^5$ л/моль и (-28.6 ± 0.3) кДж/моль соответственно.

Изучены возможности применения полученного нанокompозитного материала в качестве твердофазного аналитического реагента для определения органических пероксидов, тиосоединений, катехоламинов и их метаболитов (гомованилиновой и ванилилминдальной кислот) с использованием спектроскопии диффузного отражения. Наблюдаемые спектральные изменения при контакте нанокompозита с водными растворами соединений перечисленных выше типов могут быть положены в основу способов их определения на уровне $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} моль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

Сорбция азокрасителей полимерами с молекулярными отпечатками

Хальзова С.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж
ahalzov@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется полимерам с молекулярными отпечатками различных веществ, которые используют в качестве селективного покрытия сенсоров. Модифицированные сенсоры находят применение в пищевой промышленности для идентификации пищевых добавок, таких как красители, ароматизаторы, эмульгаторы и т.д. Среди пищевых синтетических красителей встречаются, в основном, моноазокрасители.

Целью работы было изучение сорбции азокрасителей полиимидом с молекулярными отпечатками.

На первом этапе работы получали полимеры с молекулярными отпечатками красителей (ПМО) на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. В качестве молекулы темплата использовали азокрасители: E102 – тартразин, E110 – желтый «солнечный закат», E122 – азорубин, E123 – амарант, E124 – понсо 4R. Аналогично получали полимер сравнения без молекулы-шаблона (ПС).

Изучение сорбции красителей ПМО проводили в статическом режиме, содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически на спектрофотометре «ПЭ-5300В» при характеристической длине волны. Время установления равновесия 15–30 мин. Изотермы сорбции для ПМО красителей на основе полиимида и его полимера сравнения имеют сходный характер. Анализ показал, что для азокрасителей, кроме E124, изотермы соответствуют мономолекулярной адсорбции микропористыми сорбентами и описываются уравнением Лэнгмюра. У красителя понсо 4R E124 сорбция в области низких концентраций ослабляется взаимодействием растворителя с ионной формой красителя, затем происходит резкое увеличение сорбции с увеличением концентрации красителя. Количество поглощенных красителей полимерами с молекулярными отпечатками увеличивается в ряду: E102 < E110 < E122 < E123 < E124.

В первичной структуре полиимида присутствуют активные атомы водорода, функциональные группы: -ОН, -NH, -C=O, поэтому сорбция может осуществляться за счет образования водородных связей между функциональными группами молекулы красителя и поверхностью полимера с образованием гидрато-разделенной пары, что подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Проведенный структурно-групповой анализ показал увеличение интенсивности характеристических полос пропускания для полимеров с молекулами-шаблонами и отсутствие существенных изменений в ИК-спектрах ПМО и их полимеров сравнения, что говорит о слабом донорно-акцепторном взаимодействии.

Таким образом установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками красителей на основе полиимидов селективны по отношению к молекуле темплата, который использовали при синтезе полимера.

Моделирование физико-химических характеристик R- и S-триптофана в приложении к проблеме разделения

Хамитов Э.М., Майстренко В.Н.

Бакирский государственный университет, г. Уфа

khamitovem@gmail.com

Были проведены серии экспериментов по квантово-химическому и молекулярно-динамическому моделированию сорбции триптофана на модифицированном угольно-пастовом электроде (УПЭ). В качестве модификаторов были выбраны меламина, циануровая кислота (лактимная и лактамная формы) и урацил.

Показано, что разделение энантиомеров триптофана, происходит на всех модификаторах, но с различной эффективностью. Индексы атомов для анализа парной радиальной функции распределения $[g(r)]$ приведены на рис. 1. На рис. 2 изображены диаграммы $g(r)$, иллюстрирующие донорно-акцепторные водородные связи между аналитом и модификатором.

Проведена оценка свободной энергии Гиббса всех возможных вариантов взаимодействий между атомами-донорами и атомами-акцепторами в исследуемых системах. Установлено, что наиболее эффективными являются взаимодействия атома гидроксо группы триптофана с атомами азота в кольце молекулы меламина (HD(L)X---N1,2,3), а также атомов кислорода триптофана с атомами водорода меламина (OD(L)---H и OD(L)X---H), причем карбоксильный атом активнее участвует во взаимодействии, чем гидроксильный

Так, по данным анализа симуляций в пакете Gromacs, меламина оказался наиболее избирательным. Средние показания избирательности наблюдаются у циануровой кислоты в енольной форме, молекула урацила – наименьшую избирательность при делении энантиомеров триптофана.

Методами квантовой химии были оценены внутримолекулярные взаимодействия триптофана. Установлено, что R- и S- изомеры имеют небольшую разницу в энергии.

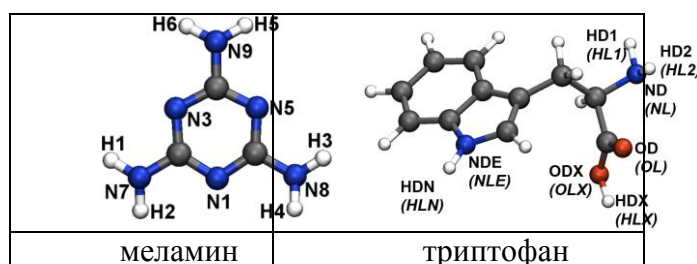


Рисунок 1 – Индексы атомов, используемые при анализе взаимодействий

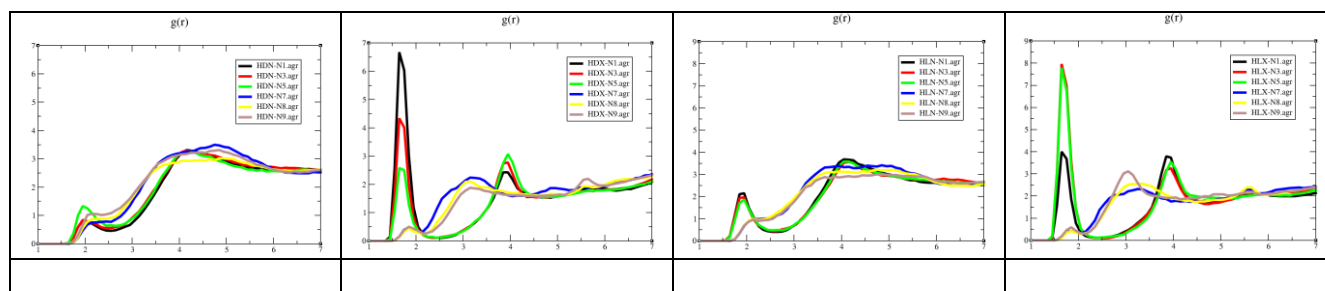


Рисунок 2 – Парная радиальная функция распределения взаимодействий между атомами водорода молекул D- и L-триптофана с атомами-акцепторами молекулы меламина

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-43-02010.

Перспективы применения полисилоксана с дитиооксамидными группами для разделения и определения благородных металлов

Холмогорова А.С.¹, Неудачина Л.К.¹, Пузырев И.С.², Черныш М.Л.¹, Шакирова Е.А.¹

¹*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург*

²*Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург*
kholmogorova@mail.ru

Высокая цена благородных металлов (БМ) и рост их потребления привлекли особое внимание к переработке вторичного и техногенного сырья. Для отделения БМ от матричных компонентов пробы нами предложен сорбционный метод с применением полисилоксана, модифицированного группами рубановодородной кислоты (ДТОАП).

Данный метод заключается в селективном извлечении серебра (I)/палладия (II) из сложнокомпонентного раствора в процессе пропускания его через слой исследуемого сорбента [1, 2]. Апробацию разработанного метода извлечения БМ проводили на примере модельных растворов, радиолампы 6НЗП, содержащей серебро (I) и платину (IV) на фоне 100-кратных избытков никеля (II), а также на примере раствора активатора Palladium 600. Стадия пробоподготовки заключалась в переводе анализируемых образцов в раствор с необходимой кислотностью среды. Готовый раствор пропускали через концентрирующий патрон, заполненный модифицированным полисилоксаном. После стадии десорбции определение содержания металлов в растворе элюата осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar М6.

Таблица – Результаты концентрирования благородных металлов на ДТОАП

Объект	Содержание серебра (I), мг		Содержание палладия (II), мг	
	аттестованное значение	найдено	аттестованное значение	найдено
Модельный раствор	0.050±0.002	0.051±0.003	0.050±0.002	0.051±0.003
Радиолампа 6НЗП	0.037±0.003	0.036±0.004	–	–
Palladium 600	–	–	0.171±0.004	0.165±0.005

Важно отметить, что условия количественного и селективного извлечения палладия (II) на ДТОАП отличаются от условий выделения серебра (I). Это заключение послужило отправной точкой для исследования применимости ДТОАП для разделения БМ.

В настоящий момент нами получены результаты сорбции серебра (I) и палладия (II) из бинарных растворов в зависимости от pH: в кислой среде преимущественно извлекается палладий (II), в то время как раствор с pH близком к 7 является благоприятной средой для сорбции серебра (I). Рассчитанные значения коэффициентов разделения серебра (I) и палладия (II) превышают 10, что указывает на возможность их разделения в исследуемых условиях. Полученные результаты позволяют рекомендовать полисилоксан с привитыми группами рубановодородной кислоты для выделения серебра (I) и палладия (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00292 мол_а и постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006

Библиографические ссылки

1. Патент RU 2 625 205 С1, МПК С22В 11/00, С22В 3/24. Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана / Холмогорова А.С., Неудачина Л.К. № 2016110278; заявл. 21.03.2016; опубл. 12.07.2017. Бюл. № 20.

2. Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом / А. С. Холмогорова, Л. К. Неудачина – 19 с. (1.18 п.л./0.60 п.л.). Свидетельство об аттестации методики измерений № 251.0092/01.00258/2016 выдано ФГУП "УНИИМ" (г. Екатеринбург) 27.06.2016 г.

Амперометрическое детектирование серотонина и гистамина на модифицированном биметаллом золото-медь планарном электроде в условиях проточно-инжекционного анализа

*Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Иноземцева Т.С., Лексина Ю.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
Irina.Chelnokova@mail.ru*

Серотонин и гистамин являются биогенными аминами и принимают участие во многих физиологических процессах. Изменение концентраций серотонина (недостаток) и гистамина (избыток) является одной из причин мигрени. Поэтому для диагностики и лечения мигрени необходимо определение серотонина и гистамина в биологических жидкостях, таких как кровь и урина.

Проточные методы анализа рассматривают как один из способов автоматизации анализа. В анализе биологических жидкостей широко используют проточно-инжекционный анализ (ПИА). Довольно часто в ПИА применяют высокочувствительные амперометрические детекторы. Для повышения их селективности электроды покрывают различными материалами, а также используют многоэлектродные системы, например, двойные планарные электроды (ДПЭ) с двумя рабочими электродами.

В настоящей работе изучена возможность совместного амперометрического определения серотонина и гистамина с помощью ДПЭ, модифицированных бинарной системой на основе золота и меди (Au-Cu-ДПЭ) в условиях ПИА.

Биметаллическая система Au-Cu, электроосажденная на планарном углеродном электроде, проявляет каталитическую активность по отношению к серотонину и гистамину. Катализ проявляется в многократном увеличении тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшении перенапряжения окисления субстратов по сравнению с немодифицированным углеродным электродом.

При амперометрическом определении серотонина и гистамина на планарном электроде с биметаллом Au-Cu в режиме ПИА на графике зависимости тока от приложенного потенциала регистрируются два отдельных пика, соответствующие окислению серотонина и гистамина. Разность потенциалов этих двух пиков составляет 400 мВ.

Разработан способ проточно-инжекционного амперометрического определения серотонина и гистамина на электроде Au-Cu-ДПЭ. Определены оптимальные электрохимические и гидродинамические условия регистрации сигнала в проточной системе, при которых регистрировали зависимость высоты аналитического сигнала от концентрации аналитов. Линейная логарифмическая зависимость ПИА-сигнала от концентрации серотонина и гистамина наблюдается в интервалах от 5×10^{-3} М до 5×10^{-10} М и от 5×10^{-3} М до 5×10^{-11} М соответственно.

Предлагаемый способ определения отличается простотой, высокой чувствительностью, воспроизводимостью, экспрессностью, производительностью метода анализа (360 определений/час) и может быть использован при совместном определении серотонина и гистамина в сыворотке крови.

Возможность применения углеродного сорбента для извлечения фитоконпонентов из лекарственного растительного материала

*Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
elenashilko94@gmail.com*

Производители фармацевтической продукции стремятся минимизировать временные затраты в процессе производства на различных стадиях технологического процесса. На стадии выделения фитоконпонентов из растительного материала, применяют достаточно быструю и эффективную твердофазную экстракцию с использованием различного рода сорбционных материалов. Основными типами сорбентов для извлечения фитоконпонентов являются материалы на основе химически модифицированного силикагеля, а также материалы полимерной природы. Однако на сегодняшний день актуально использование экологически чистых материалов, одним из которых являются сорбенты на основе углерода.

При выполнении данной работы был использован углеродный сорбент Supelclean ENVI-Carb (Supelco, США) для извлечения конпонентов из экстрактов зверобоя (*Hypericum L.*). На основе динамических кривых сорбции рассчитаны объем до проскока, эквивалентный объем и объем удерживания. Данные, полученные на основе кривых десорбции, показали возможность концентрирования фитоконпонентов в несколько десятков раз. Углеродный материал обладает сравнительно большой сорбционной емкостью, что влечет за собой увеличение основных его сорбционных параметров.

В рамках данной работы решалась проблема десорбции аналитов с развитой поверхности углеродного сорбента. С целью увеличения степени извлечения конпонентов из экстрактов растительного материала были апробированы различные элюирующие смеси. Отмечено, что при использовании в качестве экстрагента спиртового раствора степень извлечения фитоконпонентов повышается. Выявлено, что на процесс десорбции аналитов существенно влияет температура.

Сорбент на основе углерода является перспективным материалом для извлечения и концентрирования фитоконпонентов из экстрактов лекарственного растительного материала и требует дальнейших экспериментальных изысканий.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Государственного Задания Минобрнауки РФ (№ 4.2612.2017/ПЧ) при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00245-мол_а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Высокоосновные анионообменники в процессе извлечения ванилина из водных растворов

*Шолохова А.Ю., Елисеев С.Я., Савушкина Ю.А. Селеменев В.Ф.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж
shonastya@yandex.ru*

В процессах синтеза ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) стадия сорбционного извлечения целевого продукта с применением анионообменников может успешно заменять экстракционную, которая основана на использовании токсичных органических растворителей [1, 2]. Существенный вклад в извлечение ванилина из растворов низкоосновными анионообменниками с первичными аминогруппами вносит хемосорбция с участием карбонильной группы [3, 4], а высокоосновными – анионный обмен с участием депротонированной фенольной группы, происходящий из-за превращения молекулярной формы ванилина в анионную форму в фазе сорбента в гидроксильной форме [5].

Целью данной работы является установление особенностей извлечения и концентрирования ванилина высокоосновными анионообменниками в динамических условиях.

Для извлечения ванилина из водных растворов в динамических условиях использовали анионообменники АВ-17-8 (гелевый), АВ-17-2П (макропористый), представляющие собой стирол-дивинилбензолные сополимеры, содержащие четвертичные группы аммониевого основания в качестве функциональных групп. Для исследования динамики сорбции ванилина применяли стеклянные колонки диаметром 1 см с неподвижным слоем сильноосновного анионообменника в ОН-форме. Объем загрузки составил 10 см³. Концентрация исходного раствора гидроксibenзальдегида – 6 ммоль/дм³, рН = 4.7–5.3.

Изучение извлечения ванилина высокоосновными анионообменниками в динамических условиях показывает, что наиболее эффективным сорбентом является макропористый анионообменник АВ-17-2П, который быстро и полно регенерируется при использовании 0.5М раствора HCl, 1.5М раствора NaOH и соле-щелочной смеси. Его гелевый аналог АВ-17-8чс также проявляет высокую емкость по ванилину, однако для достижения полной регенерации требуются значительные объемы растворов-десорбентов.

Исходя из полученных особенностей регенерации, макропористый анионообменник АВ-17-2П выбран как оптимальный сорбент для рассмотрения возможности и количественных характеристик концентрирования при извлечении ванилина. В работе установлена возможность многократного использования данного сорбента в последовательных циклах сорбции.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проект № 4.6937.2017/8.9.

Библиографические ссылки

1. Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. // Химия растительного сырья. 2008. – № 4. С. 89–94.
2. Tarabanko V.E., Chelbina Yu.V., Kudryashev A.V., Tarabanko N.V. // Separation Science and Technology. 2013. V. 48. P. 127–132.
3. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю., Хмырова А.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, № 2. С. 260–265.
4. Воронюк И.В., Лобова Н.А., Черникова И.Ю., Елисеева Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 6. С. 966–972.
5. Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В. // Журнал физической химии. 2017. Т.91. № 11. С. 1945–1951.

Принципы структурной селективности сорбентов: достижения и перспективы

Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет,
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара, snyashkin@mail.ru

В работе систематизированы данные по структурной селективности большого числа применяемых в современных методах разделения и концентрирования сорбентов. Выполнен детальный анализ понятия селективность сорбентов, которая определяется их чувствительностью к особенностям молекулярного строения сорбатов, а также способностью к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Показано, что интервал селективности сорбентов 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, энергетической, размерной* и др. видах селективности.

Впервые развит классификационный подход, основанный на понятии о *nD*-размерной структурной селективности сорбентов. Основу развиваемого нами подхода составляют представления о двумерном (2D) и трехмерном (3D) характере адсорбционных и абсорбционных явлений, соответственно. Очевидно, что как и в случае классификации по типу реализуемых межмолекулярных взаимодействий (в частности, по А.В. Киселеву), селективность сорбента должна оцениваться по конкретным соединениям. Очевидно, что среди всего многообразия молекулярных форм можно найти такие соединения, которые бы обладали наиболее ярко выраженным геометрическим подобием в отношении размерности пространства реализуемых сорбционной системой межмолекулярных взаимодействий. 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.

В дополнение к известным и широко применяемым в ГЖХ системам Роршнайдера и Мак Рейнольдса, предложен новый ряд тест-сорбатов, позволяющих классифицировать адсорбенты в адсорбционной хроматографии с точки зрения проявляемой ими *nD*-структурной селективности. Предложенная классификация рассмотрена на большом числе сорбентов, включая ионные жидкости, энантиоселективные и жидкокристаллические сорбенты. Обсуждаются достоинства и ограничения известных классификационных подходов при выборе сорбентов с максимальными показателями структурной селективности в отношении компонентов разделяемой сложной смеси аналитов. Рассмотрены пути направленного увеличения селективности сорбентов путем создания смешанных сорбентов с разным типом селективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-43-630634 р_а) и Министерства образования и науки РФ (код проекта: 4.6328.2017/БЧ "Термодинамика межмолекулярных взаимодействий в системах с 2D- и 3D-типами структурной селективности").

II. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

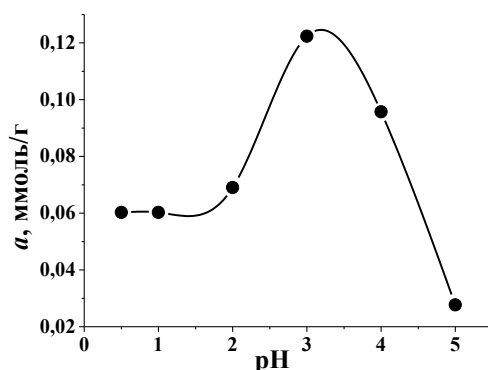
Влияние кислотности среды на извлечение хлоридных комплексов золота (III) сульфозетилированным полиаминостиролом

Алифханова Л.М.к., Марчук А.А., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.

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

alifkhanova@rambler.ru

Уникальные свойства драгоценных металлов позволяют использовать их во многих отраслях промышленности. В настоящее время успешно развиваются и внедряются эффективные и экономичные сорбционные методы извлечения благородных металлов, основанные на применении комплексообразующих сорбентов. Цель работы заключалась в исследовании влияния кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов золота (III) сульфозетилированным полиаминостиролом со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0.5 (СЭПАС 0.5). Эксперимент проводили в статических условиях методом ограниченного объема в интервале рН 0.5–5.0. Концентрация золота (III) в исходных растворах составила $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией на спектрометре Solaar М6. Полученные данные по сорбции представлены на рисунке.



Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов ионов золота (III)

Установлено, что СЭПАС извлекает хлоридные комплексы золота (III) в максимальной степени при рН 2–4, что свидетельствует о высокой устойчивости образуемых комплексных соединений. Показано, что степень извлечения хлоридных комплексов золота (III) СЭПАС 0.5 составляет от 97 до 98%. Поскольку максимальное извлечение (98.4%) происходит при рН 3.0 – это значение выбрано оптимальным для дальнейших исследований.

На основании данных результатов можно заключить, что СЭПАС 0.5 перспективен для количественного и селективного извлечения хлоридных комплексов золота (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006

Библиографические ссылки

1. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др. Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. С. 1211–1216.

Опыт применения экстракционного вымораживания в качестве этапа подготовки проб в химическом анализе

Бехтерев В.Н.

Сочинский государственный университет,

Сочинский филиал ФГБУ СКФНКИЦ ФМБА России, г. Сочи

vic-bekhterev@yandex.ru

Задачи аналитической химии в экологии, гидрохимии, биохимии, фармакологии, криминалистике часто связаны с извлечением и концентрированием природных или синтетических органических веществ из водных сред, водосодержащих биологических матриц. Несмотря на существенный прогресс, этап подготовки пробы для анализа, как правило, является самым трудоемким и требует применения специального оборудования. Актуальность расширения арсенала методов экстракции связана, прежде всего, с определением полярных, водорастворимых органических веществ. Главными критериями здесь являются повышение эффективности извлечения аналита, снижение термического и химического воздействия на исследуемый образец, сокращение стадий анализа, экономические показатели.

Подход к выделению органических веществ из водных сред, предложенный в 2005 г., основан на экстракции в условиях формирования границы раздела фаз в исходно гомогенной системе. Целевые вещества извлекают из воды, водных вытяжек, водосодержащих биообъектов, путем предварительного добавления в объем пробы растворимого или ограниченно растворимого экстрагента (ацетонитрил, ацетон, диэтиловый эфир и пр.) и последующего охлаждения смеси до кристаллизации водной части. В результате, в выделяющийся отдельной жидкой фазой добавленный органический растворитель переходят извлекаемые органические вещества. Метод экстракционного вымораживания (ЭВ), extractive freezing-out [1, 2] уже нашел свое практическое применение в качестве пробоподготовки в химико-токсикологическом анализе [3, 4], решении фармакологических и биохимических задач [5]. К настоящему времени созданы научные основы, установлены закономерности извлечения веществ в условиях формирования границы раздела жидкость – твердая фаза.

Дальнейшим развитием способа явилась реализация процесса в условиях действия поля центробежных сил (ЭВЦ) [6-8], что позволило значительно повысить степень концентрирования аналитов, существенно снизить расход экстрагента. В результате разработаны экспресс методы ГХ-определения одноосновных карбоновых кислот [9] и фенолов в воде на уровне ПДК, пировалерона в моче [10] и т.д. Достигнутые результаты свидетельствуют о перспективах применения метода ЭВЦ в химико-аналитической практике.

Библиографические ссылки

1. *Бехтерев В.Н.* Патент РФ на изобретение №2303476 от 2007 г.
2. *Bekhterev V.N. Mendeleev Communications.* 2007. V.17. P.241.
3. *Бехтерев В.Н. и др.* Судебно-медицинская экспертиза. 2007. №2. С.32.
4. *Бехтерев В.Н. и др.* Судебно-медицинская экспертиза. 2010. №5. С.22.
5. *Бехтерев В.Н. и др.* Химико-фармацевтический журнал. 2008. №42(2). С.44.
6. *Бехтерев В.Н.* Патент РФ на изобретение №2564999 от 2015г.
7. *Бехтерев В.Н.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. 15(5). С.683.
8. *Бехтерев В.Н.* Журнал физической химии. 2016. Т.90(10). С.1558.
9. *Бехтерев В.Н., Кабина Е.А.* Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. 2017, Т. 94. №1. С.56.
10. *Бехтерев В.Н. и др.* Судебно-медицинская экспертиза. 2017. №3. С.27.

Применение экстракционного вымораживания на этапе пробоподготовки при ВЭЖХ-определении скополетина в листьях вейгелы

Бехтерев В.Н., Маляровская В.И.

Сочинский государственный университет,

ФГБНУ ВНИИ цветоводства и субтропических культур, г. Сочи

vic-bekhterev@yandex.ru

Интерес к растениям, как источникам биологически активных веществ (БАВ) растет. Это обусловлено тем, что они после установления их биохимических свойств часто становятся прототипами синтетических лечебных препаратов. Кроме того, они находят активное применение в качестве функциональных добавок к пище, поскольку в отличие от искусственных аналогов имеют меньше побочных эффектов. Сказанное свидетельствует об актуальности поиска новых экспрессных методов определения БАВ. Применяемые в настоящее время методы определения кумаринов в растениях используют жидкостную экстракцию на начальном этапе [1]. Однако, и в этом случае, стоит задача удаления мешающих их дальнейшему инструментальному определению веществ, ионного фона, сахаридов и пр.

Целью настоящей работы была разработка методики ВЭЖХ-определения скополетина в листьях вейгелы (*Weigela × wagnera* L.H. Bailey) на основе способа экстракционного вымораживания в сочетании с центрифугированием (ЭВЦ) [2].

В результате оптимизации условий получения экстракта был предложен следующий порядок выполнения операций:

– измельченную навеску (2 г) подвергали растиранию в фарфоровой чашке с кварцевым песком (0,2 г);

– гомогенизированную смесь количественно переносили в предварительно взвешенные пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками (расхождение в массе не должно превышать 0,2 г);

– добавляли экстрагент – 50%(об.) водный раствор ацетонитрила (5 мл);

– флаконы с пробами помещали на встряхиватель для экстракции в режиме постоянного механического перемешивания, длительность – не менее 15 мин;

– из полученных экстрактов брали аликвоты по 2 мл в другие пенициллиновые флаконы, добавляя в каждый по 8 мл дист. воды и 10 мкл 50% водного раствора H_3PO_4 , помещали в ротор установки для проведения ЭВЦ [3], условия выполнения процедуры ЭВЦ следующие: частота вращения ротора 4000 об./мин (1650 g), время 25 мин, температура – $27 \pm 1^\circ C$;

– выделяющиеся после ЭВЦ в отдельную жидкую фракцию ацетонитрильные экстракты декантировали с поверхности замерзшей водной фазы и определяли скополетин методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием ($\lambda = 350$ нм).

Предел обнаружения метода составляет 5 мг/кг (инъекция 5 мкл). Относительная погрешность определения скополетина в листьях вейгелы в диапазоне концентраций от 10 до 500 мг/кг (на естественную влажность) не превышает 17%.

Библиографические ссылки

1. *Ладыгина Е.Я. и др.* Химический анализ лекарственных растений: Учебное пособие для фарм. ВУЗов – М.: Высш. школа, 1983. 183 с.

2. *Бехтерев В.Н.* Патент РФ на изобретение № 2564999 от 2015 г.

3. *Бехтерев В.Н. и др.* // Судебно-медицинская экспертиза. 2017. № 3. С. 27–31.

Экстракция антиоксидантов и их количественная оценка в растительном сырье

Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З.

*ФГБОУ ВО Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург
mbuharinova@mail.ru*

Антиоксиданты (АО) – вещества, защищающие организм человека от вредного воздействия свободных радикалов и способствующие предотвращению окислительного стресса, который является причиной многих болезней. Целый комплекс АО содержится в растениях. Благодаря этому растительное сырье находит применение в различных областях: фармацевтике, пищевой промышленности, косметологии, а также в «зеленом синтезе» наночастиц. Наиболее распространенным способом извлечения АО из растительного сырья является экстракция. Целью настоящей работы являлось исследование факторов, влияющих на экстракцию АО из сухого растительного сырья, выбор рабочих условий максимального извлечения АО и количественная оценка антиоксидантной активности (АОА) растительных экстрактов. В качестве растительного сырья использовали высушенные листья ряда плодово-ягодных культур (земляники, черной и красной смородины, крыжовника, жимолости, вишни, груши, яблони, шиповника).

Существуют разнообразные методы оценки АОА. Среди них потенциометрический метод является наиболее привлекательным. Его основными преимуществами являются простота и экспрессность измерений, портативность оборудования. В основе метода лежит взаимодействие антиоксидантов с компонентами медиаторной системы $K_3[Fe(CN_6)]/K_4[Fe(CN_6)]$, в результате которого изменяется ее окислительно-восстановительный потенциал.

Исследовано влияние температуры экстракции в диапазоне от 20 до 100°C на величину АОА растительных экстрактов. Максимальной АОА обладали экстракты, приготовленные при 80°C. Использование более высокой температуры приводило к уменьшению АОА. Получена зависимость величины АОА от времени экстракции, на основании которой, был сделан вывод, что в течение 20 минут происходит наиболее полное извлечение АО. При увеличении продолжительности приготовления экстрактов происходило уменьшение АОА. Одним из факторов, влияющим на величину АОА экстракта, является степень дисперсности исходного высушенного сырья. Для исследований были взяты образцы, измельченные до размеров: $d \leq 0.08$ мм, $d \leq 0.4$ мм, $0.4 < d \leq 1$ мм и $1 < d \leq 10$ мм. Показано, что с уменьшением степени дисперсности АОА растительных экстрактов снижается. Изучено влияние природы экстрагента на величину АОА. Отмечено, что использование водно-спиртовой (V:V=1:1) смеси увеличивает АОА растительных экстрактов в среднем в 1.6 раза, что, очевидно, связано с дополнительной экстракцией жирорастворимых АО. Проведена оценка АОА микросуспензий растений. С увеличением АОА растения увеличивалось время установления равновесного потенциала медиаторной системы, что обусловлено более длительной экстракцией АО в раствор.

В соответствии с полученными результатами растения располагаются в ряд по убыванию их АОА: земляника > черная смородина > красная смородина = жимолость > шиповник > крыжовник > груша > яблоня > вишня.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 17-03-00679 А.

Новые подходы к микроэкстракционному разделению и концентрированию аналитов для анализа биологических жидкостей

Вах К.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
кафедра аналитической химии, Санкт-Петербург
kristina-fulmes@mail.ru*

В настоящее время в экспериментальной и клинической медицине резко возрос интерес к надежным методам исследования качественных и количественных характеристик биологических жидкостей с целью ранней диагностики различных патологических изменений в организме человека. Постоянно возрастающее число клинических анализов требует разработки новых автоматизированных и миниатюризированных подходов, которые позволят повысить не только надежность анализа, но и его производительность, а так же снизить трудозатраты и расходы реагентов. Общим решением автоматизации и миниатюризации анализа биологических жидкостей является применение проточных методов. Однако существуют проблемы, ограничивающие возможности известных проточных методов при анализе биологических жидкостей, – низкая селективность и недостаточная чувствительность. Эти проблемы могут быть устранены с помощью эффективных методов разделения и концентрирования веществ, среди которых наиболее популярным в последние годы является микроэкстракция. Микроэкстракционные методы разделения и концентрирования требуют минимальных объемов, как экстрагента, так и самой пробы, что немаловажно при анализе биологических жидкостей, а их сочетание с проточными методами анализа позволяет проводить исследования в реальном масштабе времени.

Разработано два принципиально новых подхода к микроэкстракционному концентрированию аналитов для анализа биологических жидкостей. Первой подход включает дериватизацию аналитов с последующим микроэкстракционным концентрированием деривативов при диспергировании экстрагента полярным растворителем и газовой фазой. Второй подход включает гомогенную микроэкстракцию с применением экстрагентов с «переключаемой гидрофильностью». При последовательном изменении кислотности раствора аналита в условиях проточного анализа происходит ионизация экстрагента в водной фазе с последующим выделением собственной органической фазы экстрагента с извлечением целевого аналита. В качестве новых методических разрешений в проточном анализе экспериментально обоснованы вышеописанные подходы и разработаны оригинальные методики определения антипирина в слюне и офлоксацина в моче.

Автор выражает благодарность гранту РФФИ (Грант 16-33-60137 мол_а_дк) за финансовую поддержку.

Микроэкстракционное концентрирование псевдофазами ПАВ на примере тест-системы: металл – органический реагент

*Габидулина М.К., Маракаева А.В., Косырева И.В., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, I корпус,
г. Саратов, 410012. Россия. Тел.: (88452)516960, gabidulina.92@mail.ru*

Актуальным направлением развития современной аналитической химии является разработка тест-методов определения интегральных показателей качества различных объектов, в том числе объектов окружающей среды. Одним из интегральных показателей качества вод является суммарное содержание тяжелых металлов (ТМ), лимитируемых по ПДК. Для разработки тест-вариантов определения ТМ принципиальное значение имеет выбор аналитического реагента, импрегнированного на поверхности тест-средства и способного осуществлять хемосорбцию металлов. Учитывая многокомпонентность объектов анализа наряду с высокой чувствительностью, реагент должен быть неселективен (суммарное содержание ТМ), напротив, селективен (поэлементное определение ТМ). Однако, такие свойства реагентов в большинстве случаев не обеспечивают тест-определение ТМ на уровне ПДК и их долей.

Нами предложен подход для снижения предела обнаружения тест-определения некоторых ТМ в системах Me^{n+} – органический реагент, состоящий в направленном выборе поверхностно-активного вещества (ПАВ), как модификатора. Требования к ПАВ (его природе и строению) базировались на ранее установленных в [1] принципах: 1) возможностью образования гидрофобно-гидратированных ассоциатов органических реагентов, комплексов металл – реагент с ПАВ (C_{12} - C_{16}); 2) созданием мицеллярных концентраций ПАВ, приводящих к солюбилизации реагентов. Изменение диэлектрической постоянной в ионных ассоциатах и мицеллярных псевдофазах ПАВ в локальном окружении реагентов и приводят к улучшению химико-аналитических свойств систем Me^{n+} – реагент (например, увеличению устойчивости хелатных ассоциатов; появлению гиперхромных эффектов в электронных спектрах поглощения и диффузного отражения аналитических форм и др.).

Микроэкстракционное концентрирование комплексов Me^{n+} с органическими реагентами реализовано на примере тест-системы для отдельного определения Fe(II), Fe(III) и их суммы. Для этого применяли как неселективные (тайрон, нитрозо-Р-соль, 8-оксихинолин, хромотроповую кислоту, хромазуrol S), так и селективные (*o*-фенантролин, 2,2-дипиридил) реагенты. Модификацию реагентов с помощью ПАВ осуществляли с учетом характера образующихся комплексов и знакового правила Гартли. Солюбилизированный в растворе ПАВ реагент наносили на предварительно пропитанную раствором парафина (воска) целлюлозную матрицу, имеющую отдельные гидрофильные каналы для Fe(II), Fe(III) и общего железа. Окраску полученных многоканальных тест-средств (контрастность составила 45–50 нм) оцифровывали и строили лепестковые диаграммы в координатах параметры цветности – концентрация железа. Регистрацией спектров поглощения и диффузного отражения комплексов оценен характер комплексообразования в исследуемых системах в водных средах и на поверхности целлюлозных матриц. Полученные тест-средства рекомендованы к практическому применению для экспресс-диагностики качества природных вод в отношении как суммарного содержания тяжелых металлов (интегральный показатель), так и отдельного их определения.

Библиографические ссылки

[1] Чернова Р.К., Доронин С.Ю. Определение органических аналитов в растворах ПАВ: ионные и мицеллярные эффекты / Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2017. – 200 с.

Влияние мицеллярной «псевдофазной» экстракции на физико-химические характеристики органических аналитов и их аналитических форм

Доронин С.Ю., Чернова Р.К.

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, г. Саратов
doroninsu@mail.ru*

В последнее время мицеллярная экстракция с применением ПАВ («псевдофазная» и «в точке помутнения») широко применяется для разделения и концентрирования многих органических аналитов. При этом в ряде случаев наблюдается появление новых аналитических форм с улучшенными метрологическими характеристиками. Причины происходящих изменений изучены недостаточно. В настоящей работе рассмотрен ряд факторов, влияющих на состояние исходных реактантов, аналитов, аналитических форм при «псевдофазной» экстракции сферическими мицеллами ПАВ (область ККМ).

Для исходных реактантов отмечены следующие эффекты: 1) увеличение растворимости и повышение эффективной концентрации реактанта в мицеллярном экстракте ПАВ (приведены примеры с 4-диметиламинокоричным альдегидом, 2,4-динитрофенилгидразином, 8-меркаптохинолином, рубеановодородной кислотой и др.). Показано также, что с учетом найденных величин солубилизационных емкостей реактантов (MSR) в «псевдофазах» ПАВ, рассчитанных чисел агрегации и значений ККМ можно прогнозировать оптимальные концентрации реагентов и мицелл. 2) На примере смещения протолитических равновесий моно- и диариламинов, гидразинов в мицеллярных «псевдофазах» ионных ПАВ показана возможность изменения их протолитических свойств в нужном направлении варьированием знака заряда мицеллярной «псевдофазы» ионного ПАВ-экстрагента. 3) Подавление конкурирующего процесса (гидролиза реагента). Например, в реакции окислительной конденсации ариламинов с *N,N*-диметил-4-фенилендиамином образуется неустойчивый интермедиат *N,N*-диметиламмоний-4-фениленин (краситель Вурстера). Экстракция реагента в мицеллярную «псевдофазу» анионных ПАВ стабилизирует краситель Вурстера, что приводит к значительному увеличению выхода аналитической формы. «Псевдофазная» экстракция приводит к образованию гомогенных, агрегативно устойчивых растворов, (аналитические формы в фотометрии азосоединений, оснований Шиффа и др.). Установлена природа происходящих при этом процессов.

Показано, что при «псевдофазной» экстракции в мицеллярных растворах наблюдается смещение таутомерных равновесий при образовании азосоединений, оснований Шиффа, гидразонов и др. Установлена причина стабилизации хиноидных аналитических форм. Проведено моделирование наблюдаемых эффектов с помощью органических и водно-органических сред (изменение диэлектрической постоянной, электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий).

Указанные эффекты нашли применение в разработанных методиках фотометрического, кинетического и тест-определения органических аналитов (О-, N-содержащие соединения) с улучшенными метрологическими характеристиками (понижены пределы обнаружения органических аналитов на 1–3 порядка, расширены диапазоны их определяемых содержаний, повышена контрастность реакций $\Delta\lambda = 40\text{--}60$ нм, снижены величины *Sr*) в различных объектах: (водах, воздухе, биологических жидкостях, органах животных, твердых и жидких лекарственных формах и др.).

Экстракция катионов металлов в системах на основе алкилбензилдиметиламмоний хлорида

Елохов А.М., Исаева Ю.И., Денисова С.А.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
elhalex@yandex.ru*

В последние десятилетия наблюдается переход к нетрадиционным экстракционным системам, позволяющим избежать использования токсичных и пожаро-взрывоопасных органических растворителей. Многие катионные ПАВ, в том числе алкилбензилдиметиламмоний хлорид ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, $n = 10-18$, катамин АБ), могут выступать в качестве анионообменных экстракционных реагентов, одновременно являясь и фазообразователями.

В докладе рассмотрены основные направления использования катамина АБ для концентрирования катионов металлов в системах без органического растворителя, в частности, экстракция в присутствии неорганического высаливателя и в смесях катионный – анионный ПАВ.

Среди неорганических кислот наиболее приемлемым высаливателем, обеспечивающим максимальный интервал кислотности, в котором существует расслаивание, является азотная кислота, однако экстракция большинства металлов в ее присутствии является незначительной. Введение хлоридов щелочных металлов и аммония позволяет количественно концентрировать таллий в виде тетрахлороталлат-ионов.

Среди неорганических солей лучшими высаливателями являются хлориды натрия, калия и аммония, а также нитрат аммония. Изучение экстракции в системах неорганический высаливатель – катамин АБ – вода показало, что в отсутствие кислоты экстракция большинства элементов незначительная. Введение серной или хлороводородной кислоты приводит к росту извлечения большинства элементов. Во всех системах в присутствии кислот наблюдается количественная экстракция таллия (III).

Исследовано распределение ряда катионов металлов в системах на основе смеси катамина АБ и оксифоса Б ($[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$, $n = 8-10$) без высаливателя, в присутствии сульфата аммония или хлорида натрия в зависимости от концентрации серной или хлороводородной кислоты. Ионный ассоциат, образующийся в экстракте, в отсутствие кислоты выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует катионы металлов за счет образования труднорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б. Введение в систему кислот приводит к разрушению ассоциата и протонированию оксиэтиленовых фрагментов молекул оксифоса Б. Образующиеся катионные ПАВ способны экстрагировать катионы металлов в виде хлоридных ацидокомплексов по анионообменному механизму.

Анализ полученных результатов показывает, что катамин АБ является эффективным анионообменным экстрагентом, для повышения степени извлечения рекомендуется использовать введение неорганических высаливателей.

Системы для экстракции ионов металлов на основе анионных ПАВ

Заболотных С.А., Леснов А.Е., Манылова К.О.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, zabolotsveta@mail.ru

Известно применение анионных ПАВ в экстракции [1], например, оксифос Б используется для экстракционно-фотометрического определения кобальта в виде тиоцианатных комплексов [2].

Изучено влияние неорганических кислот – серной и хлороводородной на водные растворы анионных ПАВ: сульфонола (натрий алкилбензосульфонаты на основе керосина общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n = 12-18$), додецилсульфата натрия (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$) и алкилбензолсульфонокислоты (АБСК, общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$) [3, 4].

В интервалах концентраций кислот 3,5–6,0 моль/л HCl или 2,0–8,0 моль/л H_2SO_4 , системы расслаиваются на две жидкие фазы вследствие высаливания или гидролиза ПАВ с образованием соответствующей малодиссоциирующей кислоты.

Изучение экстракции ионов металлов показало, что системы обладают слабыми экстракционными способностями, а ПАВ выступают преимущественно в качестве фазообразователей. В связи с этим предложено введение в системы дополнительных органических комплексообразователей. Основными критериями выбора реагента являлись его малая растворимость в воде и наличие основных свойств. Данным условиям соответствуют диантипирилметан (ДАМ), диантипирилбутан (ДАБ) и диантипирилгептан (ДАГ), 1,10-фенантролин (Phen), 1,2,3-бензотриазол (БТА).

Для всех рассматриваемых комбинаций ПАВ и реагента найдены оптимальные условия для проведения экстракции. Наиболее экстракционно эффективными оказались следующие комбинации ПАВ – реагент:

1. Сульфонол (или SDS, АБСК) – ДАМ (ДАБ, ДАГ) – количественно извлекаются ионы железа (III), галлия, таллия (III), олова (II) из растворов HCl по анионообменному механизму; из растворов H_2SO_4 экстрагируются комплексы скандия и циркония с ДАМ по координационному механизму.

2. SDS (или сульфонол) – Phen – количественно извлекаются ионы никеля, кобальта, меди (II). Наличие окрашенных комплексов металла с Phen позволяет разработать экстракционно-фотометрические методики определения данных металлов.

3. АБСК (или сульфонол) – БТА. При концентрациях кислоты менее 0,2 моль/л H_2SO_4 или 0,3 моль/л HCl количественно экстрагируются ионы меди (II), никеля, кобальта, железа (III). С ионами меди (II) БТА образует окрашенное соединение, что дает возможность разработки методики её экстракционно-фотометрического определения. В широком интервале концентраций более чем на 98% экстрагируется палладий (II). Изучение совместной экстракции ионов показало, что извлечению палладия не мешают 500-кратный мольный избыток меди и 70-кратный избыток никеля.

Библиографические ссылки

1. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып.1(17). С. 30–43.
2. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., Останина Н.Н. // Химия в интересах устойчивого развития / Новосибирск. – 2015. Т. 23. № 4. С. 361–366
3. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. №10. С. 1458–1464.
4. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.

Экстракция РЗЭ при колебательном воздействии на межфазную область

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.

Новомосковский институт

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

nphk@mail.ru, Elena-Golubina@mail.ru

Жидкостная экстракция широко используется в аналитической химии и технологии редкоземельных элементов (РЗЭ). При экстракции РЗЭ в основном применяют три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) или ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Д2ЭГФК относится к классу кислых экстрагентов, для которых характерно образование межфазных взвесей, существенно влияющих на скорость процесса. ТБФ относится к нейтральным экстрагентам, обладает меньшей поверхностной активностью, чем Д2ЭГФК, и структурообразование в межфазном слое менее выражено.

В настоящем сообщении представлен анализ эффектов воздействия локальных механических колебаний в межфазном слое на скорость экстракции РЗЭ в системе с Д2ЭГФК или ТБФ. Величину эффекта будем характеризовать коэффициентом ускорения экстракции (E), определяя его при заданном времени как отношение концентрации РЗЭ в органической фазе при колебательном воздействии на межфазный слой к концентрации РЗЭ в органической фазе при том же времени, но в отсутствии колебательного воздействия.

Величина E при экстракции РЗЭ растворами ТБФ со временем уменьшается от 5 до 1,2, что обусловлено снижением интенсивности спонтанной поверхностной конвекции. Установлено, что величина E зависит от концентрации извлекаемого элемента, экстракционного реагента, кислотности среды, природы разбавителя. Показано, что природа извлекаемого элемента практически не влияет на скорость извлечения РЗЭ при наличии колебательного воздействия в межфазном слое.

В системах с Д2ЭГФК образующийся ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида способен накапливаться в межфазном слое и формировать конденсированную межфазную пленку. Влияние механических колебаний в данном случае является неоднозначным. В начальные моменты времени, когда в системе развивается спонтанная поверхностная конвекция, величина E достигает 3,5÷4. С течением времени E снижается, что обусловлено образованием ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, который не растворим в фазах, накапливается в межфазном слое и вступает во взаимодействие со свободными молекулами Д2ЭГФК, образуя сольват, растворимый в органической фазе. В системе возникает структурно-механический барьер, блокирующий массоперенос. Величина E практически постоянна, но всегда больше 1. Механические колебания воздействуют на накопление РЗЭ в межфазном слое, препятствуют образованию структурно-механического барьера. Вблизи вибратора наблюдается область свободная от межфазных образований, через которую и протекает процесс экстракции, что приводит к увеличению коэффициента ускорения экстракции. Величина E зависит от начальных условий процесса, которыми определяются интенсивность спонтанной поверхностной конвекции, формирование межфазной пленки и структурообразование в ней.

Таким образом, эффект воздействия локальных механических колебаний в межфазном слое на процесс извлечения РЗЭ растворами Д2ЭГФК и ТБФ в разбавителе определяется природой и концентрацией экстракционного реагента, концентрацией извлекаемого элемента, рН среды, природы разбавителя. В случае использования в качестве экстракционного реагента ТБФ эффект более выражен в начале экстракции, в случае Д2ЭГФК – в тот момент, когда формируется структурно-механический барьер.

Экстракционное концентрирование скандия из азотнокислых растворов тетраоктилдигликольамидом

Костикова Г.В., Мальцева И.Е., Жилов В.И.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
galyna_k@mail.ru*

В качестве экстрагента для селективного экстракционного концентрирования скандия в настоящей работе был рассмотрен выпускаемый АО «Аксион – Редкие и драгоценные металлы» тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), подробно изученный ранее в большом количестве работ в качестве экстрагента для извлечения актинидов (III) и лантанидов (III) из азотнокислых растворов.

Предварительные исследования показали, что с высокими величинами коэффициентов распределения скандий может быть извлечен ТОДГА только из азотнокислых растворов; степень его извлечения из солянокислых и сернокислых растворов в широком диапазоне концентраций кислот не превышает 50%, что делает непригодным использование ТОДГА в процессах экстракционного извлечения и концентрирования скандия в этих условиях.

Исследование зависимостей коэффициентов распределения скандия и сопутствующих элементов из модельного раствора, содержащего в г/л: Ce – 0,0055, Sc – 0,0008, Nd – 0,0009, La – 0,0021, Ca – 0,48, Fe – 0,60, Mg 0,05, Al 0,79, от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе показало, что скандий весьма селективно и с высокими величинами коэффициентов распределения (> 100) и разделения извлекается из разбавленных растворов HNO_3 (0,1–1 М) при использовании в качестве экстрагента 0,1М раствора ТОДГА в додекане. Для 0,1 М HNO_3 величины коэффициентов разделения скандия и элементов-примесей составляют: Sc/Fe, Sc/Mg, Sc/Al, Sc/Ca >250 , Sc/La – 12, Sc/Ce – 150, Sc/Nd – 14. Для 1М HNO_3 : Sc/Fe, Sc/Mg, Sc/Al >3000 , Sc/Ca >350 , Sc/La – 120, Sc/Ce – 70, Sc/Nd – 11. В области более концентрированных растворов азотной кислоты происходит увеличение коэффициентов распределения Ca, La, Ce и Nd и соответственно уменьшение величин коэффициентов разделения Sc и этих элементов. Во всем интервале концентраций азотной кислоты магний, алюминий и железо практически не экстрагируются ($D \leq 0,01$).

При исследовании зависимостей коэффициентов распределения вышеуказанных элементов от концентрации ТОДГА в додекане было найдено, что наиболее эффективным для проведения процессов селективного извлечения скандия является использование разбавленного раствора экстрагента (0,01-0,05М). В этом случае при проведении экстракции из 2,2 М HNO_3 величины коэффициентов разделения скандия и элементов-примесей составляют: Sc/Fe, Sc/Mg, Sc/Al > 5000 , Sc/Ca >1500 , Sc/La > 400 , Sc/Ce – 300, Sc/Nd – 90. Уменьшение концентрации азотной кислоты будет способствовать увеличению коэффициентов разделения скандия и элементов-примесей.

Были получены температурные зависимости коэффициентов распределения скандия и сопутствующих элементов и найдено, что для всех металлов реакции их экстракции ТОДГА являются экзотермическими; температурный эффект для скандия весьма велик ($\Delta H_{\text{экстр.Sc}} \sim -49,9$ кДж/моль·К) и повышение температуры будет способствовать существенному уменьшению степени извлечения скандия в экстракт.

Исследование выполнено в рамках НИР (Регистрационный номер АААА-А16-116110910010-3).

Новые подходы в жидкофазном микроэкстракционном концентрировании: проблемы и достижения

Крылов В.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород
k658995@mail.ru*

Наукометрические исследования показывают, что микроэкстракционное концентрирование (МЭК) является одной из наиболее развиваемых областей аналитической химии [1]. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование (ЖФМЭК) по темпам роста превосходит твердофазное МЭК. За десятилетие его доля увеличилась с 18 до 60%. Направлениями развития жидкофазного микроэкстракционного концентрирования в последние годы являются повышение эффективности и экспрессности извлечения аналитов, сокращение временных затрат, уменьшение объемов растворителей и использование нетоксичных экстрагентов в соответствии с концепцией Green Analytical Chemistry [2].

Основным методом увеличения поверхности массообмена в ЖФМЭК является диспергирование. Доля работ с его применением превышает 59% и непрерывно увеличивается. Наряду ультразвуковым и вихревым диспергированием (эмульгированием) экстрагентов используются новые методы, основанные на температурном пересыщении, применении поверхностно-активных веществ и пневматического воздействия. Расширилось число применяемых экстрагентов. Для концентрирования полярных веществ и металлосодержащих примесей нашли применение ионные жидкости.

Весьма интересным является использование эвтектических экстрагентов. С разработкой оригинальных методов пробоотбора стало возможным применение «легких» экстрагентов. Предложен также способ изменения плотности экстрагента добавлением вспомогательного растворителя. Описан оригинальный метод ускорения трехфазной микроэкстракции наложением электрического поля. Выделение экстрактов, в большинстве случаев, проводят центрифугированием, с другой стороны, центрифугирование осложняет автоматизацию ЖФМЭК. По уровню автоматизации ЖФМЭК заметно отстает от ТФМЭК.

Некоторые успехи в автоматизации достигнуты для капельной микроэкстракции, мембранной и пневматической. Расширился круг объектов, анализируемых с применением микроэкстракции. Кроме воды (59%) это пищевые продукты (21%), биологические жидкости (8%), объекты окружающей среды (4%), технические образцы (4%), фармацевтические препараты (3%). Анализ образцов твердых веществ проводится через их растворение в матрицах на водной основе. В сообщении приводятся результаты анализа и определения различных веществ. Достигнутые пределы обнаружения находятся на уровне 0.0002–0.005 мкг/л.

Библиографические ссылки

1. Мильман Б., Журкович И. Аналитика и биоаналитика на картах науки // Аналитика. 2013. № 2. С. 34–41.
2. Gałuszka, A., Migaszewski, Z. and Namiesnik, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices // Trends Anal. Chem. 2013. 50. P.78–84.

Экстракционное концентрирование и электрохимическое определение дигидроксибензолов в водных средах

Лисицкая Р.П., Харитонова Л.А., Мокшина Н.Я.

*ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина"
г. Воронеж, moksnad@mail.ru*

Количественная оценка экологической безопасности водных ресурсов является актуальной задачей анализа. Надежное определение дигидроксибензолов (ДГБ) в водных средах на уровне ПДК ($0,1-0,2$ мг/дм³) включает стадию предварительного концентрирования. Так как ДГБ присутствуют в окружающей среде в малых количествах, актуальным представляется применение комбинированных методов анализа, включающих различные способы предварительного концентрирования и последующее детектирование ДГБ высокочувствительными физико-химическими методами.

Цель работы – разработка способа вольтамперометрического определения ДГБ в водных средах с предварительным экстракционным концентрированием толуольными растворами органических оксидов – триоктилфосфина и триоктиламина.

Изучена экстракция пирокатехина, резорцина и гидрохинона толуольными растворами триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триоктиламиноксида (ТОО), оптимизированы условия экстракционного концентрирования ДГБ из водных растворов. Достигнуты максимальные значения коэффициентов распределения, обеспечивающие 95–97%-ное извлечение ДГБ при 50-кратном концентрировании и одноразовой экстракции.

Разработан способ определения микроколичеств ДГБ ($10^{-7}-10^{-5}$ моль/дм³) в водных пробах с предварительным концентрированием толуольными растворами оксидов триоктилфосфина и триоктиламина ($0,5-0,7$ моль/дм³) и последующим вольтамперометрическим детектированием в экстракте со стеклоуглеродным электродом (СУЭ) на фоне ацетонитрила и насыщенного раствора перхлората натрия в изопропиловом спирте.

При вольтамперометрическом детектировании ДГБ в органической фазе получены вольтамперные кривые, отражающие кинетику окисления аналитов на активированном СУЭ. Установлено, что потенциалы полуволн $E_{1/2}$ окисления пирокатехина и гидрохинона на СУЭ отличаются на 100 мВ, $E_{1/2}$ для резорцина составляет 1180 мВ. Электроактивные вещества органического фона (ТОО, фоновый электролит) разряжаются при $E > 1800$ мВ, что не мешает определению ДГБ в органической фазе. Получены вольтамперограммы окисления бинарных смесей пирокатехин-резорцин и гидрохинон-резорцин в разных соотношениях, а также смеси трех ДГБ.

Для количественного вольтамперометрического определения каждого из изомеров в индивидуальных растворах или в бинарных смесях пирокатехин-резорцин и гидрохинон-резорцин, а также суммы ДГБ (в пересчете на пирокатехин) в экстракте применен метод градуировочного графика. Зависимость высоты волны (диффузионного тока) от концентрации изомеров диоксибензола в органической фазе описывается уравнениями регрессии с достаточно высокой достоверностью аппроксимации. Диапазон линейности градуировочных графиков составляет $5 \cdot 10^{-3}-1,5 \cdot 10^{-1}$ мг/см³, что отвечает требованиям по предполагаемому содержанию ДГБ в экстракте. Уровень надежного определения концентраций ДГБ 0,5 – 1 ПДК, относительная погрешность определения не превышает 5%. Способ суммарного определения ДГБ, а также каждого из изомеров в индивидуальных пробах или в бинарных смесях пирокатехин-резорцин и гидрохинон-резорцин рекомендуется для применения в аналитических лабораториях, контролирующих качество природных и очищенных сточных вод.

«ONE-POT» техника получения антиоксиданта кверцетина из бутонов софоры японской (*SOPHORA JAPONICA L.*) в среде субкритической воды

Максименко Е.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Хизриева С.С.,
Ветрова Е.В., Борисенко Н.И.*

НИИ ФОХ Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

*boni@ipoc.rsu.ru

Представленная работа нацелена на разработку и изучение «one-pot» техники для производства природного антиоксиданта – кверцетина (КВ) из бутонов софоры японской (*Sophora japonica L.*) с использованием среды субкритической воды (СБВ).

Обычный способ получения КВ из бутонов софоры японской (рисунок) включает две стадии: 1) получение рутина (РТ) из бутонов цветов путем экстракции с использованием органических растворителей и последующей очисткой; 2) гидролиз экстракта рутина, полученного из цветочных бутонов, для выделения КВ с использованием органических растворителей и минеральных кислот и последующей очистки.

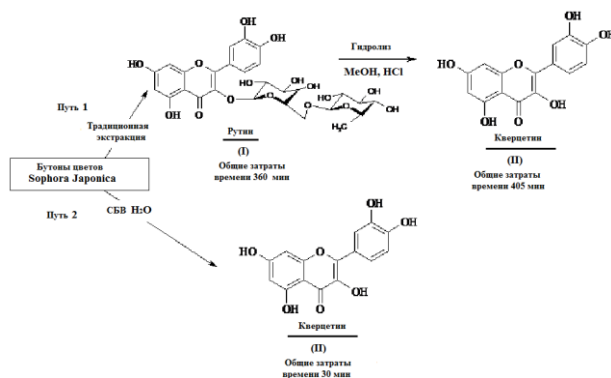


Рисунок – Схемы получения кверцетина из бутонов софоры японской

В данной работе впервые предлагается проводить экстракцию гликозидов КВ, присутствующих в растительной матрице, и их гидролиз в среде СБВ, исключив промежуточные этапы выделения и очистки содержащих РТ экстрактов. Впервые среда СБВ, которая служит в качестве реагента и растворителя, использована для «one-pot» процедуры получения кверцетина с хорошим выходом, используя в качестве сырья бутоны софоры японской. Предложенный подход получения КВ позволяет избежать использования дорогостоящих токсичных органических растворителей, не требует проведения отдельных процедур экстракции и гидролиза, а соответственно и исключает процедуры очистки продуктов экстракции. Высокие выходы кверцетина получены «one-pot» – техникой за время в 13 раз меньше, чем это требуется при использовании традиционных процедур.

Предлагаемый метод имеет потенциал для будущего развития недорогих и экологически чистых технологий производства растительных метаболитов в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (проект № ВнГр-07 / 2017-04).

Использование фосфиноксида радикального в процессах экстракционного извлечения скандия

Мальцева И.Е., Костикова Г.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
galyna_k@mail.ru*

Для проведения процессов экстракционного концентрирования скандия из различных сред наряду с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой могут быть использованы различные фосфиноксиды, обладающие высокой экстракционной способностью по отношению к этому элементу.

Проведено систематическое исследование экстракции скандия и сопутствующих элементов (Fe, Ti, Zr, V) из серноокислых, азотнокислых и солянокислых растворов с использованием в качестве экстрагента фосфиноксида разнорадикального – изоамилдиалкил(C₇-C₉)фосфиноксида (ФОР). Для предотвращения выделения второй органической фазы в качестве разбавителя был использован додекан с добавкой 10% деканола. Найдено, что величины коэффициентов распределения (D) Sc и минеральных кислот увеличиваются с увеличением концентрации ФОР в органической фазе. Азотная кислота экстрагируется лучше серной и соляной, нитрат скандия – существенно лучше хлорида и сульфата. Методом разбавления определен состав экстрагируемых соединений для минеральных кислот (НА·ФОР) и для скандия (ScA₃·3ФОР, где А – Cl⁻ и NO₃⁻; [H⁺·nH₂O·2ФОР]Sc(SO₄)₂⁻).

Рассмотрена возможность селективного извлечения скандия ФОР из солянокислых и азотнокислых растворов, содержащих титан и цирконий. В интервале концентраций кислот 0,5–2М скандий экстрагируется существенно лучше титана и циркония, с увеличением концентрации кислот в равновесной водной фазе наблюдается увеличение коэффициентов распределения скандия. Оптимальными условиями выделения скандия являются следующие: при [HCl] – 2 М, β_{Sc/Ti, Sc/Zr} > 10; при [HNO₃] – 0,5 М, β_{Sc/Zr} – 45, β_{Sc/Ti} – 10; [HNO₃] – 1 М, β_{Sc/Zr} – 10; β_{Sc/Ti} – 21.

С целью изучения возможности использования ФОР в процессах селективного извлечения Sc из гидролизной серной кислоты, получаемой в больших количествах при производстве пигментного диоксида титана, получены зависимости коэффициентов распределения Sc, Ti, Zr, V, Fe от концентрации ФОР в органической фазе при экстракции из 3 М H₂SO₄ (что близко по концентрации к гидролизной серной кислоте). Коэффициенты распределения всех элементов увеличиваются с увеличением концентрации ФОР в органической фазе; Sc, Zr и Ti практически полностью переходят в экстракт при концентрации ФОР более 25% (0,64 М), Fe (III) и V во всем рассмотренном интервале концентраций фосфиноксида практически не экстрагируются (D < 0,01).

Для 25% ФОР получены зависимости коэффициентов распределения элементов от концентрации H₂SO₄ в равновесной водной фазе. D Sc, Zr и Ti достаточно велики, однако их разделения не происходит; V и Fe во всем интервале концентраций кислоты практически не экстрагируются. Отделение скандия от титана и циркония в этом случае возможно на стадии реэкстракции, в частности, при использовании 0,5 М азотной кислоты.

Исследование выполнено в рамках НИР (Регистрационный номер АААА-А16-116110910010-3).

Экстракционно-электрофоретическое раздельное определение тирозина и витамина В₆

Мокишина Н.Я.¹, Пахомова О.А.², Хрипушин В.В.¹

¹*ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", г. Воронеж, moksnad@mail.ru*

²*ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», Елец, Россия*

В настоящее время в качестве экстрагентов активно применяются нетоксичные полимерные материалы. Синтетические полимерные системы являются переносчиками биологически активных веществ *in vitro* и *in vivo*. К числу наиболее перспективных экстрагентов можно отнести блок-сополимеры торговой марки «Плуроник», которые состоят из центрального относительно гидрофобного полипропиленоксидного блока, фланкированного гидрофильными блоками из этиленоксида. В водных растворах молекулы «Плуроников» агрегируют с образованием наноразмерных мицелл, имеющих гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку, и в которые могут быть инкапсулированы витамины для улучшения их растворимости, времени циркуляции в крови и доставки к клеткам органов.

Разработан способ раздельного определения тирозина и витамина В₆, включающий экстракцию их смеси раствором блоксополимера «Плуроник Р-123» из водно-солевого раствора, электрофоретический анализ водной фазы и селективное определение каждого компонента смеси с применением УФ-детектирования. Для экстракционного извлечения аминокислоты и витамина из водного раствора готовили водно-солевой раствор смеси тирозина (2,4 мг/см³) и витамина В₆ (1,8·10⁻² мг/см³), содержание высаливателя (сульфата аммония) в растворе 15% масс., блоксополимер «Плуроник Р-123» растворяли в воде до концентрации 0,09 г/см³. После экстракции в органическую фазу переходит 98,0% тирозина и 98,2% витамина В₆ от их исходного содержания в анализируемом водном растворе.

Регистрировали по две электрофореграммы каждой порции подготовленной пробы, на полученных электрофореграммах проверяли правильность автоматической разметки пиков. Условия определения аналитов: напряжение +25 кВ, температура 30±1°С, ввод пробы под давлением в течение 20 с. Определение тирозина осуществляли при длине волны 254 нм, ведущий электролит – фосфатный буферный раствор с добавкой β-циклодекстрина (рН = 7,8±0,2), витамин В₆ определяли при длине волны 200 нм, ведущий электролит – боратный буферный раствор (рН = 8,9±0,2).

Методом ИК-спектроскопии установлены структуры распределяемых комплексов, рассчитано количественное содержание аналитов в водной и органической фазах, предложены механизмы взаимодействия витамина и аминокислоты с плуроником. Исследования ИК-спектров поглощения водных и водно-солевых растворов тирозина, витамина В₆ и блоксополимера до и после экстракции проводили на ИК-Фурье спектрометре «ФСМ-1202», в спектральном интервале 400–7800 см⁻¹.

Предлагаемый способ характеризуется экспрессностью (продолжительность анализа 40–45 мин) и позволяет практически полностью (до 98%) извлекать тирозин и витамин В₆ из водно-солевой смеси при однократной экстракции без применения вреднодействующих органических растворителей, соотношении объемов водно-солевого раствора и блоксополимера «Плуроник Р-123» 5:1 и использовании в качестве высаливателя сульфата аммония.

Использование субкритических водных экстрактов расторопши пятнистой для обогащения яблочного сока

Павлова Л.В., Платонов И.А.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара
lora-pavlova@mail.ru*

Лица, подвергающиеся экстремальным нагрузкам, нуждаются в специализированном питании, обогащенном витаминами, антиоксидантами, биологически активными веществами (БАВ). При работе в химически загрязненной среде, происходит большая нагрузка на печень человека, так как она несет на себе основную функцию переработки вредных веществ, поступающих в организм. Следовательно, питание должно быть обогащено либо чистыми веществами – гепатопротекторами, либо экстрактами растений, проявляющими гепатопротекторную активность. Для этой цели можно использовать экстракты расторопши пятнистой, как наиболее изученного растения. В составе расторопши пятнистой действующими веществами, оказывающими гепатопротекторную функцию, являются силибин, силидианин, силикристин. Знание действующих веществ необходимо для количественной оценки добавляемого экстракта при обогащении продуктов питания. Расторопша пятнистая в данном случае является наиболее изученной.

В настоящее время активно ведется работа по разработке способов обогащения питания с помощью экстрактов растений, полученных в среде сверхкритического диоксида углерода. В качестве альтернативы CO₂-экстрактам для обогащения питания, в частности напитков, предлагается использовать экстракты расторопши пятнистой, полученные в условиях субкритической воды. Установлено, что в результате экстракции субкритической водой образуется ультрадисперсная система, в которой частицы состоят из действующих веществ расторопши пятнистой: силибина, силидианина, силикристина. Стабильность данных систем возрастает с повышением кислотности среды, а также при большем содержании пектина, который добавлялся в качестве стабилизатора. Концентрации кислоты и пектина варьировались в зависимости от их содержания в яблочном соке.

Органолептическим методом установлено, что добавление субкритического водного экстракта расторопши пятнистой целесообразно проводить в количестве до 4%. При большей концентрации экстракта расторопши в напитке, ухудшаются вкусовые характеристики из-за вяжущего вкуса экстракта расторопши.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/8.9).

Экстракция витаминов В₃ и В₅ с применением блоксополимера «Плуроник»

Пахомова О.А.¹, Мокшина Н.Я.², Лисицкая Р.П.², Харитонова Л.А.²

¹ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», Елец, Россия

²ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", г. Воронеж, moksnad@mail.ru

Актуальным направлением биомедицинских исследований является изучение комплексных соединений – блоксополимеров различного строения с лекарственными препаратами. К числу наиболее изученных амфифильных полимеров относятся блоксополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО) состава (ЭО)_x–(ПО)_y–(ЭО)_x, известные под торговыми марками "Полоксамеры" или "Плуроники", которые могут быть использованы в биохимии, биотехнологии в качестве регуляторов активности мембраносвязанных ферментов.

Витамины группы В являются важнейшими биологически активными соединениями, которые нашли применение в витаминных комплексах, добавках и смесях. Интенсивно разрабатываются новейшие формы лекарственных препаратов на основе витаминов. Цель исследования – изучение особенностей экстракционного разделения витаминов В₃ и В₅, установление количественных характеристик процесса для актуализации применения «Плуроника» в качестве эффективного экстрагента витаминов группы В из водных сред.

Однократную экстракцию витаминов В₃ и В₅ из водно-солевого раствора (высаливатель – сульфат аммония) осуществляли раствором блоксополимера с концентрацией 0,12 г/см³ при содержании витаминов 5,6 и 6,8 мг/см³ соответственно. При соотношении объемов фаз 10:2 наблюдается значительное повышение степени извлечения витамина В₅, при этом витамин В₃ практически полностью остается в анализируемом растворе. Анализ концентрата осуществляли методом капиллярного электрофореза, для разработки методики электрофоретического определения витаминов В₃ и В₅ после их экстракционного разделения подбирали оптимальный состав буферного раствора, тип и концентрацию мицеллообразователя, влияющую на разделяющую способность буферного раствора. Для исключения влияния буферного раствора и экстрагента были получены их электрофореграммы. Регистрировали электрофореграммы, проверяли правильность автоматической разметки пиков, с помощью программного обеспечения «Эльфран», идентифицировали компоненты.

В работе также исследована возможность применения метода люминесцентной спектроскопии для количественного определения витаминов после их экстракции. Для этого были исследованы спектры флуоресценции водных, водно-солевых растворов витаминов В₃ и В₅ и блоксополимера «Плуроник» до и после экстракции при возбуждении длиной волны 405 нм. Спектры люминесценции образцов регистрировали с использованием спектрофлуориметра, созданного на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-UV-VIS (OceanOptics).

В результате исследования получены данные, позволяющие оптимизировать условия эффективного экстракционного разделения витаминов В₃ и В₅, разработать схемы и механизм взаимодействия «Плуроника» с витамином В₅ на основе данных люминесцентной спектроскопии. Кроме того, полученные данные о структурах комплексов витамина с полимером и механизме их взаимодействия могут быть успешно применены при разработке новых форм препаратов для инкапсулирования биологически активных веществ.

Экстракция и электрофоретическое определение сорбиновой кислоты

Пахомова О.А.¹, Мокишина Н.Я.², Котенёв А.С.², Шаталов Г.В.³

¹ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», Елец, Россия

²ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина"
г. Воронеж, Россия, moksnad@mail.ru

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

Сорбиновая кислота (Е-200) относится к пищевым добавкам-консервантам, характеризуется эффективным антимикробным действием, малотоксична, широко используется для консервирования фруктовых и овощных консервов, кондитерских, мясных и рыбных продуктов, соков и безалкогольных напитков. В разумных дозах сорбиновая кислота оказывает положительное влияние на человеческий организм, повышая иммунитет и способствуя детоксикации организма, однако при употреблении Е-200 возможны кожные заболевания. Поэтому необходимость контроля содержания сорбиновой кислоты в продуктах является актуальной аналитической задачей.

Нами разработана экстракционно-электрофоретическая методика определения сорбиновой кислоты в модельных водных растворах, включающая жидкостную экстракцию аналита раствором водорастворимого сополимера и электрофоретический анализ концентрата. В качестве экстрагента применяли сополимер N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (ВФ-ВДМП) в соотношении 9:1 соответственно, который обладает высокой комплексообразующей способностью. Характеристическая вязкость сополимера составляла 0,396 г/дл в растворе HCl, сополимеризацию проводили в условиях, исключающих наличие кислорода воздуха, используя аргон.

Для установления наиболее оптимальных условий экстракции сорбиновой кислоты варьировали соотношение объемов водной и органической фаз (г), концентрации сополимера и аналита, рН водного раствора. Максимальная степень извлечения при одноразовой экстракции сорбиновой кислоты ($\approx 95\%$) достигнута при следующих условиях: $r = 10:4$; $C_{\text{ВФ-ВДМП}} = 0,15 \text{ г/см}^3$, $C_{\text{к-ты}} = 0,045 \text{ г/см}^3$, высаливатель – хлорид аммония. Отметим, что сополимер ВФ-ВДМП оказался более эффективным экстрагентом по отношению к сорбиновой кислоте, чем ранее примененный нами сополимер N-винилформамида с N-винилимидазолом, в системе с которым степень извлечения едва превышала 90%.

Для определения сорбиновой кислоты после экстракции применяли метод внешнего стандарта с построением многоточечных градуировочных графиков. Для этого из стандартных растворов были приготовлены четыре градуировочных и снято восемь электрофореграмм. Электрофоретическое разделение осуществляли в кварцевом капилляре с ведущим электролитом ($7,5 \text{ ммоль/дм}^3$ раствор парааминобензойной кислоты), обеспечивающим детектирование кислоты в косвенном варианте, который применяется для регистрации компонентов, не имеющих собственного поглощения в УФ-диапазоне. При разделении непоглощающие ионы пробы замещают строго эквивалентно поглощающими ионами ведущего электролита и в зоне детектирования наблюдается уменьшение оптической плотности. На электрофореграмме появляются отрицательные пики, площади которых пропорциональны концентрациям определяемых ионов. Требуемое значение рН ведущего электролита (5,75) достигается при добавлении к нему раствора гистидина и $0,12 \text{ ммоль/дм}^3$ тетрадецилтриметиламмония бромиды. Разработанный способ определения сорбиновой кислоты позволяет определять консервант в пищевых продуктах, напитках и сырье большинства производств.

Ионные жидкости и около: новые растворители и двухфазные системы для «зеленой» экстракции

Плетнев И.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

pletnev@analyt.chem.msu.ru

Главное в экстракции (из водных растворов) – не смешивающийся с водой растворитель (говоря более строго – отделяющаяся от воды, при контакте с ней, жидкость). Его свойства в значительной мере предопределяют как схему извлечения – и определения, в случае аналитики! – целевого соединения, так и многочисленные операционные, экономические, экологические и т.д. характеристики процесса разделения.

Подходящих для экстракции растворителей не так уж много, особенно учитывая, что они должны быть доступны и недороги. В последние десять-двадцать лет к этим требованиям добавляются – и приобретают характер императивный, господствующий над остальными – требования экологической «дружественности», безопасности, биосовместимости и биоразлагаемости. Химия движется в сторону «зеленой» химии, и экстракция вынуждена тоже становиться более зеленой. Ряд классических растворителей, пригодных для экстракции, просто выводится из оборота (достаточно напомнить об ограничениях на использование бензола), и этот процесс только набирает силу. Как естественный обратный процесс, активизируется поиск новых, более зеленых, двухфазных систем.

В докладе обсуждаются перспективы зеленой экстракции, связанные с относительно новыми растворителями, двухфазными системами жидкость-жидкость, а также с приемами проведения экстракции.

Рассматриваются представления о зеленых растворителях. Среди перспективных вариантов замены традиционных растворителей особое внимание уделяется ионным жидкостям, ИЖ (IL). Обсуждаются классические и более современные ИЖ, включая т.н. гидрофильно-гидрофобные ИЖ. Для ИЖ, различающихся типами используемых катионов и анионов, даются примеры извлечения ионов металлов и органических веществ, затрагиваются соответствующие механизмы экстракции, сходство и различие с обычными молекулярными растворителями. Обсуждаются (микро)экстракция в возникающий *in situ* растворитель; приемы проведения гомогенной экстракции; растворители с переключаемой гидрофильностью.

Рассматриваются двухфазные водные системы, ДФВС (aqueous biphasic systems, ABS), основанные на применении водорастворимых ИЖ в сочетании с высаливателями (не обязательно неорганическими солями); связь ИЖ-ДФВС с более известными ДФВС на основе водорастворимых полимеров и на основе гидрофильных растворителей; использование в ДФВС органических солей, не являющихся ИЖ; наконец, ДФВС без высаливателей.

Обсуждаются все более популярные в последнее время близкие родственники ИЖ – эвтектические ионные растворители (deep eutectic solvents, DES), преимущественно составленные на основе хлорида холина; их специфика и перспективы использования для экстракции из растворов и экстрагирования из твердых образцов.

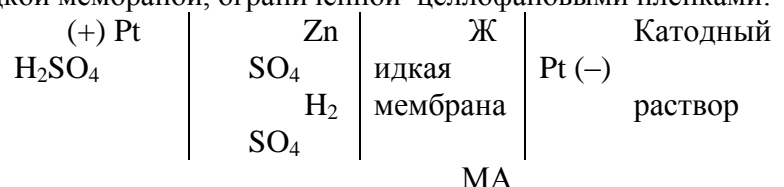
Мембранная экстракция цинка(II) с электроосаждением металла в принимающем растворе

Садырбаева Т.Ж.

Институт неорганической химии Рижского технического университета,
Рига, Латвия, sadyrbaeva@hotmail.com

Цинк и его соединения широко используются в металлургии, в органическом синтезе, в медицине, в производстве аккумуляторов, пигментов красок и люминофоров, поэтому извлечение ионов Zn(II) из растворов имеет важное практическое значение. Для экстракции Zn(II) используют катионообменные экстрагенты, например ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Наложение на систему с жидкой экстракционной мембраной электрического поля позволяет интенсифицировать транспортный процесс и комбинировать его с катодным электроосаждением металла.

В экспериментах использовали четырехкамерную ячейку с плоскими платиновыми электродами и жидкой мембраной, ограниченной целлофановыми пленками:

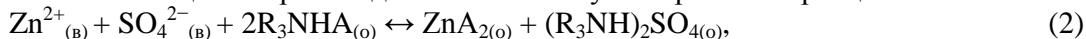


Жидкими мембранами служили растворы Д2ЭГФК с добавками три-*n*-октиламина (ТОА) в 1,2-дихлорэтаноле (объем 2 см³, толщина 0,2 см). Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме.

В органических растворах Д2ЭГФК в присутствии ТОА образуется ионная пара:

$$HA + R_3N \leftrightarrow R_3NH^+A^- \quad (1)$$

Извлечение цинка происходит по механизму бинарной экстракции:



где HA – Д2ЭГФК, R₃N – три-*n*-октиламин, в – водная фаза, о – органическая фаза.

Без электрического поля перенос Zn(II) через жидкую мембрану не наблюдается. В условиях электродиализа интенсифицируется извлечение Zn(II) в органическую фазу, происходит перенос ионов металла в принимающий раствор и электроосаждение из 0,01–0,04 М растворов серной, соляной, хлорной, азотной и уксусной кислот. Практически полное (> 98%) извлечение Zn(II) из отдающего раствора, содержащего 0,01 М ZnSO₄ в 0,01 М H₂SO₄, достигается за 0,5–2 часа электродиализа при плотности тока 5,7 мА/см². Процесс электродиализа заканчивается резким подъемом напряжения в системе, вызванным обессоливанием отдающего раствора и соответствующим полному извлечению Zn(II) в органическую фазу. Повышение концентрации кислоты в принимающем растворе приводит к увеличению продолжительности процесса. Повышение плотности тока способствует сокращению продолжительности электродиализа, но снижает степень электроосаждения металла. Наиболее высокие степени реэкстракции и электроосаждения Zn(II), составляющие 75 и 45% соответственно, получены в условиях умеренной плотности тока 2,8 мА/см².

При повышении исходной концентрации Zn(II) в отдающем растворе (5,7·10⁻³–1,19·10⁻¹ М) поток катионов Zn²⁺ через жидкую мембрану возрастает, но степени экстракции и электроосаждения металла снижаются.

Увеличение содержания H₂SO₄ в отдающем растворе (5·10⁻³–1,0 М) приводит к значительному снижению скорости извлечения и переноса ионов Zn(II) через жидкую мембрану. Оптимальная кислотность раствора ZnSO₄ – 5·10⁻³ М H₂SO₄.

Увеличение содержания ТОА в органической фазе значительно повышает электропроводность мембранной системы, а увеличение содержания Д2ЭГФК может привести к снижению электропроводности.

Сравнительное исследование термической устойчивости экстракционных систем на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот в разбавителе F-3 при давлении выше атмосферного

*Скворцов И.В., Белова Е.В.
ФГБУН ИФХЭ РАН, Москва, b1174@bk.ru*

Разработанный в 2001 году классический UNEX-процесс заключался в совместном извлечении цезия, стронция, нептуния, плутония, америция и редкоземельных элементов непосредственно из высококислых (до 6М HNO₃) ВАО или растворенных в 3М HNO₃ негоряемых остатков ВАО с помощью экстракционной системы на основе 0.08М ХДК, 0.01-0.02М Ph₂Bu₂CMPO и 0.35–0.6 об.% ПЭГ-400 в полярном разбавителе F-3. К недостаткам разработанного классического экстрагента UNEX-процесса можно отнести присутствие фосфор- и сераорганических реагентов в системе, что не позволяет сжигать отработанные экстракционные растворы без образования дополнительных твердых отходов сульфатов или фосфатов (CHON-концепция). Частично избавиться от указанных недостатков позволяют последующие модификации UNEX-процесса, предлагающие азотсодержащие полидентатные комплексообразователи, такие как ди(N-этил-4-этиланилид) 2,2'-бипирири-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9), ди(N-этил-4-фторанилид) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (Et(pFPh)DPA), ди(N-этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипирири-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7) для извлечения ТПЭ и РЗ в органическую фазу, что позволяет проводить простое сжигание отработанных органических реагентов (CHNO-концепция). Однако их радиационная стойкость изучена недостаточно.

Для сравнительного анализа взаимодействия компонентов экстракционных систем на основе DYP-9, DYP-7 и Et(pFPh)DPA в разбавителе F-3 в аварийных режимах были проведены эксперименты с использованием автоклава и определены зависимости параметров газовыделения от температуры и дозы облучения.

Показано, что в ходе нагрева как образцов разбавителя F-3, так и экстракционных смесей с азотной кислотой протекают окислительные процессы, сопровождающиеся газовыделением, однако они не носят ярко-выраженного автокаталитического характера. В закрытых аппаратах для необлученных двухфазных систем заметное газовыделение наблюдали при температурах около 110°C, при этом оно не сопровождалось значительными экзотермическими эффектами. Зафиксированные значения давлений (18–23 атм) при нагреве облученных образцов в автоклаве оказались меньше, чем в случае нагрева экстракционных систем, содержащих ТБФ в сравнимых условиях (до 60 атм); достигаемые перегревы образцов за счет протекания экзотермических процессов (4–10°C) оказались существенно ниже по сравнению с экстракционными системами, содержащими ТБФ (более 100°C). Таким образом, при внешнем тепловом воздействии исследуемые экстракционные системы с разбавителем F-3, даже в случае радиационной деградации и затруднении выхода технологических сдувок, в том числе в вследствие механического внешнего воздействия на коммуникации и оборудование, представят меньшую опасность по сравнению с экстракционными системами на основе ТБФ, используемыми на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

Системы вода – неионный ПАВ – высаливатель для концентрирования и определения катионов металлов

Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А.

*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
stankova11@mail.ru*

Одним из направлений развития неклассических методов экстракции является экстракция в точке помутнения (cloud point extraction). Концентрирование осуществляется за счет способности растворов многих неионных ПАВ расслаиваться на две жидкие фазы при нагревании выше определенной температуры (температуры помутнения). При этом вследствие высокой полярности и гидрофильности образующейся фазы, возможно концентрирование органических реагентов и их комплексов с металлами плохо экстрагирующихся в органический растворитель. В ряде случаев, с целью снижения температуры помутнения, используют введение неорганических солей и некоторых органических веществ.

В качестве объектов исследования выбраны синтанол ДС-10 (моноалкилполиэтиленгликоль, $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_mH$, где $m = 8-10$, $n = 10-18$, ТУ 2483-004-71150986-2012) и неол АФ 9-12 (оксиэтилированный нонилфенол, $(C_9H_{19}(C_6H_4O)(CH_2CH_2O)_nH$, где $n = 12$, ТУ 2483-077-05766801-98). Ранее нами показано, что осуществление процесса экстракции при температуре выше комнатной позволяет снизить концентрации компонентов экстракционной системы, увеличить степень концентрирования, уменьшить время установления равновесия, тем самым ускорив выполнение анализа. Оптимальным высаливателем при этом является хлорид натрия.

С целью определения возможности осуществления экстракции в системах вода – неол АФ-9-12 (синтанол ДС-10) – NaCl при 60°C исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов. Установлено, что с наибольшими коэффициентами распределения в фазу ПАВ концентрируется ряд трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый, хромазурол S) и азокрасителей (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, магнезон, сульфарсазен). Для дальнейших исследований выбраны реакции комплексообразования свинца с сульфарсазеном и кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН).

Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что в экстракте образуется комплекс состава ПАН : Со = 2:1 ($pH = 2,6-3,9$, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^3$) и сульфарсазен : Pb = 1:1 ($pH = 9-10$, $\epsilon = 7,1 \cdot 10^3$), что сопоставимо с известными экстракционно-фотометрическими методиками с использованием органических растворителей.

Полученные результаты позволили разработать методику спектрофотометрического определения кобальта с ПАН с предварительным концентрированием в системе вода – синтанол ДС-10 – NaCl с диапазоном определяемых содержаний 0,25 до 2,00 мкг/мл и атомно-абсорбционного определения свинца с предварительным концентрированием в системе вода – неол АФ-9-12 – вода. Методики апробированы на модельных растворах, сточных и природных водах.

Экстракция нитратных, тиоцианатных комплексов скандия в присутствии РЗЭ, сопутствующих элементов и его определение с применением двухфазных водных систем

*Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Алемасова Н.В.**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,

**ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, simonovatn@yandex.ru*

Проведено сравнительное изучение закономерностей экстракции нитратных и тиоцианатных комплексов скандия в двухфазных водных системах (ДВС) без введения дополнительных реагентов с учетом влияния природы высаливателя [1]. Тиоцианатные комплексы скандия извлекаются из концентрированных растворов KSCN и смеси высаливателей $\text{NaNO}_3 + \text{KSCN}$ ПЭГ-3000, ПЭГ-115, изопропанолом на 98–99%. Степень извлечения нитратных комплексов аналита ПЭГ и ИПС составляет 96, 97 и 58% соответственно и обусловлена условиями гидратации и сольватации в равновесных фазах системы. Извлечение скандия изопропанолом увеличивается в ряду высаливателей $\text{NaClO}_4 < \text{LiCl} < \text{NaNO}_3 < \text{KSCN}$ и коррелирует с устойчивостью соответствующих комплексных соединений аналита.

Оптимизированы условия извлечения скандия: соотношения водной и органической фазы, время встряхивания, кислотность среды, концентрация лиганда, экстрагента. Методами сдвига равновесий, насыщения, ИК-спектроскопии установлен состав экстрагируемых соединений. Межфазное распределение скандия в ДВС происходит по гидратно-сольватному механизму.

Показана возможность отделения скандия от РЗЭ при использовании ИПС и смеси высаливателей $\text{NaNO}_3 + \text{KSCN}$. Коэффициенты разделения аналита и РЗЭ цериевой группы составляют 76–176, иттриевой – 21–56. Изучено влияние сопутствующих элементов: алюминия, железа(III), меди(II), титана, циркония и др. Определены допустимые количества и предложены приемы устранения их мешающего влияния. Установлено повышение избирательности определения скандия в присутствии висмута(III) в экстракционном варианте.

Предложены альтернативные методики экстракционно-комплексометрического, комбинированные методики фотометрического определения скандия с хромазуолом S, арсеназо III в алюминиевом сплаве, оксидах РЗЭ, продуктах переработки «красного шлама». Правильность разработанных методик оценена методом «введено – найдено», сравнением с результатами АЭС-ИСП и рентгенофлуоресцентным методов. Методики отличаются экспрессностью, применением коммерчески доступных, малоопасных экстрагентов. Продолжительность определения не превышает 30 мин., S_T составляет 0,008 для комплексометрического и 0,046 для спектрофотометрического определения.

Библиографические ссылки

1. Simonova T.N., Fedotov A.N., Alemasova N.V. Extraction of scandium nitrate and thiocyanate complexes using two-phase aqueous systems and determination of scandium // J. Anal. Chem. – 2018. – V. 73. № 1. – P. 18–22.

Мицеллярно-экстракционное концентрирование и тест-определение некоторых фенолов

Такиаитова Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю.

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
Институт химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I, Саратов
musja2525@mail.ru*

Известно, что фенол и его производные обладают канцерогенными, тератогенными, кумулятивными свойствами и имеют низкие значения ПДК (например, ПДК в воде фенола и резорцина составляет 0,001 мг/л). Разработка простых в исполнении, недорогих, чувствительных и селективных аналитических методов, в том числе тест-методов определения фенолов, является актуальной задачей, которая требует для фенолов предварительного их концентрирования. Для этого применяют жидкостно-жидкостную, твердофазную, сверхкритическую флюидную, парофазную экстракцию, экстракционное вымораживание и др. Эта стадия пробоподготовки часто приводит к удорожанию анализа и связана, как правило, с применением токсичных и летучих органических растворителей.

Альтернативой органическим растворителям являются разбавленные водные растворы нелетучих, малотоксичных ПАВ для концентрирования веществ по методологии на основе "точки помутнения" (СР-экстракция). Эта методология применима для концентрирования аналитов как неорганической, так и органической природы с высокими значениями коэффициентов извлечения и сочетается со спектрофотометрией, высокоэффективной жидкостной хроматографией, капиллярным электрофорезом, мицеллярно-электрокинетической хроматографией.

Нами предложен способ СР-концентрирования и тест-определения фенола, резорцина и флороглюцина, основанный на реакции их дериватизации с 4-нитрофенилдиазонием в присутствии смешанных мицеллярных сред катионных и неионных ПАВ. В качестве тест-средств предложены мицеллярно-насыщенные фазы ПАВ, которые эффективно концентрируют продукты взаимодействия исследованных систем – анионных форм соответствующих азосоединений (степень извлечения варьировала от 85 до 99%).

Для количественной оценки содержания указанных фенолов регистрировали интенсивности окраски мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ при помощи цифрового фотоаппарата. Для построения количественных зависимостей применяли как отдельные цветометрические параметры R, G, B, так и геометрические параметры построенных лепестковых диаграмм: площадь (S) и периметр (P). Область линейности градуировочных зависимостей наблюдалась в пределах $1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ М для фенола и $1 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М для резорцина и флороглюцина.

Разработанный мицеллярно-экстракционный цветометрический способ определения фенола апробирован для его определения в лекарственном препарате «Резорцинол». Погрешность цветометрического определения резорцина не превысила 7–8%, при этом установленные содержания резорцина хорошо согласуются с таковыми, заявленными производителем.

Предложены тест-варианты суммарного определения исследованных фенолов в водных средах. Высказаны соображения о роли катионных ПАВ (стабилизируют окраску аналитических форм азосоединений), образующих смешанные мицеллы с неионными ПАВ. Показаны пути повышения селективности цветометрического тест-определения фенолов в их смесях с предварительным СР-концентрированием их разных аналитических форм.

Разработка новых методов микроэкстракции и их применение в химическом анализе пищевых продуктов

Тимофеева И.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
i.i.timofeeva@spbu.ru*

Современное индустриальное сельское хозяйство в наши дни практически невозможно представить без использования антибиотиков и пестицидов. Остаточные количества пестицидов, обладая кумулятивной способностью, создают угрозу для здоровья человека, отрицательно воздействуя на иммунную и нервную системы, а также на репродуктивную функцию. Чрезмерное применение антибиотиков в сельском хозяйстве приводит к появлению устойчивых к лечению штаммов бактерий и генов резистентности, которые могут передаваться людям. Поэтому контроль этих веществ в продуктах питания является важной задачей аналитической химии.

Среди методов разделения и концентрирования, применяемых при определении антибиотиков и пестицидов различных классов, широкое применение находят экстракционные методы, особенно жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ). Однако, классическая ЖЖЭ требует больших объемов токсичных растворителей, весьма продолжительна по времени, и не поддается автоматизации при наличии стадии центрифугирования. В данной работе предложены новые микроэкстракционные методы, основанные на диспергировании экстрагентов в водной фазе за счет ионизации диспергирующих органических растворителей или фазовых переходов в экстракционных системах. Особое внимание в исследованиях уделялось автоматизации предложенных микроэкстракционных методов на принципах проточного анализа и комбинированию автоматизированных схем с инструментальными методами (ВЭЖХ с флуоресцентным типом детектирования и ВЭЖХ-МС/МС). Аналитические возможности разработанных методов подтверждены в автоматизированных методиках высокочувствительного и селективного определения антибиотиков фторхинолонового ряда и пестицидов в различных продуктах питания.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (Грант № 31 16-33-60126).

Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы

Федотов П.С., Спиваков Б.Я.

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

Определение следовых количеств органических веществ представляет собой быстро развивающуюся область аналитической химии. Несмотря на высокую эффективность современных физико-химических методов детектирования, определение как органических, так и неорганических веществ в ряде случаев требует специальной подготовки образца к анализу: избирательного выделения определяемых компонентов и их концентрирования.

Перечень органических соединений, прежде всего, входящих в список экологически вредных, и поэтому нормируемых, достаточно обширен: пестициды, фенолы, полициклические ароматические углеводороды, лекарственные препараты, наркотические вещества и др. Если принять во внимание разнообразие матриц, которые нужно анализировать (образцы окружающей среды, биологические объекты, пищевые продукты), становится понятным, насколько сложной является задача разработки комбинированных аналитических методов определения органических соединений.

Для выделения и концентрирования органических веществ применяют различные методы, в том числе сорбционные, среди которых значительное место занимает твердофазная экстракция (ТФЭ). Применению метода ТФЭ в органическом анализе посвящены многочисленные работы, в том числе ряд обзоров и монографий, в которых главным образом рассмотрены методы ТФЭ, которые мы будем называть «традиционными». К ним относятся методы, основанные на использовании гранулированных материалов, которыми заполнены картриджи, колонки или шприцы. Традиционные методы включают и сочетание концентрирования и выделения органических веществ с помощью ТФЭ с их последующим (*off-line*) или одновременным (*on-line*) определением с использованием, например, хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Вместе с этим в последние годы активно развиваются другие «нетрадиционные» и весьма перспективные методы ТФЭ, такие, как твердофазная микроэкстракция (*solid phase micro extraction*), дисперсионная ТФЭ (*dispersive SPE*), матричная ТФЭ (*matrix solid phase dispersion*), динамическая ТФЭ (*solid phase dynamic extraction*), динамическая ТФЭ в варианте парофазного анализа (*headspace dynamic solid phase extraction*), микроэкстракция в набивном патроне (*micro extraction by packed sorbent*), ТФЭ с перемешиванием (*stir-bar sorptive extraction*), магнитная ТФЭ и др. В целом, данные приемы обеспечивают миниатюризацию ТФЭ [1]. В настоящей работе обобщены имеющиеся данные о нетрадиционных методах ТФЭ, сделана оценка их возможностей и перспектив применения для выделения и концентрирования органических веществ.

Библиографические ссылки

1. Płotka-Wasyłka., Szczepanska N., de la Guardia M., Namiesnik J. Miniaturized solid-phase extraction techniques. *Trends Anal. Chem.* 73 (2015) 19–38.

Мицеллярная экстракция ПАВ – эффективный метод извлечения синтетических красителей из продуктов питания

Шестопалова Н.Б.¹, Чернова Р.К.²

¹ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, кафедра общей, биоорганической и фармацевтической химии, г. Саратов

²ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, г. Саратов
shestopalovanb@yandex.ru

Современные технологии при производстве самых разнообразных продуктов питания широко используют синтетические пищевые красители (СПК). Содержание последних нормировано и подлежит контролю. Обязательной стадией при определении СПК является предварительное их извлечение (концентрирование) из сложных матриц пищевых продуктов. Настоящая работа посвящена оценке эффективности жидкость – жидкостной (Ж-Ж) и особенно мицеллярной экстракции на базе ПАВ в решении указанного вопроса. Рассмотрено экстракционное концентрирование 14 СПК, разрешенных к употреблению в РФ, ЕС и США из безалкогольных напитков, порошков желе и киселя, карамели, джемов, варенья, желатиновых десертов, йогуртов, фармацевтических препаратов и др. Показано, что для классического варианта (Ж-Ж) экстракции СПК, нашедшего ограниченное применение, в качестве экстрагентов преимущественно применяют ацетон и его смеси с изопропанолом и диоксаном в сочетании с высаливателем Na_2SO_4 . Более широко рассмотрен современный способ мицеллярной экстракции с применением ПАВ («cloud point extraction»). Преимущества последней: малый объем образующейся мицеллярной фазы, высокие коэффициенты распределения экстрагируемых красителей, быстрое фазовое разделение, доступность, дешевизна, нетоксичность и негорючесть ПАВ. Показано, что в качестве экстрагентов в основном применяют неионные ПАВ: полиоксиэтилированные алкилфенолы (Тритон X-100, Тритон X-114), их промышленные аналоги (ОП-7, ОП-10) в присутствии сильных электролитов – высаливателей (хлориды, сульфаты, фосфаты щелочных металлов, аммония и др.). Изучена возможность применения мицеллярных фаз других классов ПАВ на примере оксиэтилированных производных алкилфенолов, спиртов, амидов, сложных эфиров, блоксополимеров этиленоксида и др. для экстракции СПК.

Экспериментально установлены значения температур помутнения в системах nПАВ – H_2O . Для красителей азорубина и бромтимолового синего рассчитаны значения коэффициентов распределения и степеней извлечения мицеллярными фазами nПАВ и дана их сравнительная характеристика. На примерах 60 синтетических красителей разных классов показана универсальная экстрагирующая способность мицеллярных фаз nПАВ. Изучено влияние заряда ионных форм СПК на параметры экстракции моноазосоединений, образующих одно-, двух- и трех-зарядные анионы. Показано, что для моноазосоединений с одинаковой степенью гидрофобности, содержащих от 1 до 3 сульфогрупп, наблюдается снижение степени экстракции пропорционально увеличению заряда аниона от 98,2 до 76,5% и от 83,7 до 44,1% соответственно. Повышение степени экстракции в мицеллярные фазы nПАВ (более 85%) отмечено для одинаково заряженных форм СПК, содержащих более гидрофобный нафтольный фрагмент по сравнению с бензольным.

Приведены примеры разработанных методик определения СПК более чем в 10 пищевых объектах и дана сравнительная характеристика правильности полученных результатов сравнением с данными, полученными другими независимыми методами.

Разработка методики проведения гидродинамических расчетов многофазных процессов применительно к процессу экстракции

*Шереметьева У.Ф., Бочкарева А.А., Белоногова Е.А., Макеева И.Р.
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск
u.f.sheremetyeva@vniitf.ru*

Для обоснования безопасности технологических процессов ПЯТЦ в 2017 г. в рамках работ по проектному направлению «Прорыв» в РФЯЦ ВНИИТФ проводилась разработка гидродинамической модели процесса экстракции. Для обоснования безопасности проведения процессов необходимо рассчитывать распределение концентраций с учетом протекания химических реакций и тепловыделения потоков в аппаратах, емкостях и внутри защитных барьеров.

Для разработки гидродинамических моделей выбран свободно распространяемый программный пакет OpenFOAM [1]. Модульная структура OpenFOAM позволяет модифицировать пакет под свои нужды, добавлять новые и изменять встроенные библиотеки с реализацией необходимых уравнений состояния веществ, моделей энергии, теплообмена и др.

В центробежном экстракторе исходная смесь и несмешиваемый растворитель подаются в камеру смешения. В результате химических реакций происходящих при контакте двух фаз происходит массообмен между фазами. Под действием центробежных сил и разности плотностей происходит разделение потока на легкую и тяжелую фазы. Фазы выводятся из экстрактора самотеком в следующий экстрактор или в приемник [2].

В результате работы разработана методика проведения гидродинамических расчетов многофазных процессов с учетом химических реакций применительно к процессу экстракции. Проведенные тестовые расчеты показали, что разработанные модели адекватно описывают скорость протекания химических реакций и распределение концентраций в аппарате.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-01-00873.

Библиографические ссылки

1. [Электронный ресурс]. – <http://www.OpenFOAM.org>.
2. http://www.rousselet-robotel.com/brochures/Monostage_centrifugal_contactors_VXP_Eng.pdf, 13.10.17.

Определение тиабендазола в биологическом материале с применением экстракционных методов

Шорманов В.К., Щербаков Д.П.

Курский государственный медицинский университет, Курск

D.Sherbakov90@yandex.ru

Изучены особенности выделения тиабендазола (2-(4-тиазолил)-1H-бензимидазола) из трупного материала 13 изолирующими агентами органической и неорганической природы в режиме настаивания.

Установлено, что наибольшие значения степени извлечения тиабендазола достигаются при использовании в качестве изолирующего агента диметилкетона. Исследована зависимость степени извлечения анализируемого вещества диметилкетона от ряда факторов (продолжительности контакта изолирующего агента с биологической матрицей, массового соотношения биоматериала и изолирующего агента, кратности настаивания и концентрации аналита в биологической матрице).

Выявлено, что оптимальные условия извлечения аналита диметилкетона могут быть достигнуты уже при двукратном настаивании в условиях, когда масса изолирующего агента как минимум в два раза превышает массу биологического материала, а продолжительность контакта изолирующего агента и биоматрицы на каждом этапе настаивания составляет не менее 45 минут.

Очистка тиабендазола, выделенного из биоматериала, осуществлялась жидкость-жидкостной экстракцией на основе особенностей распределения данного вещества в двухкомпонентных системах, включающих водный раствор и гидрофобный органический растворитель. Изучалось влияние на характер распределения природы экстрагента, реакции среды водного слоя, высаливающего эффекта электролитов, вводимых в водный слой, насыщения органического слоя водой.

Коэффициент распределения тиабендазола был наиболее высок в условиях применения системы «водный раствор с рН 5–7 – дихлорметан» при условии насыщения водного слоя электролитом (хлорид натрия). Наименьшие значения коэффициента распределения отмечалось при использовании систем, водной фазой в которых являлись растворы с рН 1–3, а органической – малополярные растворители из группы предельных углеводородов (гексан, гептан).

Рассчитаны значения кратности экстрагирования, необходимой для извлечения заданных количеств тиабендазола из водных растворов в оптимальных условиях.

Выяснено, что наибольшие значения степени однократной экстракции (97,8–98,4% при $r = 1$) достигаются дихлорметаном при насыщении биологической жидкости хлоридом натрия и значениях реакции среды, близких к нейтральному (рН 5–7).

Изучены возможности дополнительной очистки тиабендазола в макроколоне гидроксированного сорбента при элюировании мало- и среднеполярными подвижными фазами. Оптимальные условия хроматографирования достигались при использовании в качестве сорбента силикагеля L 40/100 мкм, а в качестве элюента – системы растворителей диметилкетон-дихлорметан (9,5:0,5).

Тиабендазол в извлечениях определяли методом ГХ-МС (колонка HP – 5MS 30 м×0,25 мм с неподвижной фазой (5%-фенил)-метилполисилоксан, газ-носитель – гелий). Начальная температура колонки – 100°C (изотермическая выдержка 1 мин), её увеличивали со скоростью 35°C в минуту до 300°C (изотермическая выдержка при конечной температуре 15 мин). Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Масс-спектры регистрировали по полному ионному току в диапазоне 41–650 m/Z. Расчёт количественного содержания проводили, используя уравнение градуировочного графика.

III. ВЫДЕЛЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

Экстракционное разделение трехвалентных актинидов и лантаноидов производными N-содержащих фосфиноксидов

Андреади Н.Г.¹, Матвеев П.И.¹, Борисова Н.Е.¹, Закирова Г.Г.¹,
Петров В.Г.¹, Белова Е.В.², Калмыков С.Н.^{1,2} и Мясоедов Б.Ф.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; ²ИФХЭ РАН, Москва, petr.i.matveev@gmail.com

Фосфиноксидные экстрагенты – перспективные лиганды, применяемые при экстракции редкоземельных и актинидов. В данной работе рассмотрены фосфиноксиды на основе пиридина (рисунок).

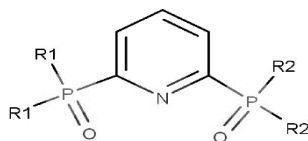


Рисунок – Общий вид структуры исследуемых экстрагентов

Исследованы экстракционные свойства соединений, перечисленных в таблице, для системы «0,001 моль/л лиганда в нитробензоле – водный раствор 3 моль/л HNO₃». Проведена экстракция Am(III), Cm(III) и Ln(III).

Таблица – Экстракционные свойства (коэффициенты распределения и разделения америция и европия) исследуемых экстрагентов

Шифр	R1	R2	D(Am)	D(Eu)	SF(Am/Eu)
L1	фенил	фенил	1,38	0,24	5
L2	фенил	третбутил	0,05	0,06	1
L3	третбутил	третбутил	0,001	0,001	1
L4	фенил	3,5-диметилфенил	91	5	18
L5	3,5-диметилфенил	3,5-диметилфенил	317	11	28
L6	3-этилфенил	3-этилфенил	4	1,2	3
L7	фенил	октил	19	6	3
L8	октил	октил	0,19	0,87	5
L9	циклогексил	циклогексил	0,001<	0,001<	–

Как видно из таблицы, экстрагенты с необъемными заместителями (L1, L4-8) обладают относительно высокими коэффициентами распределения D, а для экстрагентов L2-3 и L9 с объёмными заместителями коэффициенты распределения крайне малы. Расчётами (DFT, функционал B3LYP, базис def2-SVP) было показано, что наблюдаемая экстракционная эффективность коррелирует с энергией предорганизации лигандов. Наибольшую селективность при разделении пары Am/Eu демонстрируют мета-замещенные фенил фосфиноксиды. Для лиганда L1 была подробно исследована экстракция кюрия(III) и было показано, что коэффициент разделения Am/Cm равен 3,0–3,5.

Также была исследована радиационная стойкость лиганда L1 под действием внешнего гамма-облучения. Показано, что данный лиганд при облучении до поглощенной дозы в 350 кГр теряет не более 10% от экстракционной эффективности.

Таким образом, новый класс экстрагентов демонстрирует умеренную селективность при разделении Am/Ln и относительно высокую радиационную стойкость. Тем не менее, дальнейшая модификация экстрагентов необходима для увеличения растворимости в слабополярных алифатических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10451).

Разработка методики проведения гидродинамических расчетов процесса растворения ОЯТ с учетом химических реакций и энерговыделения

*Бочкарева А.А., Шереметьева У.Ф., Белоногова Е.А., Макеева И.Р.
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск
a.a.bochkareva@vniitf.ru*

В рамках работ по проектному направлению «Прорыв» в 2017 г. в РФЯЦ ВНИИТФ проводилась разработка методики проведения гидродинамических расчетов многофазных процессов применительно к процессу растворения ОЯТ и разработка теплофизической модели аппарата растворения. Для обоснования безопасности необходимо проведение расчетов теплофизических и гидродинамических параметров с учетом протекания химических реакций и тепловыделения, обусловленного распадами ядер нестабильных изотопов.

Для разработки гидродинамических моделей выбран свободно распространяемый программный пакет OpenFOAM [1].

Аппарат растворения представляет собой емкость с многофазной многокомпонентной смесью, состоящей из дисперсной фазы (порошка оксидов) и сплошной фазы (раствора азотной кислоты) [2]. На процесс растворения в аппарате влияет выделение энергии, обусловленное протеканием химической реакции, движение дисперсных частиц, выделение энергии, обусловленное распадом ядер, перемешивание раствора, теплообмен между дисперсной и сплошной фазой.

В результате работы разработана методика проведения гидродинамических расчетов многофазных процессов с учетом химических реакций и тепловыделения. Проведенные тестовые расчеты показали, что разработанная модель адекватно описывает скорость протекания химических реакций, распределение температурных и концентрационных полей в аппарате.

Для оценки температуры раствора в конце цикла растворения проведена серия нестационарных расчетов в различных постановках. В расчетах оценивается влияние скорости растворения, размера частиц и скорости перемешивающего устройства на распределение полей температур, скоростей и концентраций в аппарате.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-01-00873

Библиографические ссылки

1. [Электронный ресурс]. – <http://www.OpenFOAM.org>.
2. Marc P., Magnaldo A., Vaudano A., Delahaye T., Schaer É. Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know? – EPJ Nuclear Sci. Technol. 3, 13, 2017.

Получение $^{223}\text{RaCl}_2$ из ^{227}Ac : определение содержания примесей

*Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Куприянов А.С.
АО «ГНЦ НИИАР», Ульяновская область, Димитровград
orip@niiar.ru*

Препарат $^{223}\text{RaCl}_2$ показал хорошую эффективность для паллиативной терапии костных метастазов при раке предстательной железы. Основным способом получения ^{223}Ra является его периодическое генерирование из долгоживущего материнского радионуклида ^{227}Ac , который в свою очередь можно получить, облучая ^{226}Ra нейтронами.

Отделение ^{223}Ra от ^{227}Ac и ^{227}Th проводится в две стадии. На первой используется сорбция ^{227}Ac и ^{227}Th на сорбенте Ln-Resin из 0,015 М HCl. На второй стадии радий сорбируется из раствора, содержащего ЭДТА, на катионообменной смоле BioRad AG-50x8.

В качестве контролируемых параметров при паспортизации препарата были выбраны следующие: объемная активность ^{223}Ra , содержание радиоактивных и нерадиоактивных примесей, состав и концентрация растворителя. Измерение объемной активности ^{223}Ra проводится параллельно методами гамма- и альфа-спектрометрии. Для определения концентрации нерадиоактивных примесей Ba, Ca, Fe, Cr, Ni, Pb используется метод атомно-эмиссионной спектрометрии. Данный набор примесей обусловлен используемой технологией переработки облученных радиевых мишеней при получении препарата $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$.

Все радиоактивные примеси, которые могут находиться в препарате ^{223}Ra , можно разделить на две группы. Первую группу составляют бета- и гамма-излучающие примеси, которые присутствуют в следовых количествах в препарате $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$, а именно ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{60}Co . Их содержание измеряется методом гамма-спектрометрии, пределы обнаружения составляют $\sim 0,1\%$. Во вторую группу входят долгоживущие альфа-излучающие радионуклиды ^{227}Ac и ^{226}Ra . Прямое определение следовых количеств ^{227}Ac по собственному альфа-излучению при его активности менее 1% от активности ^{223}Ra невозможно, поскольку суммарный выход альфа-излучения с энергиями 4,84÷4,95 МэВ при распаде ^{227}Ac составляет лишь 1,38 %, и его пики в спектре перекрываются подложкой пика от ^{223}Ra . Измерению активности ^{227}Ac по бета-излучению мешают дочерние продукты распада ^{223}Ra , а именно, ^{211}Pb и ^{211}Bi .

Для определения содержания ^{227}Ac проводится его предварительное выделение из аликвоты препарата методом катионообменной хроматографии в присутствии ЭДТА. При этом предел обнаружения ^{227}Ac составляет $n \cdot 10^{-6} \div 10^{-5} \%$ от активности ^{223}Ra .

Для определения содержания ^{226}Ra используется метод альфа-спектрометрии, в котором предел обнаружения составляет $\sim 0,01\%$.

В докладе описан двухстадийный процесс радиохимического отделения ^{223}Ra от ^{227}Ac . Выбраны контролируемые параметры качества препарата $^{223}\text{RaCl}_2$, описаны методики определения содержания примесных нуклидов в препарате.

Иммобилизация актинидов и лантанидов в магний-калий-фосфатной матрице

Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф.

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

vinokurov@geokhi.ru

Длительное контролируемое хранение или захоронение – один из ключевых этапов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), который должен обеспечивать радиоэкологическую безопасность и невозможность попадания радионуклидов в окружающую среду. Подготовка ЖРО к этому этапу включает перевод ЖРО в стабильную отвержденную форму с использованием консервирующих матриц. В последние годы в ГЕОХИ РАН проводятся исследования, посвященные созданию научных основ новых методов иммобилизации различных видов ЖРО, содержащих наиболее опасные долгоживущие актиниды, в компаунде на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Матрица образуется в водном растворе при комнатной температуре в результате реакции между оксидом магния и дигидрофосфатом калия и является аналогом природного минерала К-струвит. Метод отверждения ЖРО в фосфатном компаунде сочетает универсальность, простоту реализации и относительную дешевизну подобно цементированию, а получаемые компаунды характеризуются высокой физико-химической стабильностью, не уступающей стеклоподобным материалам. Данная работа посвящена изучению поведения урана и лантана как компонентов актинидсодержащих ЖРО при иммобилизации в МКФ матрице.

В работе были синтезированы образцы компаунда при иммобилизации азотнокислых растворов урана и лантана. Установлено, что уран в компаунде находится в форме ортофосфата калия-уранила $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ (метаанколеит), а лантан – в форме различных фосфатов, прежде всего $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рабдофан-La) или смеси $(Mg,K,La)PO_4 \cdot 6H_2O$. Дифференциальная скорость выщелачивания урана и лантана на 28 сутки контакта компаунда с водой при 23°C составляет, г/(см²·сутки): $1.7 \cdot 10^{-6}$ и $6.4 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Степень выщелачивания урана и лантана – 0.02 и 0.05% соответственно.

Показано, что механизм выщелачивания урана и лантана из компаунда может изменяться в течение времени его контакта с водой. В течение первых 7 суток выщелачивание урана происходит за счет растворения поверхностного слоя компаунда, где, вероятно, были локализованы отдельные частицы гидратированного уранилнитрата, однако затем выщелачивание урана однозначно определяется механизмом диффузии из внутренних слоев компаунда. Практически аналогичным оказалось поведение лантана при выщелачивании. В течение первых 14 суток выщелачивание лантана происходит за счет растворения поверхностного слоя компаунда, затем в течение последующих 14 суток – за счет его обеднения, однако далее выщелачивание лантана аналогично урану определяется механизмом диффузии из внутренних слоев компаунда.

Таким образом, использование МКФ матрицы обеспечивает получение компаундов, характеристики которых соответствуют нормативным требованиям к отвержденным отходам, что подчеркивает перспективность промышленного применения матрицы для обращения с актинидсодержащими ЖРО.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

Изучение распределения изотопов урана в процессе сорбции-десорбции UF₆ на NaF

Громов О.Б.

АО «ВНИИНМ», Москва, Россия, ollgromov@mail.ru

В настоящее время оборот ядерного топлива ограничивается двумя циклами вследствие накопления в нем изотопа ²³²U с высокой γ-активностью. Очистку UF₆ от изотопа ²³²U в силу его незначительного содержания невыгодно осуществлять традиционными способами, такими как эффузионный и центрифужный. Кроме того, легчайший изотоп урана будет концентрироваться в обогащаемой по изотопу ²³⁵U фракции, являющейся целевым продуктом обогащения, что предопределяет дополнительные операции по их разделению. Предпринимаемые шаги по снижению содержания ²³²U в регенерированном уране направлены на разбавление его природным ураном. Поэтому поиск эффективных способов очистки регенерированного урана от ²³²U являются актуальными.

При проведении МС-анализа при работах по извлечению обогащённого урана из технологических газов при сорбции-десорбции UF₆ на NaF было замечено, что десорбат становится более богатым по изотопу ²³⁵U. Сдвиг этой величины фиксировали всегда в одну сторону, что не наблюдается, если эффект обуславливается погрешностями экспериментов. Расчёты, выполненные методом подобия свойств сходных соединений, показали на достаточно высокую эффективность процесса разделения изотопов ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²U в циклах сорбции-десорбции UF₆ на NaF.

Метод химического обмена изотопами весьма эффективен при подборе определённых пар веществ. Средние коэффициенты разделения у большинства физических способов колеблются в интервале 1,001–1,01 ($k = 1,0036$ для эффузии UF₆), а при получении ¹⁵NO путём химического обмена между HNO₃ и NO, $k = 1,055$. Сорбция UF₆ на NaF процесс химический, и можно предположить, что процесс химического обмена изотопов урана в этой системе имеет место.

В циклах сорбции-десорбции UF₆ на NaF газовая фаза будет обогащаться лёгкими изотопами урана – ²³⁴U и ²³²U, – а самовосстановленный до U⁵⁺ [1], обеднённый этими лёгкими изотопами, будет накапливаться в адсорбенте. Извлечение очищенного от изотопа ²³²U урана осуществляют фторированием сорбента, например, по способу [2].

Суть процесса разделения изотопов урана в циклах сорбции-десорбции заключается в том, что UF₆ контактируют с NaF до получения Na₂UF₈ или NaUF₇ с последующим разложением солей при определенной температуре. Экспериментально показано, что коэффициент обогащения изотопом ²³⁵U за один цикл составил 1,0134.

UF₆, содержащий (мас. %): ²³⁸U – 97,02, ²³⁵U – 2,98, ²³²U – $1 \cdot 10^{-7}$, контактировали с NaF до образования NaUF₇; соль разлагали при 150°C с отбором 46 мас. % десорбата. Состав полученной фракции (мас. %): ²³⁸U – 96,71, ²³⁵U – 3,29, ²³²U – $1,19 \cdot 10^{-7}$; соответственно коэффициенты обогащения составили 0,997; 1,104 и 1,190 [3].

Сорбционный способ разделения изотопов урана достаточно энергоёмкий и инерционный, однако весомым его достоинством является простота основного технологического аппарата – стандартная сорбционная колонна с нагревателем.

Фракцию, обогащённую ²³²U, можно использовать для получения медицинского фармпрепарата на основе ²¹²Bi [4] или в качестве энергетического источника в космических аппаратах.

Библиографические ссылки

- [1]. Хим. технология, 2011, т. 12, № 5, с. 300. [2]. Патент РФ № 2422366. [3] Патент РФ № 24638384. [4] Протокол Межведомственного научного совета по Радиохимии от 27.10.2017.

Твердофазные экстрагенты на основе новых типов углеродных материалов для сорбционного выделения элементов из растворов

Захарченко Е.А.¹, Мясоедова Г.В.¹, Молочникова Н.П.¹, Бураков А.Е.²
ИГЕОХИ РАН, Москва, e-zakharchenko@yandex.ru
2ТГТУ, Тамбов, m-alex1983@yandex.ru

Твердофазные экстрагенты (ТФЭ), полученные путем импрегнирования твердых носителей лигандами, все больше используются в аналитической химии и радиохимии для концентрирования, разделения и выделения микроколичеств элементов из растворов разного состава. Высокая эффективность и избирательность извлечения элементов ТФЭ при решении различных аналитических и радиохимических задач обусловлена как комплексообразующими свойствами лигандов, так и свойствами твердых носителей, обеспечивающих прочное удерживание лигандов и химическую устойчивость ТФЭ в растворах разного состава.

В последние годы особый интерес в качестве носителей представляют углеродные материалы, в том числе наноструктурные: нанотрубки, наноалмазы, оксид графена. Это обусловлено их уникальными свойствами и особенностями поведения в водных растворах: развитой поверхностью, способностью к модифицированию лигандами, высокой устойчивостью в растворах с высоким содержанием кислот и щелочей. Оксид графена, в том числе композиты на основе оксида графена уже нашли применение для твердофазного извлечения и сорбционного концентрирования микроэлементов из нейтральных водных растворов [1]. Для концентрирования и выделения радионуклидов из кислых сред получен ряд ТФЭ на основе углеродных нанотрубок Таунит [2].

В докладе на примере оксида графена, модифицированного известными лигандами, перспективными для выделения актинидов и РЗЭ, продемонстрирована возможность получения и использования эффективных ТФЭ в растворах с высоким содержанием азотной кислоты. Рассмотрены особенности оксида графена в связи с его использованием в качестве носителя для получения ТФЭ. Представлены способы получения ТФЭ на основе суспензии оксида графена и лигандов КМФО, ТОДГА и др. и их сорбционная способность по отношению к актинидам и РЗЭ в растворах 3М HNO₃. Продемонстрирована возможность использования оксида графена и композитов на основе оксида графена в качестве носителей для получения и использования ТФЭ в растворах 3М HNO₃ сложного состава.

Полученные экспериментальные данные показали, что оксид графена, в том числе композиты на его основе, представляют большой интерес в качестве носителей и перспективны для получения новых ТФЭ, которые могут быть использованы для избирательного выделения и концентрирования радиоактивных, редких и ценных элементов из растворов разного состава, в том числе при их определении.

Библиографические ссылки

1. Xin Wang, Bo Liu, Qipeng Lu, Qishu Qu. Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry // Journal of Chromatography A. 1362 (2014) 1–15.
2. 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 54 (2012) 148–151.

Эффективные экстракционные системы для разделения Am(III)/Cm(III)

Калмыков С.Н.^{1,5)}, Матвеев П.И.¹⁾, Петров В.Г.¹⁾, Устынюк Ю.А.¹⁾, Косынкин В.Д.²⁾, Устынюк Н.А.³⁾, Ткаченко Л.И.⁴⁾, Винокуров С.Е.⁵⁾, Мясоедов Б.Ф.⁵⁾

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
stepan@radio.chem.msu.ru

²АО «ВНИИХТ», Москва. ³ИНЭОС РАН, Москва

⁴АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург

⁵ГЕОХИ РАН, Москва

Одной из ключевых задач замыкания ядерного топливного цикла является разработка технологий безопасного обращения с высокоактивными отходами (ВАО). С точки зрения радиохимического состава, ВАО представляют сложную смесь, содержащую нуклиды с массами от 75 (As) до 244 (Cm), обладающих принципиально разными как химическими, так и ядерно-физическими свойствами. Основной вклад в радиоактивность отходов через 300 лет будут вносить долгоживущие изотопы трансурановых элементов. Выделение америция и его дальнейшая трансмутация приведёт к существенному снижению радиоактивности в долгосрочной перспективе. Произвести такое отделение химическими методами сложно, поскольку в ВАО находятся кюрий и лантаниды, обладающие очень близкими химическими свойствами.

Коллективом ученых из МГУ имени М.В. Ломоносова, ИНЭОС РАН, Радиевого института, ВНИИХТ и ГЕОХИ РАН были предложен, синтезирован и исследован перспективный для разделения Am(III) и Cm(III) класс диамидов 4,7-замещенных-1,10-фенантролиновых кислот. Было показано, что введение электроноакцепторных заместителей в положения 4 и 7 фенантролинового фрагмента приводит к резкому увлечению коэффициента разделения пары америций-кюрий – до 6–7 (лиганды PhenCl и PhenCN). Это в 4 раза превосходит значение коэффициента разделения «классическими» экстрагентами и открывает возможность разделения этих металлов жидкость-жидкостной экстракцией. Были проведены испытания радиационной стойкости и показано, что PhenCl обладает низкой радиационной стойкостью (не более 50 кГр при гамма-облучении). Дальнейшая направленная модификация привела к созданию лиганда PhenCN, обладающим значительно большей радиационной стойкостью при внешнем гамма-облучении и при облучении электронами до поглощенных доз как минимум 300 и 500 кГр. Лиганд PhenCN был испытан в простом противоточном процессе как при миллиграммовых содержаниях америция и кюрия, так и при граммовых содержаниях Nd и Ce, как иммитантов минорных актиноидов. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении высокой селективности, как при многократной экстракции, так и при переходе к растворам с концентрациями металлов до 1 г/л.

Таким образом, нами был создан высокоселективный экстрагент, обладающий достаточной радиационной и гидролитической стойкостью для разделения америция и кюрия в промышленных масштабах на последних стадиях фракционирования ВАО.

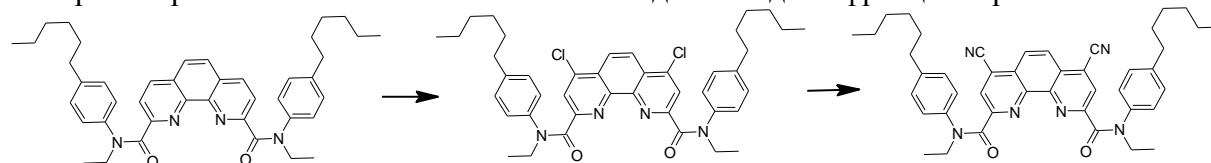


Рисунок – Модификация экстрагентов –
диамидов 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты

Изотопный анализ на принципах капиллярного электрофореза с фотометрическим детектированием в технологическом контроле

*Каменцев М.Я., Москвин Л.Н., Якимова Н.М.
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Институт химии, Санкт-Петербург
tkamencev@yandex.ru*

Благодаря целому ряду достоинств, таких как экспрессность, высокая разрешающая способность, экономичность и универсальность, метод капиллярного электрофореза завоевал прочное место в арсенале аналитических методов. Одной из областей применения капиллярного электрофореза, позволяющей в полной мере проявить универсальность метода, является технологический контроль. Десятки международных и национальных стандартов регламентируют использование капиллярного электрофореза в технологическом контроле самых разных отраслей от сельского хозяйства и производства продуктов питания до химической промышленности и фармацевтики, от анализа ионного состава до разделения изоформ белков и оптических изомеров.

При этом новые сферы применения метода капиллярного электрофореза далеко не исчерпаны. Одним из новых направлений может стать контроль изотопного состава при прямом разделении изотопов методом капиллярного зонного электрофореза. Ранее ряд работ, направленных на определение фундаментальных констант, демонстрировал изотопное электрофоретическое разделение соединений кислорода, азота, хлора и др. Недавно было впервые продемонстрировано изотопное разделение соединений таких элементов как литий-6/литий-7 и бор-10/бор-11, методом капиллярного зонного электрофореза [1, 2]. Изотопный анализ соединений данных элементов методом капиллярного электрофореза открывает самые широкие перспективы рутинного применения в технологическом контроле изотопного состава.

Соединения лития-7 и бора-10 используются в атомной энергетике в качестве корректирующих добавок, что определяет потребность в простых и доступных методах технологического контроля изотопного состава, таких как капиллярных электрофорез. Благодаря уникальному сечению поглощения тепловых нейтронов соединения бора-10 активно используются и в фармацевтической промышленности. Целый ряд борсодержащих соединений от борной кислоты до белковых препаратов, обогащенных по изотопу бор-10, применяются в перспективной радиотерапии рака.

Таким образом, универсальность и огромный потенциал, заложенный при создании метода, позволяет находить все новые области применения капиллярного электрофореза, расширяя арсенал доступных методов технологического контроля.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду. Грант №16-13-10117.

Библиографические ссылки

1. Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L., Kuchumova I., Tkach K., Malinina Y., Tungusov O. Isotopic separation of lithium ions by capillary zone electrophoresis // *Electrophoresis*. 2015. V. 36. P. 3014.
2. Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L., Kuchumova I., Tkach K., Malinina Y. Fast isotopic separation of ^{10}B and ^{11}B boric acid by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2016. V. 37. P. 3017.

Влияние цеолита на устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы для отверждения радиоактивных отходов

Куликова С.А.¹, Белова К.Ю.^{1,2}, Родионова А.А.¹, Винокуров С.Е.¹, Тюпина Е.А.^{2,3}

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

kulikova.sveta92@mail.ru

²*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

³*НИЯУ МИФИ, Москва*

В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением радиоактивные отходы (РАО) рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. В промышленности для кондиционирования РАО используют технологии остекловывания и цементирования, в тоже время перспективной матрицей для отверждения РАО рассматривают магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу [1].

Активность РАО в основном определяется радионуклидами цезия, который является щелочным металлом и, следовательно, наиболее мобильным (подвижным) элементом, то есть легко выщелачиваемым из матричных материалов при иммобилизации РАО. Для уменьшения выщелачивания радионуклидов (¹³⁷Cs) используют перевод радионуклидов в нерастворимые соединения (ферроцианид никеля-калия) или проводят сорбцию на специально подобранных сорбентах (клиноптилолит, бентонит). Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость. Клиноптилолит занимает особое место среди природных цеолитов, благодаря его высокой радиационной и термической стойкости, в тоже время он является высокоселективным сорбентом по отношению к крупным ионам, что делает его предпочтительным при использовании в качестве сорбента радиоактивных изотопов щелочных и щелочноземельных элементов с большим ионным радиусом [2].

В работе были синтезированы образцы МКФ матрицы при отверждении азотнокислого раствора цезия. Изучено влияние цеолита («Сокирнит», Закарпатское месторождение, содержание клиноптилолита не менее 70%) на механическую прочность и химическую устойчивость полученных образцов. Установлено, что введение цеолита приводит к снижению скорости выщелачивания цезия из МКФ матрицы при сохранении высокой механической прочности образцов. Таким образом показана эффективность использования природного цеолита для отверждения жидких радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

Библиографические ссылки

1. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2018. Т. 60. N 1. С. 66–73.
2. S.Yu. Sayenko, V.A. Shkuropatenko, N.P. Dikiy et al // East Eur. J. Phys. Vol.4. No.2. 2017. P. 37–43.

Извлечение радионуклидов и цветных металлов из водных растворов сорбентами на основе активированного угля БАУ-А

*Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Румер И.А., Кулемин В.В.,
Крапухин В.Б.*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва
kulyukhin@ipc.rssi.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется защите окружающей среды. В результате деятельности радиохимических предприятий и разработке месторождений в окружающую среду поступает повышенное количество техногенных элементов, включая радиоактивные, изменяющие не только естественную радиоактивность почв, природных вод и донных отложений, но и оказывающих токсичное влияние на живую природу. В связи с этим актуальной задачей является проблема контроля содержания техногенных элементов, включая радионуклиды, в водных экосистемах с целью проведения рациональных природоохранных мероприятий. Цель работы состояла в исследовании сорбции радионуклидов $^{85,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{137}Cs , ^{152}Eu и цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Pb) модифицированными гранулированными сорбентами на основе активированного угля БАУ-А из водных растворов.

В работе использовали как не модифицированный, так и модифицированный древесный активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74) с размерами гранул 0.5–1.0 мм. Модифицирование поверхности БАУ-А проводили либо путем его выдержки в нитрирующей атмосфере (" NO_x - воздух" или " HNO_3 (пары) - воздух") при температуре 90–110°C в течение 4 ч, либо путем его пропитки растворами ТЭА, ТЭДА и карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) с последующим высушиванием при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Найдено, что степень извлечения $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды на не модифицированном БАУ-А составляет ~ 20, ~ 32 и ~ 94% соответственно. Модифицирование поверхности БАУ-А в нитрирующей атмосфере практически не сказывается на степени извлечения $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды (степень извлечения $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ составляет ~15–23% и ~ 90–93% соответственно), но заметно влияет на степень извлечения $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Степень извлечения $^{90}\text{Sr}^{2+}$ из водопроводной воды на образцах БАУ-А, модифицированных в нитрирующей атмосфере, практически в 2.5 раза выше, чем на не модифицированном БАУ-А, и составляет ~ 80–82%.

На образцах БАУ-А, модифицированных N-содержащими соединениями, степень сорбции $^{90}\text{Y}^{3+}$ из водопроводной воды резко снижается и не превышает ~ 28%, в то время как для $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ практически не изменяется. Это позволяет сделать однозначный вывод о том, что сорбция $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на модифицированных образцах угля протекает в основном за счет ионного обмена.

Сорбенты на основе активированного угля БАУ-А эффективно поглощают ионы цветных металлов из различных водных растворов. Модифицирование БАУ-А приводит к снижению его сорбционной емкости в отношении Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и увеличению в отношении Pb^{2+} .

Таким образом, модифицированные гранулированные сорбенты на основе активированного угля БАУ-А могут быть использованы для очистки водных растворов от токсичных ионов некоторых d- и p-металлов, в том числе и радиоактивных, в различных системах водоочистки и водоподготовки.

Разработка $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с использованием гидроксидных неорганических сорбентов

Лапшина Е.В.¹, Васильев А.Н.¹, Ермолаев С.В.¹, Жуйков Б.Л.¹, Денисов Е.И.², Бетенев Н.Д.²

¹*Институт ядерных исследований РАН, проспект 60-летия Октября, 7а, г. Москва 117312, Россия, lapshina@inr.ru*

²*Уральский Федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия*

^{225}Ac ($T_{1/2}=9,9$ дней) и продукт его распада ^{213}Bi ($T_{1/2}=46$ мин) являются перспективными альфа-эмиттерами для таргетной альфа-терапии. Вследствие малой глубины проникновения альфа-частиц в биологическую ткань и их высокой линейной передачи энергии, препараты, меченные альфа-излучающими радионуклидами, более эффективны и менее токсичны по сравнению с препаратами, меченными бета- или гамма-излучателями. В ИЯИ РАН была разработана методика по выделению ^{225}Ac из облученного протонами средних энергий природного тория [1, 2]. В полученном ^{225}Ac присутствует химически неотделимая примесь долгоживущего ^{227}Ac (~ 0,2% от ^{225}Ac). Поэтому прямое медицинское применение данного радионуклида является маловероятным. Однако ^{225}Ac с небольшой примесью ^{227}Ac может быть использован в качестве материнского радионуклида для $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора.

Ранее были разработаны генераторные системы $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ на основе органических ионообменных смол и селективных экстракционно-хроматографических сорбентов. Исходная активность этих генераторов в основном ограничена радиационной стойкостью используемых сорбентов. Поскольку разработанный метод получения ^{225}Ac позволяет увеличить активность вводимого в пациента ^{213}Bi (по крайней мере, до 100–150 мКюри) радиационное и радиолитическое разрушение сорбента начинает играть ключевую роль при разработке генератора. Целью данной работы явилось использование радиационно-устойчивых неорганических сорбентов на основе гидроксидов различных металлов для разработки генератора $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$.

Изучены свойства неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана, циркония и иттрия. Протестирован «обратный» генератор с неорганическим сорбентом Т-39 типа ТЕРМОКСИД (оксиды циркония и иттрия, отожженные при 950°C) с размерами зерен 63-80 мкм. Раствор 0,1М HNO_3 , содержащий материнский ^{225}Ac и находящийся с ним в равновесии ^{213}Bi , пропускали через колонку, заполненную Т-39. В этих условиях ^{213}Bi сорбируется, а ^{225}Ac вымывается. Затем промывали колонку раствором 0,1М HNO_3 , а ^{213}Bi элюировали 0,5–1 мл 1М HCl с выходом до 90%. Изучены факторы, влияющие на эффективность элюирования ^{213}Bi и степень очистки от изотопов актиния и продуктов распада ^{227}Ac . Стабильность параметров генератора протестирована в течение месяца.

Библиографические ссылки

1. S.V. Ermolaev et al. Production of actinium, thorium and radium isotopes from thorium-232 irradiated with protons up to 141 MeV. *Radiochim. Acta*, 2012, V.100. N 4. P. 223–229.
2. R.A. Aliev et al. Isolation of medicine-applicable actinium-225 from thorium targets irradiated by medium-energy protons. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014. V. 32, P. 468–477.

Радиационная стойкость экстрагентов на основе диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты: теория и эксперимент

Матвеев П.И.¹, Петров В.Г.¹, Смирнова А.А.¹, Устынюк Ю.А.¹, Устынюк Н.А.²,
Калмыков С.Н.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
vladimir.g.petrov@gmail.com

²ИНЭОС РАН, Москва

Эффективное развитие атомной энергетики во многом зависит от решения проблемы обращения с накопленными жидкими высокоактивными отходами (ВАО). Одним из путей является выделение минорных актинидов из ВАО и их дальнейшее «дожигание» в реакторах 4-го поколения, что позволит снизить активность отходов в долгосрочной перспективе, а значит и снизить затраты на сооружение окончательного хранилища радиоактивных отходов. Основным промышленным процессом выделения и разделения металлов является жидкостная экстракция. Однако из-за высокой активности перерабатываемых растворов необходимо учитывать влияние радиолитического распада на экстрагенты, деградация которых может привести к значительному ухудшению характеристик технологического процесса. Совокупность теоретических и экспериментальных подходов позволит разработать метод оценки радиационной стойкости *in silico*, что в перспективе значительно сократит время и трудозатраты при поиске радиационноустойчивых экстрагентов.

Целью данной работы является теоретический расчет и экспериментальное исследование устойчивости к гамма-облучению диамидов фенантролиндикарбоновой кислоты, отличающихся заместителями в положениях 4 и 7 фенантролинового фрагмента (рисунок). Экспериментально изучена экстракционная способность лигандов по отношению к Am(III) и Eu(III) до и после облучения до дозы 300 кГр. Состав продуктов радиолитического распада устанавливался методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Расчетная часть работы связана с теоретической оценкой возможных продуктов радиолитического распада и с изучением механизма радиолитической деградации фенантролиновых лигандов. Расчеты проведены методом DFT (D3-B3LYP, MA-def2TZVPP уровень теории).

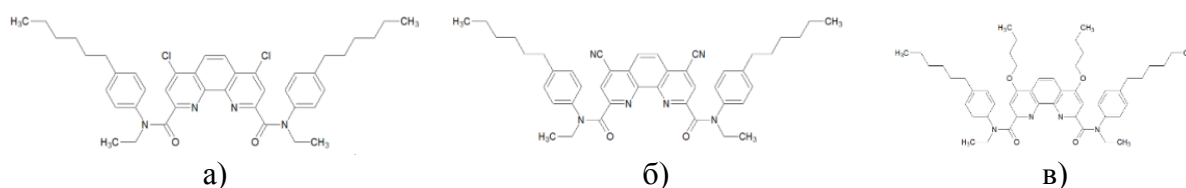


Рисунок – Лиганды, изученные в работе:
а) PhenCl; б) PhenCN, в) BuOPhen

В результате было исследовано действие гамма-излучения до значений поглощенных доз в 300 кГр, рассчитаны индексы Фукуи, характеризующие реакционную способность соединений по отношению к разным типам реакций, и порядки связей по Майеру для оценки наиболее слабых химических связей в экстрагентах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 16-53-48013 ИНД_оми).

Коэффициенты активности нитрата уранила и азотной кислоты в смешанных растворах

Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
1301796@mail.ru

Переработка отработавшего топлива ядерных реакторов проводится с помощью ПУРЕКС-процесса с использованием экстракции три-н-бутилфосфатом из углеводородного разбавителя. Органическая фаза с точки зрения термодинамики может рассматриваться как пятикомпонентная система $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-разбавитель. Расчет равновесия в таких системах необходим для описания работы экстракционных каскадов при переработке отработавшего топлива (см. например, [1]). Однако предварительно необходимо было определение активностей в смешанной подсистеме $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, при этом в моляльной шкале.

Экспериментальные данные для данной системы даны в [2], где ошибка измерения оценена авторами в 4%. Расчет этих данных с использованием уравнения Питцера приведены в [3, 4]. Это позволяет говорить о трех различных наборах вычисленных значений термодинамической активности азотной кислоты a_a , которые отличаются на 7 %, и рассчитаны средние значения активности азотной кислоты a_{am} .

В работе [5] проведен расчет a_{ac} с использованием уравнений Микулина [6]:

$$\gamma_1 = v_1 \cdot \gamma_1^* \cdot m_1^* / (v_1 \cdot m_1 + v_2 \cdot m_2) \quad (1)$$

где γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности электролитов 1 и 2 в смешанном растворе с активностью воды a_w , γ_1^* и γ_2^* – их же коэффициенты активности в изопиестических растворах с той же активностью воды a_w .

Наконец, в работе [7] сравниваются a_{am} с значениями a_{ac} , полученными по уравнению Микулина. Установлено, что среднее различие между ними составляет примерно 3,3%. Таким образом, можно считать, что термодинамические активности, рассчитанные по уравнениям Микулина, могут быть использованы для определения равновесия в смешанных растворах нитрата уранила и азотной кислоты. Однако для широкого применения этого метода необходимо найти аналитические уравнения для описания коэффициентов активности при промежуточных концентрациях.

Поэтому основной целью данной работы является получение таких уравнений как для бинарных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, так и для смешанных растворов, рассчитанных по уравнению Микулина. Получены следующие уравнения:

$$\gamma_{\text{Uc}} = 1 - 1,2057 \cdot m_{\text{U}}^{0,288745} + 0,875093 \cdot m_{\text{U}}^{0,7603} + 0,0012527 \cdot m_{\text{U}}^{-0,55601} + 0,022544 \cdot m_{\text{a}}^{1,939} + 0,1965 \cdot m_{\text{U}}^{0,36492} \cdot m_{\text{a}}^{1,0269} - 0,05434 \cdot m_{\text{U}}^{0,01938} \cdot m_{\text{a}}^{0,85829} + 0,0008968 \cdot m_{\text{a}}^{2,863} - 1,395 \cdot 10^{-6} \cdot m_{\text{a}}^{6,335} \quad (2)$$

$$\gamma_{\text{a}} = 0,51835 + 0,28785 \cdot m_{\text{U}}^{0,42072} + 0,0029304 \cdot m_{\text{U}}^{-1,72029} + 0,114566 \cdot m_{\text{U}}^{1,13785} \cdot m_{\text{a}}^{0,48261} + 0,12686 \cdot m_{\text{a}}^{1,1158} - 0,08377 \cdot m_{\text{a}}^{0,5694} \quad (3)$$

Библиографические ссылки

1. Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А., Блажева И.В. Препринт РИ-264. Санкт-Петербург: Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 2009.
2. Davis W. et al. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 1904–1914.
3. Yu Yang-Xin et al. // J. Radioanal. Nuclear Chem. 2000. V. 245. No 3. P. 581–587.
4. Goldberg S.M. et al. Nucl. Sci. Eng. 1972; 47: 169. Цитировано по [11].
5. А.В. Очкин, А.О. Меркушкин, С.Ю. Нехаевский, Е.А. Тюпина // Радиохимия, 2016. Т. 58. № 3. С.242–247.
6. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. В кн. “Вопросы физической химии растворов электролитов”. Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия. 1968. С. 304–329.
7. Ochkin A., Gladilov D., Nekhaevskiy S., Merkuishkin A. // Procedia Chemistry. 2016. V. 21. P. 87–92.

Моделирование системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-додекан

Очкин А.В., Нехаевский С.Ю.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
ochkin@rctu.ru*

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-разбавитель является ключевой системой при переработке отработавшего топлива энергетических реакторов. При расчете равновесия в ней необходимо использовать додекан как разбавитель. При этом следует учитывать результаты расчета в подсистемах $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ -ТБФ-додекан и $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. С другой стороны, расчет данной системы позволит проверить адекватность термодинамического подхода, который разрабатывается в РХТУ им. Д.И. Менделеева, для описания экстракционных систем различной сложности.

Для исходной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-додекан данные включали 12 точек для 30% ТБФ и 12 точек для 12% ТБФ [1]. Однако при расчете количество точек пришлось уменьшить до 15, так как концентрация свободного ТБФ $c_{\text{т}}$ для 9 точек оказалась меньше $0.08 * c_{\text{т}}$, где $c_{\text{т}}$ – общая концентрация ТБФ. При расчете необходимо было получить восемь параметров, шесть из которых описывали распределение кислоты. Критерием оптимизации был минимум $\delta_{\text{U+a+t}}$, %:

$$\delta_{\text{U+a+t}} = \{[\delta_{\text{U}}^2 + \delta_{\text{a}}^2 + \delta_{\text{t}}^2]/3\}^{0.5} \quad (1)$$

где δ_{U} , δ_{a} и δ_{t} – средние квадратичные отклонения молярных концентраций урана, кислоты и ТБФ, которые рассчитаны по уравнениям типа:

$$\delta_{\text{U}} = 100 \{ \Sigma [(c_{\text{Uc}} - c_{\text{U}})/c_{\text{U}}]^2 / (k-1) \}^{0.5} \quad (2)$$

где c_{U} и c_{Uc} – экспериментальная и рассчитанная молярные концентрации урана.

Подсистема $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ -ТБФ-додекан включала 34 точки для 30% ТБФ и 33 точки для 12% ТБФ [2]. Для этой системы были предварительно определены 6 параметров. Критерием оптимизации был минимум величины $\delta_{\text{a+t}}$, %.

Задачей оптимизации системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -ТБФ-додекан было получить восемь параметров, шесть из которых описывали бы экстракцию кислоты также как в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ -ТБФ-додекан. При этом при выборе критериев оптимизации было принято решение о возможности повысить величину $\delta_{\text{a+t}}$ на 10%.

Результаты расчета будут представлены в таблицах. Среднее квадратичное отклонение найдено как $\delta_{\text{U+a+t}} = 8,39\%$.

Библиографические ссылки

1. Ochkin A., Gladilov D., Nekhaevskiy S., Merkushev A. Development of Mathematical Model of $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP-Diluent System. *Procedia Chemistry*. 2016. V. 21. P. 517–523.

2. Очкин А.В., Нехаевский С.Ю. Расчет равновесия при экстракции азотной кислоты 30 и 12% ТБФ в додекане. *Теорет. основы хим. технологии*, 2015. Т. 49. №. 5. С. 555–562.

Получение порошков оксидов урана методом концентрирования и термохимической восстановительной денитрацией его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения

*Пилюшенко К.С.**, Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Куляко Ю.М., Савельев Б.В., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Ленина и ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

**kostjt@mail.ru*

При завершении регенерационной переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в экстракционном Пьюрекс-процессе образуются очищенные от продуктов деления азотнокислые растворы, содержащие уран и другие актиниды, из которых их извлекают и переводят в оксиды (АДУ- и АУК-технологии). Применяемые методы обладают рядом существенных недостатков, такими как: образование большого количества маточных радиоактивных растворов-отходов, длительность процессов, значительное энергопотребление, многостадийность. Поэтому актуален поиск способов, позволяющих избавиться от вышеперечисленных недостатков.

В работе приведены результаты по использованию СВЧ излучения для концентрирования и термохимической восстановительной денитрации азотнокислых растворов U, в том числе содержащих органические восстановители, приводящие к непосредственному получению из растворов твёрдых оксидов, а также данные о физико-химических характеристиках получаемых порошков UO₂, соответствующих требованиям к керамическому UO₂, используемому в технологиях промышленного изготовления ядерного топлива.

Указанные исследования могут служить научной основой энергоэффективной технологии получения порошков UO₂, в том числе смеси диоксидов (U, Np, Pu) O₂, с сокращением числа радиационно-опасных технологических стадий и объёмов, образующихся при производстве ядерного топлива, жидких радиоактивных отходов.

Работа проведена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00326 а).

Электрофоретическое разделение ряда нуклеозидов

Рожманова Н.Б.¹, Цзян М.Ш.²

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
nb.rozhmanova@mail.ru*

²*Hutchison MediPharma, China, Shanghai*

Достаточно простые смеси нуклеозидов, например, аденина, урацила, аденозина, гуанозина, уридина и инозина можно разделять в режиме капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), однако более сложные смеси, как правило, лучше удается разделять в буферных растворах, содержащих додецилсульфат натрия (ДДСН).

Цель настоящей работы – оптимизация условий электрофоретического разделения не описанной ранее в литературе смеси нормальных и измененных нуклеозидов. Ниже приведен перечень исследованных нами нуклеозидов и их сокращенные названия: N⁴-ацетилуридин (Ac4C), 5-метилуридин (m5U), 1-метиладенозин (m1A), аденозин (A), уридин (U), ксантозин (X), инозин (I), гуанозин (G), 5'-метилтиоаденозин (МТА), 7-метилгуанозин (m7G), цитидин (C), 2-дезоксинуридин (2-deoxyU), N²,N²-диметилгуанозин (NN-dim-G), 3-деазоуридин (3-deazo-U), N²-метилгуанозин (N-m-G), 1-метилгуанозин (m1G) и 1-метилюридин (m1U).

Нуклеозиды – гликозиламины – содержат способные к ионизации группы, поэтому электрофоретическая подвижность их ионов зависит, в первую очередь, от заряда, который определяется рН буферного раствора. Как правило, буферные растворы готовят на основе H₃BO₃ или Na₂B₄O₇, образующих комплексы с соединениями с вицинальными гидроксильными группами. Можно использовать и фосфатные буферные растворы.

В условиях КЗЭ исследовали миграцию 7 нуклеозидов (m5U, I, G, МТА, NN-dim-G, 2-deoxyU, 3-deazo-U) в нейтральном (рН 6.96) и щелочных (рН 7.67, 8.05 и 8.50) 150 мМ фосфатных буферных растворах. Такая простая модельная смесь нуклеозидов, собственные электрофоретические подвижности которых охватывают достаточно широкий диапазон величин, должна была обеспечить удобство оптимизации условий. При рН 6.96 не удалось разделить m5U, МТА, 2-deoxyU, 3-deazo-U. Увеличение рН позволило улучшить разрешение между пиками, однако пары m5U и МТА, а также 2-deoxy-U и 3-deoxy-U остались не разделенными. Интересно, что при этом обратился порядок миграции G и I, что, видимо, связано с изменением доли ионизированной формы веществ при переходе к более щелочным буферным растворам.

Увеличение **концентрации буферного раствора** (от 100 до 200 мМ) привело к замедлению миграции аналитов, но не обеспечило полного разделения всех компонентов смеси.

Изучение основных электрофоретических характеристик нуклеозидов и подбор оптимальных условий их разделения проводили методом мицеллярной электрокинетической хроматографии на модельной смеси, содержащей 6 нуклеозидов: I, G, МТА, 2-deoxy-U, NN-dim-G и 3-deazo-U. Представлялось интересным в найденных оптимальных условиях увеличить число разделяемых нуклеозидов в смеси и оценить возможность их разделения, для этого была приготовлена новая модельная смесь из 17 компонентов. Неразделенными оказались пары X – m7G, U – 2-deoxy-U, C – m5U, I – 3-deazo-U, так как их собственные электрофоретические подвижности оказались близки.

Таким образом, в ходе работы найдены оптимальные условия разделения и последующего детектирования изученного ряда нуклеозидов: 70 мМ фосфатный буферный раствор (рН 6.7), 100 мМ ДДСН, ввод пробы: 240 мбар*с, напряжение +12 кВ, позволившие добиться полного разрешения 13 нуклеозидов.

Влияние дозы облучения на гидродинамические свойства экстракционной системы на основе диамидов дикарбоновых кислот в разбавителе F-3

Скворцов И.В., Кадыко М.И., Никитина Ю.В. Белова Е.В.
ФГБУН ИФХЭ РАН, Москва, b1174@bk.ru

Количество высокоактивных ядерных отходов увеличивается пропорционально росту потребности человечества в электроэнергии. Многие страны практикуют переработку облученного ядерного топлива с целью получения целевых компонентов и других ценных радионуклидов, а также для снижения токсичности радиоактивных отходов. Радиевым Институтом имени В.Г. Хлопина совместно с Айдахской национальной лабораторией был разработан UNEX-процесс, основанный на жидкостной экстракции опасных долгоживущих нуклидов – цезия, стронция и актинидов. Положительной стороной данного способа переработки является возможность извлечения катионов металлов за один экстракционный цикл. Рафинат, получаемый после UNEX – процесса, относится к классу низкоактивных отходов.

Классическим экстрагентом в UNEX – процессе является КМФО - дифенил-N,N-дибутилкарбамоилфосфиноксид, в качестве разбавителей используют тяжелые фторированные углеводородные производные. В данном исследовании разбавителем служил F3, в качестве экстрагентов использовали N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-гексил-фенил)-диамид-2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, N,N'-диэтил - N,N'-ди(4-фторфенил)дипиколиламид, N,N'-диэтил-N,N'-ди(4-этил-фенил)-диамид-2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Оценивали влияние дозы облучения на изменение гидродинамических свойств экстракционных систем выше приведенных амидов. Ионизирующее излучение моделировали с помощью линейного ускорителя электронов УЭЛВ -10-10-С70 (ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН). Облучение насыщенной 3моль/л азотной кислотой органической фазы проводили в непрерывном режиме до доз 100, 250 и 500 кГр. По аналогии с ПУРЕКС-процессом проводили стадии реэкстракции 0,02 моль/л азотной кислотой и регенерации 0,5 моль/л раствором карбоната натрия. Определяли плотность, вязкость, поверхностное натяжение органической фазы, визуально оценивали скорость расслаивания органической и водной фаз. Установлено, что при дозах 100 и 250 кГр значения гидродинамических показателей облученных экстракционных систем близки к показателям необлученных и варьируются в рамках погрешности. Возможно при данных поглощенных дозах радиолитическая деструкция экстрагента и разбавителя не так существенна, поэтому не наблюдается рост плотности и вязкости органической фазы, который свидетельствовал бы о реакциях полимеризации и рекомбинации. Содержание азотной кислоты в насыщенных 3моль/л азотной кислотой экстракционных систем для исследованных диамидов не зависит от структуры экстрагента и находится в границах 0.003-0.004 моль/л. При воздействии ионизирующего излучения на системы, содержащие алкильные углеводородные заместители в ароматическом кольце при содовых промывках при достижении значения динамической вязкости близкой к $3.3 \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 10^{-3}$ образуются эмульсии. Максимальное значение динамической вязкости наблюдается для системы с диамидом DYR-7. Показана возможность продления ресурса работы экстрагента до дозы 500 кГр путем применения раствора слабощелочных карбонатов для внутрициклового регенерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

Применение мембранных методов для переработки жидких низкоактивных отходов ФГУП «ПО «Маяк»»

*Слюнчев О.М., Бобров П.А., Акинцев А.С.
ФГУП «ПО «Маяк»», г. Озерск
cpl@po-mayak.ru*

В рамках реализации мероприятий по ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года» и разработки современной стратегии обращения с ЖРО на ФГУП «ПО «Маяк»» выполнены масштабные НИОКР по разработке и испытанию мембранной технологии переработки жидких низкоактивных отходов (НАО). Совместно с ООО «Гидротех» (г. Москва) была разработана и испытана опытная установка производительностью до 10 м³/ч. Технология переработки ЖРО включает блоки селективной сорбции, ультрафильтрации, обратного осмоса.

В 2009–2017 гг. проведены опытные испытания технологии. За время испытаний переработано более 100 000 м³ жидких НАО. Испытания показали, что использование совмещенных процессов сорбция-ультрафильтрация позволяет снизить удельную активность ¹³⁷Cs в растворах на 99%.

Испытано несколько схем переработки ЖРО. Оптимальной схемой выбрана следующая: ультрафильтрация I (ультрафильтрация II) – обратный осмос I (обратный осмос III) – обратный осмос II.

Остаточная активность радионуклидов в очищенной воде составляет для альфа-излучающих нуклидов от 0,2–2,0 Бк/л, для бета-излучающих нуклидов от 4–70 Бк/л. Вода с такой активностью, согласно ОСПОРБ-99/2010, может быть использована без ограничений для технических целей, за исключением сельскохозяйственного и пищевого применения.

Установлено, что в режиме периодического отвода концентрата блока ультрафильтрации II достигаются максимальные коэффициенты концентрирования ЖРО – от 400 до 1000.

Показано, что последовательное концентрирование на двух ступенях обратного осмоса обеспечивает объемный коэффициент концентрирования от 30 до 40 по сравнению с исходным объемом ЖРО.

По результатам НИОКР выполнено технико-экономическое исследование вариантов создания комплекса переработки жидких НАО, разработано техническое задание на комплекс переработки ЖРО ФГУП «ПО «Маяк»» и в настоящее время ведется его проектирование.

Разделение, очистка от примесей и концентрирование компонентов ОЯТ в карбонатно-щелочных средах

Степанов С.И.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
г. Москва chao_step@mail.ru*

Использование кислотных сред, преимущественно азотнокислых, для разделения, очистки от примесей и концентрирования ценных компонентов в аналитической химии и радиохимии широко известно. Наиболее ярким примером проведения таких процессов является повсеместно используемый для радиохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) PUREX-процесс [1].

В то же время применение карбонатно-щелочных сред для этих же целей менее известно, хотя исследования в этой области проводятся уже длительное время и могут быть признаны успешными и более приемлемыми как в техническом, так и в технологическом отношении. Это обусловлено, прежде всего, иной селективностью разделяемых компонентов в таких средах по сравнению с кислотными. Достаточно сказать, что, например, в азотнокислых растворах достигается высокая растворимость практически всех компонентов, переводимых в раствор из твердой фазы ОЯТ, а в карбонатно-щелочных растворах большая часть их либо плохо растворима, либо вообще не растворима. Это позволяет уже на стадии перевода топливной композиции в раствор проводить отделение от целого ряда нерастворимых примесей, в том числе радиотоксичных. Хорошо известно, что многие осадительные операции выделения ценных компонентов из водных растворов проводятся щелочными (аммиак, гидроксид натрия) или карбонатными (карбонат натрия, карбонат аммония) реагентами.

Процессы разделения, очистки от примесей и концентрирования ценных компонентов в карбонатно-щелочных средах (как и в кислотных растворах) могут быть осуществлены осадительными, экстракционными или сорбционными методами. Очевидно, что речь в данном случае идет об использовании этих методов применительно к переработке карбонатных или щелочных растворов, а не об осаждении из растворов кислот щелочно-карбонатными реагентами.

В настоящей работе представлены литературные и собственные результаты по использованию осадительных, экстракционных и сорбционных методов для разделения, очистки от примесей продуктов деления (ПД) и концентрирования делящихся материалов в карбонатно-щелочных средах применительно к переработке ОЯТ различных видов. Рассмотрены химические, физико-химические и технологические аспекты переработки карбонатно-щелочных растворов, образующихся при переработке ОЯТ водно-химическими и неводными методами. Наряду с карбонатными и щелочными растворами рассмотрены смешанные карбонатно-пероксидные и карбонатно-фторидные системы. Применение карбонатных растворов для переработки продуктов фторирования ОЯТ позволяет использовать в качестве материалов для оборудования даже обычное стекло, т.к. фторидные ионы в этих средах не проявляют коррозионную активность, свойственную им в растворах минеральных кислот, но изменяют селективность системы.

Библиографические ссылки

1. Степанов С.И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива: учеб. пособие: в 2 ч. Часть 1. Водно-химические методы. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 144 с.
2. Степанов С.И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива: учеб. пособие: в 2 ч. Часть 2. Неводные методы. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 96 с.

Сорбция ^{211}Pb на модифицированных детонационных наноалмазах

Яковлев Р.Ю.^{1,2}, Гаращенко Б.Л.¹, Борисова Н.Е.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
yarules@yandex.ru, bogdan@garashchenko.ru

²Рязанский государственный медицинский университет им. И.П. Павлова, Рязань

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
borisova.nataliya@gmail.com

Повышение эффективности РФП является центральной проблемой современной радиохимии и ядерной медицины. В последнее десятилетие одним из основных направлений решения этой задачи является создание систем транспорта радионуклидов на основе наночастиц, способных быстро доставить радиоактивные элементы в очаг развития патологического процесса.

Одними из наиболее перспективных наночастиц для адресной доставки биологически активных и лекарственных веществ в последнее время выделяют углеродные наночастицы, и, особенно, детонационные наноалмазы (ДНА), которые в последние годы стали привлекать внимание исследователей во многих развитых странах [1]. Это связано с их доступностью в промышленном масштабе и уникальным набором ф/х свойств наноалмаза – сверхмалый размер первичных частиц (4-5 нм), высокоразвитая удельная поверхность (до 400 м²/г), наличие на ней функциональных групп, а также радиационная стойкость, биосовместимость, нетоксичность и возможность преимущественного накопления в опухоли [2].

В работе была изучена сорбция ^{211}Pb (*in vivo* генератор альфа-эмиттера ^{211}Bi) на наноалмазах с привитыми на поверхности производными аминокислот, обладающими низкой токсичностью: (S,S)-2,2'-[пиридин-2,6-диил-бис(метиленимино)]бис(4-метилтиобутановая кислота) (**L1**) и (S,S)-2,2'-[пиридин-2,6-диил-бис(метиленимино)]бис(3-(имидазол-4-ил)пропионовая кислота) (**L2**). Эти комплексоны обладают как «мягкими» донорными центрами (атомы азота и серы), необходимыми для удержания катиона свинца, так и «жесткими» (карбоксылные группы) для связывания радия. Зависимость степени извлечения радионуклидов была получена при концентрациях ДНА от 10 до 500 мкг/мл. Эксперименты проводились в водном растворе при pH = 6,3.

По результатам эксперимента степень извлечения ^{211}Pb с увеличением концентрации носителя увеличивалась логарифмически. Максимальная степень извлечения ^{211}Pb из раствора составила для ДНА-(**L2**) – 93,65±6,35%, а для ДНА-(**L1**) – 92,75±7,25%. Предположено, что связывание $^{211}\text{Pb}^{2+}$ обеспечивают атомы азота, а не атомы серы, содержащиеся в комплексе **L1**.

Библиографические ссылки

1. Ho D. Nanodiamonds: The intersection of nanotechnology, drug development and personalized medicine / D. Ho, C.H.K. Wang, E.K.H. Chow // Sci. Adv. – 2015. – Vol. 1. №7. – P. e1500439.
2. Nanodiamond therapeutic delivery agents mediate enhanced chemoresistant tumor treatment / E.K. Chow [et al.] // Sci. Trans. Med. – 2011. – Vol. 3. – P. 73ra21.

IV. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЯТЦ И ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Использование метода ИСП-МС для индивидуального дозиметрического контроля поступления плутония

Баталов В.Р., Ефимов А.В.

Южно-Уральский Институт Биофизики, Озёрск

batalov@subi.su

Снижение пределов обнаружения изотопов плутония в биопробах человека необходимо для оценки уровней поступления и доз внутреннего облучения на уровне, соответствующем действующим пределам. При поступлении труднорастворимых соединений плутония на уровне ПГП через год в суточном количестве мочи ожидается около 0,2 мБк Pu. Так как нижний предел диапазона измерений альфа-спектрометрического метода составляет около 1 мБк, то в течение как минимум первых 5 лет персонал, работающий с труднорастворимыми соединениями, не обеспечен достоверным контролем уровней поступления изотопов плутония. Для решения данной проблемы была разработана новая методика анализа, основанная на измерении Pu методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Этот метод обладает значительно большей чувствительностью к долгоживущим изотопам, что позволило снизить нижний предел диапазона измерений более чем на порядок по сравнению с альфа-спектрометрическими методами анализа. Метод также позволяет определять изотопный состав инкорпорированного плутония, что ранее было невозможно для изотопов ^{239}Pu и ^{240}Pu . Разработанный метод анализа может быть применен как для оценки текущих уровней поступления труднорастворимых соединений плутония, так и для ретроспективной дозиметрии. Метод ИСП-МС является более чувствительным, точным и производительным методом для определения ^{239}Pu и ^{240}Pu в биологических образцах по сравнению с альфа-спектрометрией.

Сорбенты импрегнированного типа на основе дибензо-24-краун-8 для радиоаналитического определения ^{137}Cs

Губа Л.В.^{1,2}, Довгий И.И.^{1,3}, Бежин Н.А.^{1,2}

¹ООО «МИП “Сорбентэкс”», Севастополь

²ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь, nickbezhin@yandex.ru

³ФГБУН Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, dovhyi.illarion@yandex.ru

^{137}Cs , период полураспада которого составляет 30,1 год, является одним из основных радионуклидов, обуславливающих загрязнение объектов окружающей среды в результате работы предприятий ядерно-топливного цикла.

Он характеризуется высокой миграционной способностью во внешней среде, включая пищевые цепочки. ^{137}Cs интенсивно сорбируется почвой и донными отложениями, в воде находится преимущественно в виде ионов. Поступая в организм человека, цезий распределяется относительно равномерно, что приводит к облучению всех органов и тканей. В связи с этим разработка новых методов селективного извлечения цезия для радиоаналитического мониторинга объектов окружающей среды является актуальной задачей.

Для ее решения нами был получен сорбент на основе стирол-дивинилбензолного носителя, импрегнированного дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8). Методика получения сорбента подробно описана в статье [1].

В работе [2] нами изучено влияние рН, концентрации пикриновой кислоты, спиртов на значение параметров извлечения цезия полученным сорбентом. Показано, что наибольшие значения коэффициентов распределения цезия достигаются в нейтральной среде. Этанол является более эффективным высаливателем, чем метанол, пропанол-1 и пропанол-2. С увеличением концентрации спирта и пикриновой кислоты коэффициент распределения цезия увеличивается.

В статье [3] нами представлены физико-химические закономерности извлечения цезия, а именно: кинетические кривые извлечения в статических условиях, зависимость равновесных параметров извлечения от концентрации цезия в растворе (изотермы сорбции) при различной концентрации краун-эфира в сорбенте, селективность сорбции. Актуальным является получение сорбента на основе раствора ДБ24К8 в октаноле-1 и его дальнейшее исследование.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО Российской Федерации (тема «Океанографические процессы» № 0827-2018-0003) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Старт-1, проект № С1-21807).

Библиографические ссылки

1. Губа Л.В. Получение нового сорбента на основе эндорцептора дибензо-24-краун-8 / Л.В. Губа, И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2013. – Т. 26 (65), № 1. – С. 306–311.
2. Губа Л.В. Извлечение цезия сорбентом на основе дибензо-24-краун-8. Изучение влияния высаливающих добавок и рН раствора / Л.В. Губа, И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 2/2. – С. 58–63.
3. Guba L.V. Physicochemical characteristics of cesium recovery with a sorbent based on dibenzo-24-crown-8 / L.V. Guba, I.I. Dovhyi, A.Yu. Lyapunov, V.I. Grishkovets // Radiochemistry. – 2015. – Vol. 57. – No. 5. – P. 518–521. DOI: 10.1134/S1066362215050112.

Хроматографическое разделение и определение компонентов турбинного масла ТП-22С

Иванова Ю.А., Ватулина Е.С., Темердашев З.А., Колычев И.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

iyliu@mail.ru

Для транспортировки горючего природного газа по магистральным газопроводам используются газотурбинные установки, в которых для смазывания и охлаждения подшипников нагнетателей применяются турбинные масла. Эксплуатационные свойства масел зависят от их компонентного состава, в котором важную роль играют функциональные присадки различного целевого назначения. Качество смазочного материала и его остаточный ресурс находятся в прямой зависимости от состава пакета функциональных присадок.

В газотурбинных установках на компрессорных станциях ПАО «Газпром» наиболее часто применяют турбинное масло ТП-22С, которое изготавливается из смеси малосернистых и сернистых нефтей с очисткой селективными растворителями. Для улучшения антиокислительных, антикоррозионных и деэмульгирующих свойств в состав смазочных масел добавляется пакет функциональных присадок, формирующие их качество. На сегодняшний день отсутствуют методика определения и контроля всех функциональных присадок турбинного масла ТП-22С.

В настоящей работе изучена возможность разработки методики количественного определения присадок в турбинном масле ТП-22С. Для достижения поставленной цели выбран метод ВЭЖХ, который представляется наиболее оптимальным с точки зрения возможности изучения состава смазочных масел, детектирования и одновременного разделения компонентов.

Подобраны оптимальные условия пробоподготовки исследуемого масла. Для отделения функциональных присадок от компонентов базовой основы турбинного масла использовали патрон для ТФЭ, заполненный силикагелем «Сорбфил», в который наносили гексановый раствор турбинного масла ТП-22С. Для контроля полноты экстракции компонентов базовой масляной основы, полученную фракцию анализировали методом НФ ВЭЖХ. Был также установлен оптимальный объем растворителя, позволяющий количественно удалить компоненты базовой основы.

Методом ОФ ВЭЖХ изучены условия извлечения функциональных присадок из сложной смеси компонентов базового масла. В оптимизированных условиях наблюдается хорошее разрешение пиков на хроматограмме, что дает возможность проводить качественное и количественное определение компонентов функциональных присадок. В данных условиях аналитические сигналы воспроизводимы до 50 инъекций, после чего требуется повторная модификация колонки.

Исследования проводились в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Метод определения содержания природных радионуклидов в воде источников питьевого водоснабжения

Кадука М.В., Басалаева Л.Н., Бекяшева Т.А., Иванов С.А., Салазкина Н.В., Ступина В.В. Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт радиационной гигиены имени профессора П.В. Рамзаева, Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Санкт-Петербург, kaduka@mail.ru

Метод концентрирования с последующим разделением по элементам используется при определении естественных радионуклидов в питьевой воде. Как правило, естественная радиоактивность вод обусловлена прежде всего присутствием изотопов радона, радия, урана, ^{40}K , реже ^{210}Po , ^{210}Pb и тория. Диапазон вариаций содержания того или иного радионуклида даже в водах одного типа может достигать порядка величины. При радиохимическом анализе такой сложной физико-химической системы, какой является вода, определение радионуклидов оптимально проводить из одной пробы. Указанные методические аспекты радиохимического анализа были учтены в работе радиохимической лаборатории института. В результате разработана методика последовательного выделения, радиохимической очистки и идентификации основных дозообразующих природных радионуклидов при проведении радиационного контроля воды. При анализе пробы воды (10 кг) концентрирование проводят упариванием подкисленного раствора в присутствии носителей с последующим селективным выделением радионуклида (или группы радионуклидов) в осадок специфическим реагентом. После стадии концентрирования следует селективное отделение изотопов радия – осаждение их с сульфатом бария. Осадок BaSO_4 в большинстве случаев содержит три изотопа радия: ^{224}Ra и ^{228}Ra из радиоактивного ряда ^{232}Th и ^{226}Ra из радиоактивного ряда ^{238}U . В полученном фильтрате изотопы урана, тория, полония, свинца и висмута предварительно соосаждают с гидроксидом железа.

Идентификацию указанных изотопов проводят следующим образом: ^{228}Ra определяют по дочернему ^{228}Ac , выделенному после соответствующего накопления на носителе (хлористом лантане) в виде $\text{La}(^{228}\text{Ac})(\text{OH})_3$ и измерении β -активности прокаленного осадка; идентификацию ^{224}Ra и ^{226}Ra осуществляют измерением α -активности $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ в различные промежутки времени после прокаливания препарата. При выборе временных интервалов измерения радиоактивности препарата необходимо учитывать, что оба радионуклида радия имеют сравнительно большие цепочки распада, в результате чего после их совместного выделения в анализируемых препаратах происходит сложное изменение активности, которое должно быть обязательно учтено с помощью известных уравнений радиоактивного распада. После растворения гидроксида железа соосажденные изотопы полония и висмута выделяют электрохимически на никелевом диске, который является счетным α - и β -образцом.

Для определения изотопов урана в методике предусмотрено два варианта. По первому ^{238}U определяют (с использованием радиометра типа УМФ-2000) по дочернему ^{234}Th , выделение которого производят соосаждением с оксалатом иттрия, прокаливанием осадка и измерением активности ^{234}Th в приготовленном счетном образце. По второму варианту определяют ^{234}U и ^{238}U . Метод основан на хроматографическом разделении изотопов урана и тория анионитом ЭДЭ-10П, электроосаждении изотопов урана на диске из нержавеющей стали и последующем альфа-спектрметрическим измерением их активности. В этом случае в качестве изотопного индикатора в пробу вводят ^{232}U . Сложность и многокомпонентность радионуклидного состава природных вод вносит при их анализе определенные требования не только в расстановку химических операций во времени, но и необходимость строго фиксировать моменты времени непосредственного проведения той или иной стадии анализа и время измерения радиоактивности отдельных изотопов.

Хроматографическое разделение при анализе облученного ядерного топлива

Момотов В.Н., Ерин Е.А, Волков А.Ю.

*АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов». Россия, 433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д.9, АО «ГНЦ НИИАР»
niiar@niiar.ru*

При анализе облученного ядерного топлива (ОЯТ) с целью определения изотопного состава и массового содержания нуклидов необходимо хроматографическое разделение компонентов топлива. В АО «ГНЦ НИИАР» применяется схема выделения и очистки компонентов ОЯТ, основанная на комбинации катионо-, анионообменного и экстракционно-хроматографического методов. Разделение элементов проводят в несколько стадий.

На первой стадии выделяют фракции урана, плутония и фракцию, содержащую Am, Cm, Nd и Eu и Cs. Разделение проводят на колонке с анионитом Dowex-1x8. На стадии сорбции элементов из раствора 8 моль/л HNO₃ сорбируются уран и плутоний. Америций, кюрий, цезий и ΣРЗЭ проходят в фильтрат и домываются из колонки промывкой 8 моль/л азотной кислоты. Элюирование урана проводят дополнительной промывкой колонки раствором 8 моль/л HNO₃. Элюирование плутония – промывкой 0,3 моль/л HNO₃. Полученные фракции урана и плутония упаривают и передают на масс-спектральное измерение изотопного состава.

На второй стадии проводят разделение Cs и Am, Cm, ΣРЗЭ на колонке, заполненной сорбентом на основе Д2ЭГФК. Цезий вымывают на стадии сорбции и промывки колонки 0,05 моль/л HNO₃. Фракцию Am, Cm и ΣРЗЭ десорбируют 1 моль/л HNO₃. Фракцию цезия упаривают досуха и передают на масс-спектральные измерения изотопного состава.

На третьей стадии элюат, содержащий тетраду Am-Cm, Nd и Eu, упаривают до влажных солей, растворяют в азотной кислоте с концентрацией 0,05 моль/л, проводя разделение тетрады на колонке с катионитом Dowex 50x8 в аммонийной форме.

На стадии фильтрации раствора америций-кюрий, неодим и европий сорбируются на катионите. Затем колонку промывают раствором нитрата аммония с концентрацией 0,1 моль/л и на финальной части процесса проводят селективное выделение фракций Eu, Am-Cm, Nd с использованием α-оксиизобутирата аммония при pH = 5,0. Полученные фракции Eu, Am-Cm, Nd упаривают до влажных солей и передают на масс-спектральные измерения.

Для количественного определения элементов в аликвоту раствора ОЯТ вносят комплексную метку из отраслевых стандартных образцов на основе азотнокислых растворов ²³³U, ²⁴²Pu, ¹⁴⁶Nd, ²⁴³Am, после чего повторяют процедуру разделения по приведенной выше схеме.

Представленная схема выделения позволяет проводить анализ глубины выгорания, изотопного состава и массового содержания нуклидов в топливных композициях различного исходного состава, времени облучения и выдержки после облучения.

Сорбционное концентрирование урана(VI) и стронция(II) цеолитом и его практическое приложение

Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н.

*ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева», г. Орёл
osckotskaya@yandex.ru*

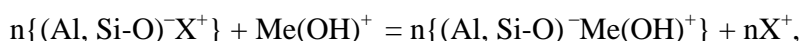
Разработка и реализация эффективных способов выделения и концентрирования радиоактивных металлов, в частности U(VI) и Sr(II), из объектов сложного химического состава остается актуальной. При решении поставленной проблемы хорошо зарекомендовал себя метод, основанный на сорбционном концентрировании веществ. Широкое применение в качестве сорбентов нашли природные цеолиты. Это экономически доступный по сравнению с синтетическими аналогами материал, обладающий высокими сорбционными свойствами.

Цель настоящей работы состояла в систематическом изучении сорбции урана(VI) и стронция(II) природным цеолитом Хотынецкого месторождения и разработке способа выделения и концентрирования данных металлов из вод различной природы.

Контроль концентрации урана и стронция проводили спектрофотометрически по реакциям с соответствующими органическими реагентами при оптимальных условиях определения: для урана(VI) – арсеназо I, а для стронция(II) – пирогаллол. Сорбцию изучали при температуре $21.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании.

Установлено, что данный минерал поглощает металлы в достаточно широком диапазоне кислотности среды: U(VI) количественно сорбируется при pH от кислой среды до 6.0–6.1, а Sr(II) – в диапазоне кислотности среды выше 5.7 вплоть до pH гидролиза элемента. Максимальная степень извлечения металлов при совместном присутствии (> 95%) достигается в нейтральной или близкой к нейтральной среде. Время установления сорбционного равновесия составляет 5–10 минут. Сорбционная емкость цеолита в оптимальных условиях кислотности среды составляет 0.49 ммоль/г для стронция и 0.34 ммоль/г для урана, коэффициенты распределения составляют $\sim 5 \cdot 10^3$.

О предполагаемом химизме сорбции судили по данным ИК-спектроскопии, сравнивая ИК-спектры цеолита до и после сорбции каждого из металлов. Можно предположить схему протекающего процесса, основанного на ионном обмене:



где X – обменный катион (H^+ , K^+), Me – U(VI), Sr(II).

На основе полученных данных предложен и апробирован способ выделения металлов из реальных вод, содержащих уран и стронций. Для апробации методики готовили серию растворов (на основе природной воды р. Ока) объемом 250 мл с концентрацией каждого из металлов равной ПДК. Далее в раствор вносили 3.0 г цеолита и перемешивали в течение 10-15 минут. Согласно результатам эксперимента, степень извлечения U(VI) и Sr(II) составила 93-96%, что показывает достаточно высокую эффективность и потенциальные возможности минерала при концентрировании данных радиоактивных металлов.

Таким образом, в работе систематически изучена сорбция U(VI) и Sr(II) природным цеолитом. Установлено влияние кислотности среды и времени на степень извлечения металлов из водных растворов. Определена сорбционная емкость минерала по каждому из них. Полученные данные лежат в основе способа выделения и концентрирования урана(VI) и стронция(II) из реальных вод и могут быть использованы в практике работы организаций, занимающихся природоохранными технологиями.

Определение изотопного состава никеля и цинка методом ГХ-МС

Поваров В.Г.¹, Соколова О.Б.², Чукаева М.А.¹

¹*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург,
povarovvg@rambler.ru*

²*Всероссийский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург
obsokolova@rambler.ru*

Экстракционное концентрирование тяжелых металлов в форме их диэтил дитиокарбаматов (DEDTK) широко применяется в аналитической химии [1]. Некоторые из таких соединений ($Zn(DEDTK)_2$, $Ni(DEDTK)_2$) летучи и могут определяться методами газовой хроматографии. Несмотря на ряд ограничений, этот метод имеет серьезные преимущества перед классическими методами элементного анализа (SAA, ICP-AE и ICP-MS). Речь идет о минимальном объеме пробы 10–100 мкл, разделении смеси перед измерением аналитического сигнала и повышении селективности в результате дериватизации. В докладе представлены результаты применения метода ГХ-МС для определения изотопного состава никеля и цинка в минералах и сплавах. Большинство таких объектов также содержат железо и медь. Поскольку массы изотопов этих элементов частично совпадают с массами изотопов никеля и цинка, прямой ввод раствора пробы в масс-спектрометр низкого разрешения не дает возможности определить изотопный состав ни одного из этих элементов. Использование летучих соединений позволяет решить задачу на стандартном квадрупольном масс-анализаторе с точностью определения массы иона не более 0.05 а.е.м.

В докладе описаны особенности пробоподготовки, условия хроматографического разделения и измерения спектров. Там же представлены необходимые уравнения и алгоритм последовательного расчета изотопных отношений по интенсивностям масс-спектра молекулярного иона. Проведено сопоставление полученных данных с результатами измерений, выполненных на высокоточном масс-спектрометрическом оборудовании NIST [2]. Показано, что предложенный метод пригоден для определения основных изотопных отношений никеля и цинка ($^{60}Ni/^{58}Ni$, $^{62}Ni/^{58}Ni$, $^{66}Zn/^{64}Zn$, $^{68}Zn/^{64}Zn$), тогда как для определения изотопных отношений минорных изотопов (^{61}Ni , ^{64}Ni , ^{67}Zn , ^{70}Zn) воспроизводимость метода недостаточно высока.

Библиографические ссылки

1. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. – 346 с.
2. Gramlich J.W., Beary E.S., Machlan L.A., Barnes I.L. / The Absolute Isotopic Composition and Atomic Weight of Terrestrial Nickel. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1989, NovDec;94(6):357-362, Doi: 10.6028/jres.094.035

Контроль примесных элементов в нитридном уран-плутониевом топливе

Санникова П.А., Трапезникова Т.В.

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ имени академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск
sannypol@yandex.ru*

Введение

Технология изготовления нитридного уран-плутониевого топлива (СНУП топлива) должна предусматривать наличие объективных методик контроля качества изготовления топливных элементов и их соответствия требованиям технических условий.

Применение современных физико-химических методов анализа, таких как атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), для контроля примесных элементов в СНУП-топливе осложняется высокой удельной активностью плутония ($2 \cdot 10^9$ Бк/г) и неизбежно присутствующим америцием-241 ($1,3 \cdot 10^{11}$ Бк/г), а также сложным эмиссионным спектром матричных компонентов (урана и плутония) СНУП-топлива, которые “маскируют” спектры ряда анализируемых примесных элементов (Al, Mg, Ca, Fe и др.). Следовательно, должна быть предусмотрена процедура удаления урана, плутония и америция из анализируемой пробы.

Экспериментальная часть

Настоящая работа посвящена разработке методики контроля примесных элементов в нитридном уран-плутониевом топливе на основе современных с использованием метода ИСП-АЭС.

Для отделения урана, плутония и америция предложено применить метод экстракционной и ионообменной хроматографии на основе современных сорбционных материалов – сильноосновной гелевый анионит СПС-SBA-150 отечественного производства фирмы «Техносорбент» для отделения плутония; экстракционно-хроматографические смолы UTEVA и TRU производства «Eirchorm Technologies» (США) для отделения урана и америция, соответственно;

Эксперименты по разделению примесей и актинидов проводили в динамическом режиме путем пропускания азотнокислого модельного раствора с известной концентрацией урана и каждой примеси через неподвижный слой смолы, помещенной в полипропиленовую колонку, с последующим анализом элюата на содержание примесей на атомно-эмиссионном спектрометре с ИСП Optima 8000 производства фирмы Perkin Elmer. В ходе работы были определены химический выход примесных элементов X и коэффициенты очистки от матричных компонентов $K_{оч}$.

Результаты

Химический выход большинства элементов на всех этапах эксперимента составляет не менее 90%.

Коэффициент очистки анализируемого элюата от урана достигает $K_{оч} = 0,7-2,3 \cdot 10^5$ по результатам анализа элюата методом ИСП-АЭС. Коэффициент очистки анализируемого элюата от плутония составил $K_{оч} > 10^4$, от америция $K_{оч} \sim 2,5 \cdot 10^3$ по результатам анализа методами радиометрии и γ -спектрометрии.

С помощью предложенного метода разделения матричных компонентов и примесей был проведен анализ реального образца СНУП топлива на содержание примесей.

Заключение

1 Предложена и разработана методика определения содержания примесей в СНУП-топливе методом ИСП-АЭС с предварительным отделением примесей от матричных компонентов методом экстракционной и ионообменной хроматографии.

2 Совокупность принятых решений при создании методики позволили повысить точность результатов определения примесных элементов и снизить активность анализируемой пробы.

Сорбционно-вольтамперометрическое определение урана(VI) в минерально-органических буферных растворах

Трубачев А.В.¹, Трубачева Л.В.²

¹*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск,
trub_av@mail.ru*

²*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск
trub12@mail.ru*

Современная аналитическая химия обладает широким арсеналом способов анализа урансодержащих материалов, однако задача многократно усложняется при совместном присутствии урана и сопутствующих элементов. Ранее авторами было показано, что применение смешанных минерально-органических сред в качестве фоновых электролитов расширяет возможности вольтамперометрического определения ионов поливалентных металлов в пробах сложного химического состава, упрощает аналитическую процедуру, повышает селективность, точность и чувствительность анализа благодаря образованию смешаннолигандных комплексов в различной электрохимической активности. Применение минерально-органических буферных растворов в качестве фоновых сред для определения малых содержаний урана в сочетании с техникой концентрирования на модифицированных угольных пастовых электродах позволяет создавать оптимальные условия проявления четких аналитических сигналов U(VI) без отделения от компонентов основы, что важно при анализе сложных продуктов. Положительный эффект в данном случае достигается предварительным сорбционным концентрированием определяемого элемента за счет селективной реакции с модификатором, после чего вольтамперометрически устанавливается содержание повехностно-связанного комплекса.

Установлено, что в 0,1 М янтарнокислых и аминокислотных буферных растворах, содержащих диметилформамид/диметилсульфоксид, уран(VI) восстанавливается на МУПЭ в области потенциалов от -1,0 до -1,3 В (нас.к.э.) в зависимости от природы буферной среды и модификатора. Электродный процесс необратим и протекает с участием 1 электрона, при этом на электроде разряжаются комплексные частицы состава U(VI) : ДМФ и U(VI) : ДМС = 1 : 1. Предельный ток U(VI) носит диффузионно-кинетический характер в обоих случаях, но с большим кинетическим вкладом в случае диметилформамидных сред, линейные зависимости максимального тока урана(VI) от его содержания в растворе соблюдаются в области концентраций $2 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л U(VI). Измерения можно проводить на электродах следующего состава: 0,5 г углерода + 0,5 мл ДМФ (ДМС) + 0,2 мл дибутилфталата + 0,25 г парафина. Техника эксперимента в данном случае предполагает погружение микроэлектрода, изготовленного из данных материалов, в анализируемый раствор урана(VI), выдержку в течение 60 с, перенесение в электрохимическую ячейку с 0,1 М раствором янтарнокислого либо аминокислотного буферного раствора и съемку катодной вольтамперограммы в заданной области потенциалов. Показано, что 50- и более кратные избытки Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Nb, Mo, W не мешают определению U(VI) в данных условиях.

Аналитические задачи, возникающие при замыкании ядерного топливного цикла

Шадрин А.Ю.

*Частное учреждение «Инновационно-технологический центр проекта «ПРОРЫВ»,
Москва, shau@proryv2020.ru*

В настоящее время в Российской Федерации создаются технологии замыкания ядерного топливного цикла с использованием смешанного уран-плутониевого (нитридного (СНУП) и оксидного (МОКС)) топлива и реакторов на тепловых и быстрых нейтронах в рамках двухкомпонентной атомной энергетики. Для переработки СНУП и МОКС отработанного ядерного топлива в рамках проекта «ПРОРЫВ» разрабатывается комбинированная (пиро + гидро) технология переработки и ее чисто гидromеталлургический вариант. Принципиальными отличиями данных технологий от используемых в радиохимической практике сейчас являются выделение малых актинидов (с целью вовлечения их в топливный цикл) и недопущение попадания в отходы более 0,1% актинидов [с целью снижения затрат на окончательную изоляцию высокоактивных отходов (ВАО)].

НИОКР по гидromеталлургическим операциям находятся в заключительной стадии и должны быть, в основном, завершены в 2019 году. Разработка пирохимических технологий находится на стадии НИР. Выполненный комплекс исследований показал наличие перечня не решенных до настоящего времени задач в области аналитического обеспечения переработки ОЯТ, связанных с низкой выдержкой перерабатываемого топлива, необходимостью снижения объема проб и расширением номенклатуры контролируемых изотопов:

- внедрение методов on-line контроля, основанных не только на радиометрических измерениях;
- определение α -излучающих изотопов на фоне высокой β - и γ -активности проб;
- определение трития в ОЯТ и продуктах его переработки;
- определение ^{14}C в ОЯТ и продуктах его переработки;
- экспресс определение концентраций и изотопного состава актинидов, включая малые актиниды, в продуктах переработки ОЯТ.

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ: НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Создание особых условий для проведения концентрирования в следовом анализе элементов

*Гринштейн И.Л., Коркина Д.А., Кузин А.И.
ООО «Аналит Продактс», С-Петербург, ds@analit-spb.ru*

Потери и загрязнения являются очень серьезной проблемой при определении следовых количеств элементов и соединений. Теоретически возможно определить бесконечно малые концентрации элементов, если отделить основу из бесконечно большого количества образца и сконцентрировать содержащиеся в нем следы. Но существуют некоторые ограничения. Первой опасностью являются потери следов элементов при разделении. Чем ниже концентрация элементов, тем больше опасность потерь.

Вторая опасность – загрязнение концентрата. В ходе разделения в пробу могут быть внесены нежелательные примеси, источником которых могут быть реактивы, посуда и атмосфера лаборатории. Чем больше стадий концентрирования, чем больше количества добавляемых растворителей и других вспомогательных реагентов, тем больше возможное влияние такого загрязнения. Особенно повышается риск получения ошибочных результатов в случае определения распространенных элементов: Al, Si, Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Cu, P и др. [1].

Для минимизации риска загрязнений на всех предварительных стадиях определения низких и следовых содержаний элементов предложено простое решение, основанное на использовании разработанного авторами автономного мобильного чистого рабочего места (ЧРМ) [2]. ЧРМ представляет собой литой пластиковый бокс объемом 0.7 м³, не содержащий внутри никаких металлических элементов, имеет встроенную систему нагнетания и двух-ступенчатой очистки воздуха. Во время работы внутри ЧРМ создается зона повышенного давления. Заполненная обеспыленным воздухом. Дополнительно ЧРМ может оснащаться рядом дополнительных устройств и приспособлений для проведения предварительных процедур следового анализа: встроенными устройствами очистки кислот и лабораторной посуды, и устройством для концентрирования определяемых примесей.

В работе показано влияние отдельных источников загрязнений на результаты анализа различного типа объектов с низкими содержаниями элементов (легких фракций нефтепродуктов, биологических объектов, пищевых продуктов) при их концентрировании. Использование ЧРМ и комплекса дополнительного оборудования при выполнении процедур пробоподготовки, и особенно, концентрирования приводит к практически полному устранению опасности получения ошибочных результатов из-за загрязнений различной природы. Кроме того, за счет улучшения воспроизводимости результатов пределы обнаружения различных элементов снижаются в 2–5 раз, а время, затрачиваемое на всю процедуру анализа, существенно сокращается.

Библиографические ссылки

1. И.Л. Гринштейн, В.А. Копейкин, Л.А. Васильева, Ю.А. Вильпан, Н.В. Розен, Л.П. Полякова. Оптимизация условий атомно-абсорбционного анализа с графитовыми электротермическими атомизаторами. Заводская лаб. 4 (1997), 14.
2. И.Л. Гринштейн, А.И. Кузин. Шкаф вытяжной для работы с чистыми веществами. Патент №100177, 13.09.2016 г.

Разделение и концентрирование частиц и растворимых веществ в ультразвуковых стоячих волнах

Дженлода Р.Х., Шкинев В.М.

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

Ультразвуковые стоячие волны (УСВ) находят все более широкое применение в аналитической химии и других областях науки. Теория УСВ интересует многих исследователей. Создаются новые методы и оборудование для проведения процессов выделения и разделения. Анализ современного состояния данного направления, особенно за последние 10 лет, важен для понимания и выбора путей развития исследований.

Основное внимание обращено на развитие методов разделения и концентрирования частиц различной природы. Условно, все частицы можно разделить на твердые (осколки минералов, оксиды металлов и кремния, геологические объекты) и мягкие (клетки, бактерии и другие биологические объекты). В реальных объектах окружающей среды все частицы совместно присутствуют в виде суспензий.

Наиболее успешно развиваются методы разделения и концентрирования мягких частиц, особенно для диагностики онкологических заболеваний. Появился целый ряд методов, таких как акустофорез, термоакустофорез и другие методы анализа биологических систем.

Методы УСВ и их теория для разделения твердых частиц активно развивается в ГЕОХИ (Москва) и ИАП РАН (С.-Петербург). Новым направлением является использование суспензий микрочастиц сорбентов для выделения и концентрирования ионов металлов. Синтезированы специальные сорбенты для концентрирования благородных и редкоземельных элементов при анализе различных объектов, например вин, совместно с Кубанским университетом. Показана возможность использования данных сорбентов для выделения металлов из различных объектов. Интересными являются работы по выделению и концентрированию ДНК из почв и других природных объектов, которые проводятся совместно с ИАП РАН.

Известны случаи применения УСВ для концентрирования клеток, микроорганизмов и других объектов с последующим их лизисом для определения ДНК и РНК. При этом удается заменить центрифугирование на УСВ-концентрирование, что дает возможность автоматизировать ПЦР-анализ различных объектов. Данный подход показывает широкие возможности ультразвука, от разрушения объекта анализа до разделения и концентрирования определяемых соединений перед определением.

Основным заключением из анализа литературы и собственных данных является то, что метод можно широко использовать для решения различных практических задач. Появились новые приборы, работающие на указанном принципе. В России, к сожалению, данное направление, особенно по разделению мягких частиц, несколько отстает от общего современного уровня развития.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (проект No 16-03-00106) программу Президиума РАН.

Термоокислительная спектроскопия для фракционного разделения и определения отдельных фракций в сложных органических средах

Зуев Б.К.^{1,2}, Моржухина С.В.¹, Полотнянко Н.А.¹, Денисова Е.А.¹, Грибова Е.Д.¹, Филоненко В.Г.²

¹ГБОУ ВО МО Университет «Дубна», г. Дубна

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
zubor127@yandex.ru

Термоокислительная спектроскопия (окситермография) основана на программированном высокотемпературном окислении органических веществ в потоке смеси (инертный газ – кислород) и количественном определении молекулярного кислорода и других газов (CO₂, H₂O) [1]. Метод может быть реализован в двух вариантах использования бинарной газовой среды: дозированного введения кислорода в инертный газ и воздуха, который условно является бинарной смесью. Это позволяет создать «безреагентный» экологически чистый, дешевый метод анализа, не требующий затрат на утилизацию химических реагентов.

Ранее метод широко применялся для определения общего содержания органического вещества в природных водах и почвах [2, 3]. Как правило, использовали двухступенчатый режим нагрева в потоке газа: 100 и 800°C. Полное окисление органических веществ достигалось введением катализатора в высокотемпературную зону реактора. При анализе природных вод и почв получали величину, аналогичную ХПК. Для раздельного определения органических соединений в природных водах был предложен гибридный метод, основанный на мембранной фильтрации [4]. Также разработан метод изучения процессов формирования состава поверхностного слоя химически модифицированных наночастиц диоксида кремния [5]. С помощью ступенчатого нагрева было проведено разделение тяжелых (труднолетучих) фракций в бензинах, что позволило сравнить их качество и определить наличие добавок, используемых для увеличения октанового числа [6].

При программированном нагреве смесь последовательно нагревается до заданной температуры и выдерживается при этой температуре до окончания окисления, когда содержание кислорода в потоке газа, выходящего из реактора, становится фоновым. Термоокислительный спектр (окситермограмма) характеризует результаты разделения органической смеси по температурам кипения и отдельным фракциям. Данный подход был применен при анализе пленок нефтепродуктов (масел) на водной поверхности.

Таким образом, по результатам многочисленных экспериментальных исследований показано, что термоокислительная спектроскопия может быть использована для фракционного анализа сложных органических смесей.

Библиографические ссылки

1. Зуев Б.К. Патент на изобретение № 2411509 РФ // Б. и. 2011. №4.
2. Роговая И.В., Зуев Б.К., Титова Т.В., Моржухина С.В., Сараева А.В., Филоненко В.Г. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1069.
3. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Патент на полезную модель № 59836 РФ.
4. Rogovaya I.V., Morzhikhina S.V., Zuev B.K. // *Geochemistry International*, 2017. Vol. 55. No1. PP. 9–18.
5. Александрова Е.О., Новичков Р.В., Оленин А.Ю., Зуев Б.К. // Журн. физической химии, 2017. Т. 91. №3. С. 513–517.
6. Круглова А.А., Зуев Б.К., Роговая И.В., Филоненко В.Г. // Журн. «Химическая физика и мезоскопия», 2012. Т. 14. № 3. С. 457–461.

Теоретическое моделирование полиимида с молекулярными отпечатками кофеина

Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

cnlinh0812@gmail.com

Кофеин (1,3,7-триметилксантин) представляет собой хорошо известное соединение, которое содержится во многих растениях и напитках, таких как кофе, чай, кола и шоколад. Кофеин впервые был выделен немецким химиком Фридрихом Фердинандом Рунге в 1819 году в виде белого кристаллического порошка. Кофеин можно классифицировать как лекарство, которое обладает вызывающими привыкание свойствами и используют его в качестве стимулятора для снижения физической усталости. Чрезмерное потребление кофеина может привести к бессоннице. Многие исследования были проведены по экстракции и определению кофеина. Большинство методов являются сложными и дорогостоящими, такими как экстракция органическим растворителем, экстракция сверхкритическим диоксидом углерода и экстракция водой.

В последнее время технология молекулярного импринтинга представляет собой быстро развивающийся способ получения полимерных материалов, способных «распознавать» целевые молекулы, которые использовались в качестве темплата при синтезе полимера. Благодаря высокой селективности и устойчивости, простоте получения, низкой стоимости, полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) часто используют в процессах выделения и разделения веществ, а также в качестве селективных покрытий химических сенсоров. В данной работе исследовали полимеры с молекулярными отпечатками кофеина (ПМО-кофеин) на основе полиимида.

Целью исследования были определение оптимального молярного соотношения темплат (кофеин) – составное повторяющееся звено полиаминокислоты (ПАК), получение ИК–спектров для выяснения сущности межмолекулярных связей.

Компьютерные вычисления структур, энергий и ИК–спектров проводились с использованием программных пакетов Gaussian 09 и Gaussview 5.0. В качестве расчетного метода был применен выбор B3LYP/6–31G (d,p). Энергия взаимодействия систем рассчитана по следующей формуле:

$$\Delta E = E_{\text{комплекс}} - [E_{\text{(темплат)}} + nE_{\text{(звено)}}],$$

где n – количество звеньев ПАК, ΔE – энергия взаимодействия, $E_{\text{комплекс}}$ – энергия комплекса (величина total energy возвращенная программой Gaussian), состоящего из кофеина и n звеньев ПАК, $E_{\text{темплат}}$ – энергия кофеина, $E_{\text{звено}}$ – энергия звена ПАК. Энергия взаимодействия отрицательна, так как в процессе взаимодействия полная энергия системы уменьшается.

Рассчитаны энергии комплексов (темплат – составное повторяющееся звено) в разных соотношениях (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) и выбран наиболее оптимальный вариант 1:3 с наибольшей энергией взаимодействия (-146.79 кДж/моль). Вычисления ИК–спектров проводились для проверки устойчивости структур. Устойчивая структура относится к ситуации, когда вычисляются только положительные (не мнимые) частоты.

Таким образом, методом теоретического моделирования предложено оптимальное молярное соотношение темплат – составное повторяющееся звено (ПАК) для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками кофеина (1:3). Такие ПМО-кофеин используются в аналитических системах: твердофазная экстракция, хроматография, химические сенсоры.

Методы on-line концентрирования в капиллярном электрофорезе

Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет

kartsova@gmail.com

Использование методов капиллярного электрофореза для решения фундаментальных и прикладных задач ограничено недостаточной концентрационной УФ-чувствительностью из малой длины светового пути (а отсюда – и высокие пределы обнаружения определяемых аналитов). Решение этой проблемы возможно при использовании различных электрофоретических вариантов *on-line* концентрирования аналитов (стэкинг с усилением поля, стэкинг с большим объемом вводимой пробы, электростэкинг, динамический рН-скачок, изотахофорез; свипинг с нормально- и обращенно-мигрирующими мицеллами, свипинг с разрушением мицелл (*micelle collapse*) для концентрирования нейтральных и заряженных аналитов *dp.*). Каждый метод использует определенный механизм фокусирования конкретных аналитов, основанный на различии свойств фонового электролита и раствора пробы (проводимость, рН фонового электролита и раствора анализируемого образца, концентрация ПАВ и т.д.). В основе реализуемых способов внутрикапиллярного концентрирования лежит изменение электрофоретических подвижностей определяемых аналитов и/или распределение их между водной и псевдостационарной фазой. Оценку степени концентрирования проводят по факторам эффективности концентрирования (SEF, *stacking efficiency factor*).

Дальнейшее развитие методов концентрирования в капиллярном электрофорезе связано с разработкой стратегий, основанных на комбинировании различных механизмов концентрирования, включении процессов комплексообразования с компонентами фонового электролита, применении многофункциональных концентрирующих агентов (микроэмульсий, мицеллярных и дендритных полимеров, ионных жидкостей со свойствами ПАВ и т.д.), способных как модифицировать стенки кварцевого капилляра, тем самым обеспечивая требуемый режим электрофоретического анализа, так и выполнять роль концентрирующих агентов, позволяет сконцентрировать компоненты пробы в $\sim 10^5$ раз. Стратегия выбора соответствующего режима определяется природой аналитов и конкретной решаемой аналитической задачей.

Использование сочетания стэкинга с большим объемом вводимой пробы с электростэкингом позволило сконцентрировать белки в 1000 раз и снизить ПО, обеспечив их определение в биологических жидкостях.

Интересны возможности *in-line* ТФЭ с использованием монолитного сорбента с катионообменными свойствами.

Часть входного конца капилляра заполняется сорбентом, компоненты пробы (катехоламины) экстрагируются и затем концентрируются на передней границе монолита за счет электростатических взаимодействий и градиента рН.

В последние годы метод КЭ с УФ-детектированием в его основных вариантах – зонном и мицеллярном и КЭХ – получил широкое распространение при определении биохимических маркеров различных заболеваний и остаточных лекарственных препаратов в биологических жидкостях и тканях.

– Введение в фоновый электролит или матрицу пробы ион-парных, комплексо- и хелатообразующих агентов, а также веществ, формирующих мицеллы и микроэмульсии.

– Разработка различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования, позволяющих получать сопоставимые с ВЭЖХ пределы обнаружения аналитов.

Положительно заряженный полимер модифицирует стенки кварцевого капилляра, что, в свою очередь, генерирует отрицательный электроосмотический поток. Вводится проба. Белки заряжены положительно и движутся к катоду, т.е. в противоположном направлении по отношению к ЭОП, который «выталкивает» матрицу из капилляра, способствуя концентрированию и значительному росту эффективности.

Это может быть полезно при определении общего белка в биологических жидкостях.

Сочетание электростэкинга со стэкингом с большим объемом вводимой пробы (LVSS) позволяет определять белки в реальных образцах с концентрацией до 0,1 мкг/мл, степень концентрирования составила от 340 до 1320.

При выборе варианта on-line концентрирования полезен следующий алгоритм, в основе которого физико-химические свойства аналита (кислотно-основные, гидрофильность, сродство к ПСФ).

Для концентрирования гидрофильных веществ возможно несколько путей в зависимости от проводимости матрицы пробы:

В случае низкой проводимости – использование классического стэкинга позволяет сконцентрировать аналиты до 30 раз. Это – простейший подход, и дополнительных стадий не требуется.

Выявлены возможности еще одного интересного варианта свипинга, в условиях, когда матрица пробы превосходит по электропроводности раствор буфера. Введение ИЖ привело к снижению времени анализа и резкому увеличению эффективности – более миллиона теоретических тарелок, что в свою очередь, позволило снизить ПО до 0,05 мкг/мл и обеспечить определение нейротрансмиттеров в реальных биологических объектах (моча, сыворотка крови) ионная жидкость может выполнить роль либо мицеллярной фазы (*концентрация превышает ККМ*), либо модификатора мицелл, образованных другим детергентом. Нами исследованы оба варианта.

Концентрирование веществ-маркеров патологических процессов из равновесной газовой фазы над пробами мочи на тонкопленочных сорбентах пьезосенсоров

Кучменко Т.А.¹, Шуба А.А.¹, Кучменко Д.А.²

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж
tak1907@mail.ru*

²*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
Воронеж, darinotchka_08@mail.ru*

Концентрирование в слое модификаторов газовых сенсоров определяется множеством факторов – концентрацией и природой аналита, присутствием мешающих компонентов, в первую очередь воды и гомологов, характеристиками сорбента (толщина слоя, вязкость, химическое сродство), температурой.

Для практического применения единичных газовых сенсоров на основе чувствительных пьезорезонаторов или их массивов важно модифицировать их фазами, которые определяют высокую долю участия отклика конкретного сенсора в получении аналитической информации от всего массива.

Цель исследования – оценка влияния концентрирования паров веществ-маркеров из равновесной газовой фазы над пробами мочи в тонкие пленки модификаторов на аналитическую информацию массива пьезосенсоров, коррелирующую с показателями общего анализа мочи.

На базе Воронежской областной детской клинической больницы № 2 исследовано 90 проб мочи пациентов в возрасте от 1 до 15 лет с различными патологиями воспалительного и невоспалительного характера, как требующими, так и нет оперативного вмешательства. Пробы параллельно анализировали по стандартным методикам определения показателей общего анализа мочи и на восьмиканальном анализаторе газов «МАГ-8» с пьезосенсорами, покрытыми микро- и нано-структурированными фазами разной природы. Кроме стандартного воспроизведения измерений, фиксировали возможные сдвиги состояния проб во времени (до 40 мин).

Ранее определены выходные данные массива сенсоров, информативные для решения задач идентификации веществ-маркеров патологических процессов в их водных растворах [1]. Для примененного в исследовании массива сенсоров из 100 различных выходных сигналов выбраны 18, позволяющие идентифицировать в равновесной газовой фазе над водными растворами смеси веществ и пробами мочи соединения, относящиеся к маркерам процессов жизнедеятельности организма при различных патологиях – спирты, кетоны, сульфиды, эфиры, карбоновые кислоты, аммиак и амины различного строения. Установлена статистически достоверная и значимая связь между стандартными показателями общего анализа мочи и присутствием определенных веществ-маркеров, идентифицированных по параметрам массива сенсоров: наличие этанола, бутанола-1 коррелирует с присутствием глюкозы, диэтиламина и пиперидина – с показателем «прозрачность», аммиака и пиперидина – с содержанием белка более 0,033 г/дм³, уксусной и масляной кислот – с присутствием бактерий. На наличие взаимосвязи показателей общего анализа мочи и выходных параметров массива сенсоров, влияет только статистическая значимость их откликов. Полученные результаты являются уникальными и позволяют говорить о новых возможностях анализа биопроб по составу равновесной газовой фазы над ними.

Часть работы выполнена в рамках гранта по программе «У.М.Н.И.К-2018» (Кучменко Д.А.).

Библиографические ссылки

1. Кучменко Т.А., Шуба А.А. Информативность выходных сигналов «электронного носа» на пьезосенсорах // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 2, С.72–84.

Микрогравиметрия как новый метод концентрирования нелетучих соединений

Кучменко Т.А.¹, Милованов С.В.², Грибоедова И.А.¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

²Липецкая городская энергетическая компания, Липецк, tak1907@mail.ru

С точки зрения классической интерпретации концентрирование – любое повышение концентрации аналита или выделение его применяется для решения задачи анализа: интегрального или дифференциального определения микропримеси. При этом развитие аналитических решений с применением концентрирования из газообразных и жидких сред определяется направлениями: поиск новых эффективных сорбентов различной структуры и природы; развитие методов измерения содержания агалитов, в том числе в концентратах. Наряду с задачами высокоселективного определения конкретных аналитов в рутинном анализе самодостаточны методики интегральной оценки отдельных показателей качества и безопасности – СОМО, содержание сухих веществ, кислотность (для пищевых продуктов), рН, титруемые основность, кислотность, жесткость, фенольный индекс, перманганатная окисляемость, сухой остаток, электропроводность (для природных, сточных вод). Для мониторингования состояния природных, сточных вод, бутилированных минеральных столовых и лечебных вод в рутинном анализе предложено много простых тест-методов анализа.

Цель работы – разработка тест-системы на основе высокочувствительных пьезовесов резонансного типа для экспрессного определения неиспаряемого остатка в объектах различной природы. Универсальность показателя (сухой остаток) позволяет говорить о различных объектах – от водных (природные, сточные, питьевые, минеральные) до пищевых (кондитерские, хлебобулочные изделия, напитки) и непищевых (масла, топлива). Идеология решения заключается в применении высокочувствительных по массе (до 10^{-15} г) весов на основе пьезокварцевых резонаторов ОАВ-типа со срезом кварцевой пластины, определяющей высокую чувствительность к приращению массы на электродах. Принцип применения: предлагается одноосная (на одну сторону) нагрузка пьезорезонатора малым объемом истинного раствора или жидкой пробы, в том числе экстракта в легколетучие растворители, термическая обработка в течение 10–15 мин при 90–100°C для полного испарения растворителя. Масса остатка прямо пропорциональна уменьшению частоты колебаний кварцевой пластины, измеряемой высокоточно на типовом частотомере. Предложено техническое исполнение прибора, позволяющего совместить все операции от нанесения пробы на электрод пьезовесов до испарения, охлаждения, взвешивания остатка. Предлагаемый методический подход апробирован на пищевых продуктах, при анализе снеговых и сточных вод, топлив (определение неиспаряемых смол), при определении компонентов в концентратах на основе жидких экстрагентов. Достоинства предлагаемого решения для определения нелетучих соединений в различных объектах заключаются: в применении малых объемов проб, что позволит сократить время анализа в 40 раз по сравнению со стандартными методиками; в низкой коррозионной активности материалов электродов (серебро, золото, алюминий), которые являются наиболее чувствительной областью резонаторов, что позволит неограниченно применять недорогие комплектующие до их физического выхода из строя, в экспрессности определения (не более 15–20 мин), самостоятельности устройства и сокращения необходимости дополнительного оборудования (сушильный шкаф, эксикатор). Предложенный прибор – универсальное решение для применения как в рутинном лабораторном, так и внелабораторном анализе.

Часть работы выполнена в рамках гранта по программе «У.М.Н.И.К» № 11438ГУ/2017 (Грибоедова И.А.).

Нетрадиционная хроматография: фракционирование частиц в поле в потоке (FFF)

Лермонтов А.С.

Соктрейд Ко, г. Москва, asl@soctrade.com

Большое количество задач разделения, с которыми сталкивается современная хроматография, нельзя или довольно трудно решить с помощью традиционных подходов. В настоящее время существуют несколько методов, которые не попадают в традиционное определение хроматографии по той или иной причине, но в своей сути предполагают способы разделения, сходные с хроматографическими. В качестве примеров данных методов уместно упомянуть высокоэффективную жидкость-жидкостную хроматографию (HPLLC)¹, в которой и неподвижной фазой и подвижной фазой является жидкость; инверсионную газовую хроматографию (iGC)² – в которой фактически по схеме традиционной ГХ исследуется взаимодействие известных газов с неизвестным материалом колонки; а также фракционирование частиц в поле в потоке (FFF)³, представляющее собой семейство методов, в которых вместо неподвижной фазы для разделения используется влияние внешнего поля.

FFF предназначено для разделения макромолекул и наночастиц по размерам, плотности, химической природе, молекулярной массе, заряду или другим факторам, по которым частицы могут быть разделены во внешних полях различной природы. В основе всех методов лежит движение частиц в ламинарном потоке жидкости. Все частицы вводятся в поток одновременно, по мере движения за счет противодействия диффузионных сил внешней приложенной силе частицы разделяются и попадают на детектор в виде достаточно узких фракций, что делает удобным, например, определение размера и молекулярной массы и содержания различных размерных фракций. Возможности данного метода намного шире, чем у традиционной ГПХ или ЭХ, поскольку размер не является единственным параметром разделения, а отсутствие неподвижной фазы снимает множество ограничений, налагаемых ею.

В настоящий момент коммерчески доступны следующие методы фракционирования: Фракционирование в асимметричных потоках (AF4) – разделение в поле разнонаправленных потоков частиц (1 нм .. 1 мкм) или макромолекул (1 кДа .. 100 МДа), зависящее только от размеров. Центробежное фракционирование (CF3) – разделение в поле центробежной силы частиц (8 нм .. 100 мкм), зависящее от размера и плотности. Термическое фракционирование (Thermal-FFF) в поле градиента температуры, позволяющее разделить макромолекулы одной массы, но различного химического состава. Гравитационное фракционирование (SPLIT-FFF) позволяет разделять частицы, размером от 2 мкм в гравитационном поле нашей планеты.

Последний метод – фракционирование в асимметричных потоках в электрическом поле (EAF4) стал коммерчески-доступным только в 2017 году, после выпуска компанией Postnova канала, позволяющего реализовать данное разделение. Он особенно актуален для макромолекул и наночастиц, обладающих зарядом в используемой жидкой фазе. Например, с его помощью можно уверенно подходить к задачам исследования поведения макромолекул и частиц в биологических жидкостях и в других неустойчивых системах, где важную роль в стабилизации системы играет заряд, входящих в нее частиц.

¹ <http://www.soctrade.com/firms/dynamic-extractions.phtml>

² <http://www.soctrade.com/firms/sms.phtml> ; <http://www.surfacemeasurementsystems.com/products/igc-sea/>

³ <http://www.soctrade.com/firms/postnova.phtml> ; <http://www.postnova.com/>

Разделение и концентрирование энантиомеров органических соединений в электрохимических методах анализа

Майстренко В.Н., Зильберг Р.А.

Бакирский государственный университет, г. Уфа, V-maystrenko@mail.ru

В аналитической химии повышенный интерес исследователей в последнее время вызывают работы по применению методов разделения и концентрирования для энантиоселективного распознавания и определения оптически активных органических соединений, в основном, в лекарственных средствах. Обычно в этих целях используют флуоресцентную спектроскопию, методы хроматографии, капиллярный электрофорез, масс-спектрометрию и др. Однако их применение требует использования дорогостоящих приборов и оборудования, длительной пробоподготовки и тщательной очистки анализируемых образцов, наличия высококвалифицированных сотрудников. Поэтому все большее внимание привлекают электрохимические методы, в частности вольтамперометрия [1], которые позволяют довольно просто и быстро при низкой стоимости анализа распознать энантиомеры. Для дискриминации аналитических сигналов оптически активных соединений в электрохимических сенсорах наибольшее распространение получили хиральные селекторы на основе модифицированных энантиоселективными ионофорами полимерных мембран, комплексы включения с хиральными «хозяевами», полимеры с молекулярными отпечатками, элементы живых систем, а также селекторы на основе супрамолекулярных структур, угольно-пастовые и композитные электроды и др.

В докладе рассматриваются основные способы модифицирования электродной поверхности хиральными селекторами, позволяющими избирательно концентрировать энантиомеры на электроде с дискриминацией аналитических сигналов. Особое внимание уделено композитным электродам на основе наночастиц и наноматериалов, углеродных нанотрубок, графена, образованию самоорганизующихся структур, возможностям управления селективностью и чувствительностью сенсоров. Обсуждаются также способы модифицирования электродной поверхности с использованием ковалентной иммобилизации («пришивки») оптически активных селекторов.

Кроме того, рассмотрены сенсоры на основе супрамолекулярных органических и неорганических структур, которые сами по себе не образуют оптических изомеров, но их супрамолекулярные структуры проявляют эффект хиральности в тех случаях, когда формируются на электродной поверхности и могут принимать одну из двух возможных ориентаций с образованием R- и S-доменов. Такие свойства проявляют сенсоры на основе супрамолекулярных структур урацила, меламина, циануровой кислоты [2], а также мезопористой платины, поры которой имеют строго определенную структуру и размеры. Приведены аналитические характеристики рассмотренных сенсоров при распознавании энантиомеров в лекарственных средствах.

Работа выполнена при поддержке РФФ: грант № 16-13-10257.

Библиографические ссылки

1. Maistrenko V.N., Sidelnikov A.V., Zilberg R.A. Enantioselective voltammetric sensors: new solutions // J. Anal. Chem. 2018. V. 73, P. 1–9. DOI: 10.1134/S1061934818010057.
2. Zilberg R.A., Sidelnikov A.V., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A., Khamitov E.M., Kornilov V.M., Maksutova E.I. A voltammetric sensory system for recognition of propranolol enantiomers based on glassy carbon electrodes modified by polyarylenephthalide composites of melamine and cyanuric acid // Electroanalysis. 2017. V. 29. DOI: 10.1002/elan.201700404.

Новый вариант фракционного концентрирования элементов в тигельных атомизаторах твердых образцов для ЭТААС

Орешкин В.Н., Цизин Г.И.

*Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

Электротермическую атомно-абсорбционную (АА) спектрометрию часто применяют для определения следов редких и рассеянных элементов (Cd, Pb, Hg и др.) в природных объектах. Получили развитие варианты АА анализа не только растворов, но и твердых образцов, что значительно снижает риски внесения загрязнений или потерь аналита. Однако выбор эффективных способов подавления влияния состава твердых образцов в аналитической зоне электротермического атомизатора невелик. Одним из них является селективное фракционное отделение/концентрирование определяемых элементов в атомизаторе с последующей независимой атомизацией конденсата (концентрата).

При определении ультрамалых фоновых количеств Ag, Cd, Hg, Pb, Tl в органо-минеральных концентратах речных и морских вод, взвесьях, донных осадках, почвах твердые образцы помещали в графитовые тигельные испарители с несколькими вертикально расположенными и независимо нагреваемыми блоками – зонами конденсации («тигель-цилиндр-цилиндр-стержень»). Отличительной особенностью такой системы «испаритель-приемник» является возможность использования одновременно нескольких зон конденсации. Предложен новый вариант фракционного концентрирования, включающий две стадии термического разложения (высокотемпературную и низкотемпературную) компонентов образцов с последовательной конденсацией паров элементов в нагретой и ненагретой зонах. На первой стадии нагревается ($> 1500^{\circ}\text{C}$) тигель с образцом и зона конденсации-испарения (1000°C) в цилиндре над тиглем. На второй стадии испарителем ($> 1500^{\circ}\text{C}$) становится первая зона конденсации в цилиндре, при этом зона конденсации-испарения второго цилиндра нагрета до 1000°C . После завершения фракционного испарения конденсаты анализировали в трехкамерном атомизаторе «цилиндр-ячейка-стержень» с двумя зонами испарения и общей изотермической аналитической зоной в ячейке. Эксперименты показали, что предложенный вариант фракционного испарения способствует более полному разложению летучих органических и минеральных компонентов образцов, аэрозолей, уменьшению потерь элементов и помех в аналитической зоне. Кроме того, возможно увеличение навески образца до 30–50 мг и более. Пределы обнаружения элементов в образцах с интенсивным влиянием матрицы снижены в 2–5 раз по сравнению с вариантом анализа с применением одной стадии фракционного испарения (Ag и Cd до 0,003–0,01 ppm, Pb и Tl до 0,01–0,05 ppm). Относительное стандартное отклонение вдали от предела обычно $< 0,2$. Для контроля правильности определения использовали несколько способов.

Комбинация методов фильтрации и окситермографии для получения информации о фракционном распределении органического вещества природных вод

*Роговая И.В.
ГЕОХИ РАН, г. Москва
smile_mail@mail.ru*

В данном сообщении будет сделан краткий обзор существующих методов аналитической химии исследования фракционного распределения органического вещества (ОВ) природных вод. И будет обоснована необходимость разработки нового метода – мембранно-окситермографического, в котором разделение на фракции проводится методом ультрафильтрации на одноступенчатой установке. Используются мембраны с последовательно уменьшающимся размером пор: 0,22 мкм, 500 кДа, 200 кДа, 100 кДа, 50 кДа с применением компрессора в качестве источника давления и магнитной мешалки для перемешивания раствора. кДа – это массовая характеристика. Нам необходимо перейти к единицам измерения длины. Условно принимаем, что мембраны объемом пор 500 кДа = 50 нм, 200 кДа = 20 нм, 100 кДа = 10 нм, 50 кДа = 5 нм. Изложены преимущества метода окситермографии как наиболее подходящего метода количественного определения ОВ во фракциях.

Излагается принцип разработанного метода, трудности фильтрации и определения трудноокисляемых высокомолекулярных органических веществ природных вод, типа гуминовых. Сложности возникли с подбором термоокислительного режима, который закладывается самим исследователем.

В качестве объекта апробации нового метода была выбрана река Волга в районе г. Дубны. По результатам прошлых исследований волжская вода характеризуется повышенным содержанием ОВ, преимущественно гумусовой природы [2]. Режим окисления и задаваемые параметры работы прибора зависят от характера исследуемого ОВ. Поскольку гуминовые вещества еще являются загадкой XXI века [Перминова И.В.], это является трудновыполнимой задачей. В докладе будет обоснован предложенный вариант подбора термоокислительной методики определения ОВ волжской воды.

Также излагаются трудности, возникшие при фильтрации. Обсуждается возможность фильтрации (и ультрафильтрации) высокомолекулярных органических соединений и способы решения появляющихся неблагоприятных эффектов.

Было проведено рекогносцировочное исследование применения новой методологии, которое показало ее работоспособность. В 2017 г. исследование было продолжено. Разработанный метод позволяет получать принципиально новую информацию, необходимую для решения геохимических и экологических задач.

Библиографические ссылки

1. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века / Химия и жизнь, 2008. № 1.

Эффекты «псевдофазного» и «cloud point» концентрирования смешанными мицеллами ПАВ при определении лекарственных производных пара-аминобензойной кислоты

Соколова Т.А., 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

Известные фотометрические и экстракционно-фотометрические способы определения производных *n*-аминобензойной кислоты основаны, преимущественно, на реакциях конденсации с некоторыми ароматическими альдегидами (*n*-диметиламинобензальдегид (ДМАБА), *n*-диметиламинокоричный альдегид). Эти реакции в водных средах осложнены низкой скоростью (неколичественным протеканием), вероятностью образования побочных продуктов, применением токсичных растворителей и др. Указанные недостатки могут быть устранены моделированием среды, включающей как индивидуальные представители поверхностно-активных веществ (ПАВ) так и их смеси.

Нами впервые предложен новый подход, основанный на применении смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ, и состоящий в двойном эффекте «псевдофазного» (мицеллы анионных ПАВ) и «cloud point» (мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ) концентрирования аналитических форм оснований Шиффа (ОШ) – продуктов конденсации ариламинов с альдегидами. Суммарный эффект концентрирования исследован на примере реакции взаимодействия *n*-аминобензойной кислоты (*n*-АБК) и ее производных с ДМАБА. Найдены оптимальные условия протекания реакций образования ОШ в исследуемой системе. Так, например, на оптимальный интервал pH 2–5 (варьирует в зависимости от природы аналита), его природу, а также концентрацию мицелл анионного ПАВ (додецилсульфат натрия, $(5-7) \cdot 10^{-3}$ моль/л) неионные ПАВ (Тритон X-100, Тритон X-114, ОП-10) в интервале 2–5% (масс.) практически не оказывают влияния.

Мицеллярно-насыщенные фазы ПАВ получали в политермическом (в отсутствие высаливателя) и изотермическом (в присутствии сульфатов и хлоридов щелочных металлов и аммония) режимах. Показано, что в первом случае повышение температуры до 80°C способствует формированию соответствующих мицеллярно-насыщенных фаз, однако при этом снижается степень извлечения ОШ вследствие гидролиза последнего. В изотермическом режиме (интервал температур 15–25°C) установлен максимальный выход аналитической формы ОШ, степени извлечения превышали 90%. При этом установлено, что эффект «cloud point» концентрирования, вызываемый преимущественно неионными ПАВ, не оказывал влияния на мицеллярно-каталитическое действие мицелл анионных ПАВ.

Регистрацию аналитического сигнала (интенсивность окраски оснований Шиффа, солюбилизированных в мицеллярно-насыщенные фазы смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ) осуществляли цветометрически. При этом отсутствует необходимость отделения мицеллярно-насыщенной фазы от общего раствора и упрощает методику до экспрессного (тест) варианта. Эффект двойного концентрирования («псевдофазного» и «cloud point») позволил на ~3 порядка снизить предел обнаружения исследуемых аналитов (уровень сотых долей ПДК, нанограммовые количества). Предложены методики фотометрического и цветометрического определения *n*-АБК, новокаина, новокаинамида, не уступающие по ряду метрологических характеристик лучшим хроматографическим вариантам.

Профилирование тритерпеновых гликозидов растительного сырья и продукции на его основе

*Стеколыщикова Е.А., Ставрианиди А.Н., Родин И.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия
stekolschikova_elena@mail.ru*

Современные способы идентификации компонентов растительного сырья, биологически активных добавок и продуктов питания основаны, главным образом, на применении способа распознавания «отпечатков пальцев», заключающегося в установлении присутствия и количественного соотношения отдельных соединений – биомаркеров. Упомянутый подход оправдывает себя, поскольку часто группа близких по структуре соединений является уникальной для одного рода растений. Для селективного определения выбранных биомаркеров и их структурных аналогов необходимо применение высокоинформативных способов разделения и детектирования как ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС. В настоящем исследовании предложены и сопоставлены варианты МС детектирования для определения сапонинов, характерных для разных видов растений, обладающих сладким привкусом и ароматом – женьшеня, абруса и солодки.

Показано, что применение режима мониторинга выбранных ионных переходов для регистрации биомаркера корня солодки – глицирризина обеспечивает его селективное детектирование в сложных объектах, однако не гарантирует отсутствие мешающего влияния близких по структуре компонентов других растений. В качестве альтернативы предложено использование набора диагностических ионов из паттерна фрагментации сапогенина для группы родственных сапонинов, позволяющих дифференцировать группы гликозидов даже при совпадении их брутто-формул. Разработан способ получения профилей сапонинов по выбранным ионам паттернов фрагментации сапогенинов, позволяющий повысить информативность анализа. Проведено тестирование предложенного подхода для анализа пищевого продукта неустановленного состава – ароматизированного женьшеневого чая (улуна).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: мол_a_дк 16-33-60007)/

Газоразрядная визуализация мицеллярных коллоидных растворов поверхностно-активных веществ

Шипко М.Н.¹ *, Степович М.А.², Сибирев А.Л.¹ **

¹Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново
*michael-1946@mail.ru, **alsibirev@mail.ru

²Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга
m.stepovich@rambler.ru

Методы газоразрядной визуализации (ГРВ) [1, 2] использованы для изучения полиморфизма мицелл в коллоидных растворах цетилтриметиламмония бромистого $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$ (ЦТАБ). Экспериментальные исследования оптоэлектронной эмиссии ЦТАБ позволили выявить корреляцию между поведением химического потенциала и длиной изолиний картин ГРВ, получаемых в процессе электронной эмиссии растворов с различной концентрацией поверхностно-активных веществ (ПАВ). Полученные зависимости позволили определить параметры активности растворённого ПАВ. Показано, что изменение коэффициента активности в зависимости от концентрации ПАВ связано с полиморфными превращениями мицелл. Такие превращения отвечают изменениям удельной энтропии и фрактальности газоразрядного свечения раствора. Полученные данные указывают на возможность использования метода ГРВ для оценки характера межмолекулярного взаимодействия в коллоидных растворах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00515), гранта РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-42-400001).

Библиографические ссылки

1. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. – СПб.: Реноме, 2007. 286 с.
2. Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Смирнова А.И., Степович М.А., Габдулсадыкова Г.Ф. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2018. Т. 18. № 1. С. 47–52.

Разделение и концентрирование частиц в ультразвуковых стоячих волнах

Шкинев В.М.¹, Дженлода Р.Х.¹, Данилова Т.В.¹, Аюпова В.В.², Спиваков Б.Я.¹

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
vshkinev@mail.ru*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Частицы различной природы присутствуют во всех объектах окружающей среды, поэтому перед анализом часто необходимо их разделение и концентрирование. Желательно, чтобы процесс проходил в проточном, автоматизированном режиме, им легко можно было управлять, он должен быть эффективным и производительным. 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 работе предложено проводить разделение микро и нано частиц в ультразвуковом поле стоячих волн в проточном режиме. Предложена схема установки для проведения процесса разделения твердых частиц различной природы. Получены примеры разделения как частиц сферической формы (рисунок.), так и данные по фракционированию образцов вулканической пыли (образцы пыли извержения вулкана **Пуйеуэ** Чили) с частицами неправильной формы.

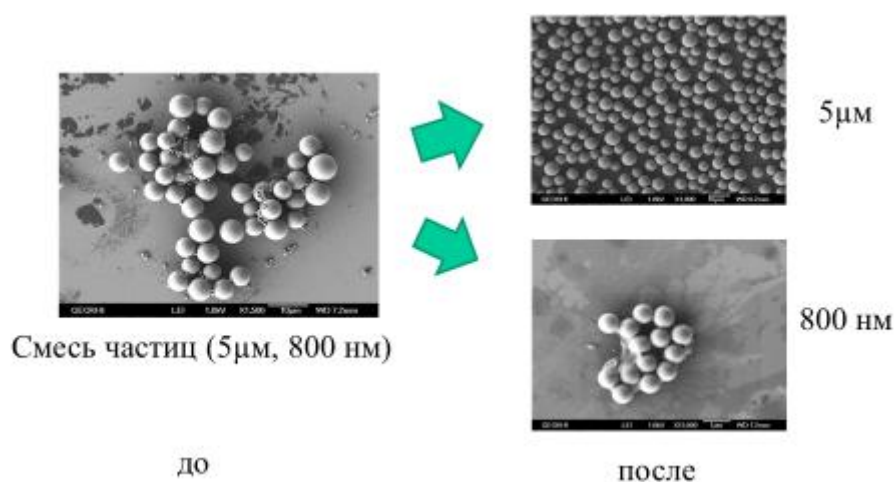


Рисунок – Разделение частиц с использованием ультразвуковой стоячей волны

Приведен анализ сил, которые определяют возможность концентрирования и разделения частиц. Показано, что эффективность разделения во многом зависит от размера и формы частиц, характеристик ультразвукового поля и других параметров, что дает возможность создать метод фракционирования частиц в субмикронном диапазоне.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (проект No 16-03-00106).

VI. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ

Дериватизации катехоламинов на патроне для твердофазной экстракции

*Азарян А.А., Темердашев А.З., Дмитриева Е.В., Гашимова Э.М.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;
alice_azaryan@outlook.com*

Катехоламины, такие как адреналин (эпинефрин), норадреналин (норэпинефрин), дофамин, являющиеся нейромедиаторами (нейротрансмиттерами), играют важную роль в деятельности и регуляции центральной нервной и сердечно-сосудистой систем. Изменение концентраций катехоламинов в организме приводит к неврологическим нарушениям, а также ряду заболеваний. Например, нарушение метаболизма дофамина – основная причина болезни Паркинсона. Определение норметанефрина и метанефрина – метаболитов норадреналина и адреналина соответственно, является способом скрининга феохромоцитомы. Поскольку при некоторых заболеваниях катехоламины и их метаболиты экскретируются с мочой в повышенных количествах, этот объект исследования является наиболее подходящим для диагностических целей.

На сегодняшний день известен ряд методик определения производных катехоламинов в моче и плазме с использованием методов хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В качестве дериватирующих агентов, как правило, применяют следующие соединения: *1,2-дифенилэтилендиамин, 9-флуоренил-метоксикарбонил хлорид, дансил-хлорид, о-фталальдегид.*

Нами предложен способ получения производных катехоламинов путем их дериватизации на патроне для твердофазной экстракции и последующего УВЭЖХ-МС/МС определения в моче человека, который может найти применение в практике клинической диагностики при установлении и лечении различных заболеваний.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта №4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-43-230404 р_а, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Скрининг пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье методом масс-спектрометрии МАЛДИ с предварительной экстракцией под давлением

*Аникеенко Е.А., Хорошев О.Ю., Фалев Д.И., Косяков Д.С.
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск, easorokina1992@mail.ru*

Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) широко известна как чрезвычайно эффективный метод исследования природных и синтетических полимеров благодаря мягким условиям ионизации, генерации преимущественно однозарядных ионов и высокой чувствительности. Использование углеродных материалов, в том числе предложенных нами ранее углеродных нанопокровов, для получения масс-спектров МАЛДИ низкомолекулярных природных соединений позволяет избежать интерференций со стороны МАЛДИ матриц в области низких масс.

Нами разработан подход к экспрессному скринингу пентациклических тритерпеноидов как одного из важнейших классов биологически активных веществ растений, основанный на сочетании ускоренной экстракции растительного сырья под давлением и МАЛДИ масс-спектрометрического анализа получаемых экстрактов на мишенях с углеродным покрытием без дополнительных операций пробоподготовки.

В качестве объектов исследования использовались внешний слой коры березы (береста) вида *Betula pendula*, кожура ягод клюквы, рябины, крыжовника.

Установлено, что при использовании в качестве экстрагента субкритического метанола при давлении 100 атм. и температуре 100°C достигается практически полное извлечение аналитов. В полученных экстрактах растительного сырья идентифицированы основные пентациклические тритерпеноиды: бетулин, бетулиновая кислота, урсоловая кислота, эритродиол и лупеол. Оптимизированы параметры получения масс-спектров МАЛДИ для достижения максимальной чувствительности анализа.

Общая продолжительность аналитического цикла, включающего экстракцию сырья и масс-спектрометрический анализ, составила не более одного часа при минимальном расходе растворителей и реагентов.

Исследование выполнено в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 18-302-00001-мол-а.

Определение алкилфосфоновых кислот в водных объектах в виде производных с п-метоксифенацилбромидом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием

Байгильдиев Т.М.¹, Шнигун О.А.¹, Рыбальченко И.В.², Родин И.А.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1. стр. 3

*²Костромской Государственный Университет, Россия, 156005, Кострома, ул. Дзержинского, 17
timurbaychem@gmail.com*

В настоящее время в мире существует серьезная угроза применения химического оружия во время локальных вооруженных конфликтов и террористических атак. Химическое оружие – это один из видов оружия массового поражения, действие которого основано на использовании боевых отравляющих веществ, оказывающих поражающее действие на организм человека и животных. Анализ объектов окружающей среды позволяет судить о факте применения химического оружия, его разработки, хранении или утилизации. Зарин, зоман, VX и российский (советский) VX (VR), относятся к классу нервно-паралитических отравляющих веществ (НПОВ). В результате воздействия НПОВ на живые организмы вначале появляется сильное возбуждение, а затем паралич внутренних органов, что приводит к смерти. В объектах окружающей среды и живых организмах фосфорорганические НПОВ быстро гидролизуются с образованием характеристичных для данных отравляющих веществ алкилметилфосфоновых кислот (АМФК). АМФК, в свою очередь, медленно превращаются в конечный продукт гидролиза всех фосфорорганических НПОВ – метилфосфоновую кислоту (МФК). Этилфосфоновая кислота (ЭФК) является маркером применения потенциально новых НПОВ и также, как МФК входит в список токсичных Химических Веществ и их прекурсоров, составленный Организацией по запрещению химического оружия (ОЗХО).

МФК и ЭФК являются высокополярными соединениями и практически не удерживаются в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (ОФЖХ), что приводит к высокому матричному эффекту, повышению пределов обнаружения и снижению достоверности результатов при их определении в реальных объектах методом ОФЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Для увеличения удерживания МФК и ЭФК в условиях ОФЖХ, а также чувствительности их тандемного масс-спектрометрического детектирования применяли дериватизацию. В качестве дериватирующего агента использовали п-метоксифенацилбромид, позволяющий проводить реакцию дериватизации напрямую в водных объектах, что упрощало стадию пробоподготовки и положительно сказывалось на экспрессности процедуры. В выбранных условиях хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования не наблюдалось мешающего влияния матричных компонентов, достигнутые пределы обнаружения составили 1 и 2 нг/мл для ЭФК и МФК соответственно. Разработанный способ успешно применяли к анализу реальных образцов воды, полученных в рамках официального теста, проводимого лабораторией ОЗХО.

Использование жидкостной хромато-масс-спектрометрии для изучения процессов деградации красителей паст шариковых ручек после искусственного старения рукописного штриха

Байгильдиева Д.И., Байгильдиев Т.М., Штигун О.А., Родин И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1. стр. 3

ahdishal705@gmail.com

Одной из центральных задач технико-криминалистического исследования документов является установление времени и последовательности изготовления реквизитов документа, в том числе хронологической последовательности пересекающихся штрихов, а также временного интервала и последовательности выполнения экземпляров документов. Задача установления давности исполнения документа и его реквизитов может быть вызвана необходимостью проведения судебно-технической экспертизы документов в связи с расследованием уголовных дел, разрешением гражданско-правовых споров, либо в некоторых случаях при арбитражном рассмотрении дел или в ходе нотариального свидетельствования документов.

Актуальной задачей криминалистического исследования документов в настоящее время является определение давности исполнения записей, выполненных такими распространенными средствами письма, как шариковые ручки. Для её решения требуется получить информацию о составе компонентов паст шариковых ручек, которыми исполнялись записи, а также о том, какие качественные и количественные изменения претерпели компоненты во времени после нанесения записей на документ.

Для решения основных проблем исследования штрихов паст шариковых ручек необходимо знание закономерностей формирования признаков, обусловленных процессом изготовления пасты, временными изменениями в составе и свойствах пасты с момента нанесения штриха, изменениями в составе и свойствах пасты, вызванными воздействием окружающей среды или вызванными умышленными воздействиями на документ такими, как фото-, термо-, УФ-, ИК-, микроволновое и другими типами внешних воздействий.

В связи с этим, были изучены процессы деградации красителей в условиях ускоренного (искусственного) старения под воздействием теплового излучения. В качестве объектов анализа были выбраны штрихи шариковых ручек *BIC Original*, *Corvina 51* и *Pilot BPS*. Изменения относительного содержания красителей и их продуктов деградации изучали с использованием метода ВЭЖХ-МС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-03-00369_а.

Оптимизация условий хроматографического определения летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе

*Гашимова Э.М.¹, Перунов Д.В.², Поляков И.С.², Темердашев А.З.¹, Азарян А.А.¹,
Дмитриева Е.В.¹*

¹ *ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

² *Государственное бюджетное учреждение здравоохранения
«Краевая клиническая больница №1 им. профессора С.В. Очаповского»
elina.gashimova@yandex.ru*

В последние годы выдыхаемый воздух, как объект анализа, привлекает все большее внимание. С практической точки зрения анализ выдыхаемого воздуха удобно использовать в целях массовых обследований, так как данная процедура является простой, быстрой и неинвазивной. Одним из активно развивающихся направлений применения подобных методов анализа является клиническая диагностика, где уже используют некоторые дыхательные тесты, например, определение оксида азота для подтверждения диагноза и мониторинга ответа на лечение при бронхиальной астме, водородные или ¹³C дыхательные тесты для диагностики некоторых заболеваний желудочно-кишечного тракта. Выдыхаемый воздух может быть полезен и для выявления маркеров других заболеваний, диагностика которых осуществляется путем определения летучих органических соединений (ЛОС).

Для решения поставленной задачи наиболее подходящим является метод газовой хроматографии, однако, весьма обширный перечень ЛОС, которые могут входить в состав выдыхаемого воздуха, обуславливает сложность их одновременного определения, что служит причиной применения разных условий анализа даже в рамках одного метода, что делает необходимым проведение оптимизации условий анализа выдыхаемого воздуха.

В рамках данной работы проведена оптимизация определения ЛОС выдыхаемого воздуха с использованием ГХ-ПВД. Концентрирование ЛОС осуществляли на сорбционных трубках с последующей термической десорбцией. Изучены селективность различных газохроматографических колонок и сорбционные свойства нескольких типов сорбентов по отношению к ЛОС выдыхаемого воздуха, а также проведена оптимизация условий концентрирования пробы.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и финансовой поддержке РФФИ (проект 16-43- 230404 p_a), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008).

Применение хроматографических методов для выявления маркеров рака легких

*Гашимова Э.М.¹, Перунов Д.В.², Поляков И.С.², Темердашев А.З.¹,
Азарян А.А.¹, Дмитриева Е.В.¹*

¹*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар*

²*Государственное бюджетное учреждение здравоохранения
«Краевая клиническая больница №1 им. профессора С.В. Очаповского»
elina.gashimova@yandex.ru*

По данным ВОЗ, онкологические заболевания являются одной из наиболее распространенных причин смерти, уступая только сердечно-сосудистым болезням и, в ряде случаев, инфекционным заболеваниям. В связи с этим активно ведется разработка новых поколений противоопухолевых лекарств, однако, одним из общепризнанных подходов, позволяющих купировать или же полностью излечить данную патологию, является ранняя диагностика.

Среди других онкологических заболеваний по распространенности и уровню смертности рак легких занимает лидирующее место. Прежде всего, это связано с тем, что во время диагностики более половины пациентов как раз и находятся на последних стадиях, когда эффективность лечения минимальна. Кроме того, такие процедуры диагностики, как цитологическое исследование мокроты и рентген грудной клетки, не уменьшают уровень смертности. На сегодняшний день основными способами диагностики рака легких по-прежнему остаются биопсия и компьютерная томография, которые являются инвазивными и нежелательными для пациентов. Все это обуславливает острую необходимость в поиске новых методов выявления онкомаркеров и последующей разработке скрининговых методов, позволяющих диагностировать рак легких на ранних стадиях.

Анализ летучих органических соединений (ЛОС) выдыхаемого воздуха является весьма перспективным подходом для выявления новых маркеров рака легких. В данной работе методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием в оптимизированных ранее условиях был проанализирован выдыхаемый воздух 63 больных раком легких пациентов и 64 здоровых людей, проведена статистическая обработка полученных данных и выявлены некоторые потенциальные маркеры.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и финансовой поддержке РФФИ (проект 16-43- 230404 p_a), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008).

Определение компонентного состава субстанции гентамицина методом градиентной ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией

*Голубицкий Г.Б., Островский К.П., Ванчугова Л.В., Шунуло Е.В., Гельперина С.Э.
ООО Технология лекарств, г. Химки, iirogirg@narod.ru*

Ранее была изучена возможность количественного определения гентамицина (ГМ) методом ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией орто-фталевым альдегидом (ОФА). На хроматограммах наблюдали один пик продукта реакции ГМ с ОФА, четко отделенный от пиков реагента [1].

Поскольку ГМ – многокомпонентная субстанция, для объяснения полученных результатов работа была продолжена. Согласно методике фармакопеи США 36 издания (USP36) элюирование проводят в изократическом режиме с подвижной фазой (ПФ), содержащей 0,5% гептансульфоната натрия в смеси (70:25:5) метанол–вода–ледяная уксусная кислота. Взаимодействие ГМ с ОФА проводят в боратном буферном растворе, содержащем добавку тиогликолевой кислоты, в течение 15 мин при 60°C. На хроматограмме должны присутствовать пики четырех компонентов ГМ: C1, C1a, C2a и C2 [2]. Нами также достигнуто полное разделение всех компонентов ГМ, но в градиентном режиме с ПФ ацетонитрил – вода – хлорная кислота – аммиак, ранее использованной для разделения продуктов разложения рисперидона [3] и этопозида [4]. Идентификация пиков проведена по аналогии с методикой Европейской Фармакопеи 8 издания (EP8), в которой компонентный состав ГМ определяют при помощи ВЭЖХ без дериватизации с амперометрическим детектированием с использованием в качестве ПФ водного раствора CH₃CN (1,5 об. %), CF₃COOH (0,7 об. %) и пентафтормасляной кислоты (0,0250 об. %) с pH 2,6 (добавление раствора NaOH) [5]. В методике EP8, как и в нашей методике, ПФ не содержала ион-парный реагент, поэтому предполагали, что порядок элюирования пиков должен быть аналогичным, зависящим от гидрофобности сорбатов.

Исследовано влияние ДМСО на скорость реакции компонентов ГМ с ОФА. Оптимальное содержание ДМСО в реакционной смеси, обеспечивающее максимальную стабильность продуктов взаимодействия ГМ с ОФА – 30±5 об. %. Показано, что кинетические закономерности реакции дериватизации могут быть использованы для идентификации пиков на хроматограммах.

Преимущества разработанной методики – скорость анализа выше в два раза, чем по EP-8, отсутствие ион-парного реагента в ПФ по сравнению с USP-36.

Библиографические ссылки

1. Голубицкий Г.Б. Определение гентамицина в лекарственных препаратах методом ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 21–26 мая 2017 г. С. 114.

2. The United States Pharmacopoeia. The National Formulary (USP36–NF31). 2013. V. 2. P. 3720–3721.

3. Голубицкий Г.Б., Владимирова Е.В., Островский К.П., Гельперина С.Э. Оптимизация условий анализа рисперидона и продуктов его разложения методом ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 5. С. 772–780.

4. Голубицкий Г.Б., Меркулова М.А., Островский К.П., Гельперина С.Э. Оптимизация условий анализа этопозида и продуктов его разложения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Третий съезд аналитиков России 8–13 октября 2017 г., Москва. Тезисы докладов. С. 120.

5. European Pharmacopoeia–8th edition (EP 8.0). 2013. V. 2. P. 2326–2328.

Экстракционное концентрирование фенольных соединений при их газохроматографическом определении в воде

Груздев И.В., Кондратенко Б.М.

*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
gruzdev@ib.komisc.ru*

Определение в водных средах гидрофильных органических токсикантов, значительную часть которых составляют замещенные фенолы, продолжает оставаться актуальным направлением исследований в аналитической химии. В больших количествах фенолы применяются или продуцируются как побочные продукты в химическом синтезе, целлюлозно-бумажном производстве, добыче и переработке полезных ископаемых. В естественных условиях соединения этого класса образуются при деструкции органического вещества почвы, а также широко применяемых антисептиков и пестицидов.

Применение капиллярной газовой хроматографии при анализе органических поллютантов в воде требует замены водной матрицы на более инертный растворитель, что осуществляется при проведении жидкостной или твердофазной экстракции. Другие важнейшие задачи этой стадии – это повышение концентрации (концентрирование) и селективности определения целевых компонентов, что часто оказывает определяющее влияние на общую чувствительность аналитических измерений.

Традиционный вариант концентрирования гидрофильных органических соединений из водных матриц предполагает проведение их экстракции при фазовых соотношениях в интервале $r = 10-100$. Для повышения концентрации аналитов в экстракте его объем уменьшают путем отгонки экстрагента. Данная операция, как правило, нарушает качественный и количественный компонентный состав пробы за счет необратимых потерь аналитов и обогащения концентрата примесями экстрагента.

Важная особенность газохроматографического анализа фенолов – возможность применения метода химической модификации, позволяющего изменить как экстракционные, так и хроматографические свойства этих соединений. Наличие полярной гидроксильной группы препятствует эффективной экстракции, а при разделении вызывает размывание и асимметрию хроматографических пиков. Деактивация ОН-группы фенолов одинаково положительно сказывается как при концентрировании, так и при хроматографическом разделении, значительно снижая пределы обнаружения этих соединений.

В рамках разработанной нами концепции анализа гидрофильных органических соединений показано, что эффективное концентрирование фенолов (хлор-, метил-, нитро- и алкилфенолы) из водных сред можно осуществить, сочетая их галогенирование (бромирование, йодирование) с реэкстракцией.

По сравнению с традиционным вариантом экстракционного концентрирования фенолов из водных сред, предлагаемый нами подход не искажает первоначальный компонентный состав и позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования фенолов ($K_{ex} \sim 1000-10000$), характеризуется селективностью и отсутствием мешающего влияния сопутствующих примесей при хроматографическом анализе получаемых экстрактов. Достижение высоких коэффициентов концентрирования позволяет использовать для детектирования галогенпроизводных фенолов не только галогенселективный детектор электронного захвата (ДЭЗ), но и менее чувствительный масс-спектрометрический детектор в режиме EI-SIM.

Работа выполнена при поддержке комплексной программы УрО РАН «Междисциплинарный синтез – ключ к познанию функционирования приморских арктических экосистем России в свете нарастающих угроз современности (на примере Баренцева моря)», № 18-9-4-13.

Супрамолекулярные структуры урацила, его производных, а также меламина и циануровой кислоты в качестве неподвижных фаз для разделения энантиомеров

*Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Сухарева Д.А.
Башкирский государственный университет г. Уфа
guscov@mail.ru*

Хроматография является на сегодняшний день основным способом разделения энантиомеров. На сегодняшний день разработано большое число хиральных неподвижных фаз, среди которых лидируют циклодекстрины. Однако достигаемая величина критерия селективности α , остаётся низкой. Это затрудняет использование хиральной хроматографии для аналитических и препаративных целей. Поэтому остаётся актуальным поиск более селективных хиральных неподвижных фаз. В этой связи привлекают внимание фазы на основе хиральных наноматериалов. Одним из таких наноматериалов являются супрамолекулярные структуры.

В работе предложено использовать супраструктуры урацила (У), 6-метилурацила, 5-фторурацила, меламина (М), циануровой кислоты (ЦК), а также их смешанных структур в качестве хиральных селекторов. Сами по себе исходные молекулы являются ахиральными, поэтому для получения хиральности последняя индуцировалась во время процесса самосборки супрамолекулярной структуры. Для этого использовался эффект получения энантиоочищенных кристаллов под действием интенсивного размешивания. Самосборка осуществлялась на инертном носителе для хроматографии (ИН) Inerton NAW, графитированной термической саже (ГТС) Carboblack C, а также силикагеле для ВЭЖХ типа С18. Модифицированные образцы адсорбентов были применены для разделения энантиомеров в режиме ГХ и ВЭЖХ.

Было установлено, что полученные адсорбенты способны к разделению энантиомеров 2-галогензамещённых алканов. Так, на метровой насадочной колонке, наполненной ГТС с 10% ЦК (100–300 теоретических тарелок) получено полное разделение 2-бромбутана, с максимальным $\alpha=3.44$ ($R=1.71$) при 80°C , а также разделение 2-хлорбутана со следующими наилучшими параметрами разделения: $\alpha = 2.17$, $R = 0.67$. На ИН, модифицированном 1% У, удерживаемый объём одного из энантиомеров равнялся мёртвому удерживаемому объёму, и оптимальные R для 2-бромбутана и 2-хлорбутана составляли 1.37 и 0.85 соответственно. Также высокая энантиоселективность наблюдалась и по отношению к другим 2-галогеналканам, а также 2-бутанолу и 2-пентанолу. В режиме нормально-фазовой ВЭЖХ (элюент – гексан) на силикагеле С18, модифицированном 1 и 10% ЦК был разделён рацемат камфоры с $\alpha = 1.36$ и $R = 0.83$.

Таким образом, предложен новый класс хиральных неподвижных фаз с высокой энантиоселективностью. Последняя предположительно связана с адсорбцией одного энантиомера в полости супраструктуры, а второго – вне полости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10181).

Очистка и концентрирование антоцианов для ВЭЖХ определения

*Дейнека В.И., Сидоров А.Н., Кульченко Я.Ю., Доронин А.Г., Дейнека Л.А.
Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, deineka@bsu.edu.ru*

Для определения антоцианов используется несколько вариантов хроматографии. Исторически первой и важной была тонкослойная хроматография на силикагеле или на хроматографической бумаге. Простота и доступность метода дополнялась отсутствием необходимости очистки и концентрирования экстрактов от сопутствующих примесей.

Затем были разработаны методы использующие для определения антоцианов ВЭЖХ. Но чувствительность начального слоя колонки к загрязнению привела к необходимости использования защитных предколонок и обязательной предварительной частичной очистки экстракта от полимерных и олигомерных веществ. Для этого, как показала многолетняя практика, достаточно эффективно использование твердофазной экстракции на насадочных (на шприц) картриджах (патронах) ДИАПАК C18 при сорбции антоцианов из водных солянокислых экстрактов. Последующая десорбция антоцианов смесью ацетонитрила с водным раствором соляной кислоты позволяет не только сконцентрировать антоцианы, но и сохранить хроматографическую колонку в рабочем состоянии в течение нескольких лет. Метод в целом годится и для пробоподготовки при определении антоцианов методом гидрофильной хроматографии, - различия касаются только способа разведения реэкстракта антоцианов перед введением в хроматографическую систему для исключения эффектов выноса аналитов при неверно подобранном составе растворителя пробы. По нашему опыту метод легко поддается масштабированию.

Но сорбция антоцианов как органических соединений, в кислой среде находящихся в катионной форме, на обращенно-фазовых сорбентах за счет остаточной гидрофобности приводит к тому, что одновременно экстрагируется большое число других мономерных органических веществ (фенольных кислот, флавоноидов и т.д.). Их присутствие обычно не мешает определению антоцианов в видимой области электромагнитного спектра. Однако эти вещества могут мешать определению антоцианов масс-спектрометрическими детекторами. Это стало основанием разработки варианта очистки антоцианов на бентонитовых глинах.

Изучение возможности применения твердофазной экстракции с последующим УВЭЖХ-МС/МС определением в моче селективных модуляторов андрогенных рецепторов (SARM)

*Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М.
ФГБОУ Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар
catherine_dmitrieva@outlook.com*

Стремление профессиональных спортсменов улучшить свои физические характеристики приводит к употреблению ими запрещенных Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА) препаратов. Одним из подобных классов соединений являются селективные модуляторы андрогенных рецепторов (SARM), описанные впервые в 1998 году в качестве альтернативы стероидным гормонам при гормон-заместительной терапии. Благодаря своему анаболическому действию и уменьшенным побочным эффектам они стали предметом злоупотребления спортсменами, вследствие чего были внесены в Запрещенный список ВАДА в 2008 году. Это указывает на необходимость создания методик их определения в биологических жидкостях.

Наиболее удобной матрицей для анализа является моча, поскольку процедура ее получения является неинвазивной. Ранее нами был предложен способ определения некоторых SARMов с использованием процедуры «разбавил-и-вколлол», заключающийся в разбавлении проб мочи и определении соединения в нативном виде. Однако он может быть применен лишь для узкого круга соединений из-за высокой степени метаболизма большинства SARMов в организме человека.

В этом случае целесообразным представляется проведение твердофазной экстракции, которая не только позволит сконцентрировать аналиты, а, следовательно, увеличить чувствительность их определения, но и снизить влияние матричных компонентов, что является немаловажным аспектом при использовании масс-спектрометрии с источником нагреваемой электрораспылительной ионизации.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и финансовой поддержке РФФИ (проект 16-43-230404 р_а), с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008).

Твердофазная экстракция и количественное определение AICAR методом УВЭЖХ-МС/МС в моче

*Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М.
ФГБОУ Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар
catherine_dmitrieva@outlook.com*

Широко известно, что занятия спортом стимулируют ряд физиологических процессов, имеющих благотворное влияние при профилактике большого количества серьезных хронических заболеваний, включая сердечно-сосудистые, ожирение и диабет второго типа. Однако, существует множество ограничений, затрудняющих соблюдение режима с высокой физической нагрузкой, что привело к созданию химических посредников, способных имитировать благоприятные эффекты упражнений, не требуя при этом реальной физической активности. К таким соединениям относится AICAR (Акадезин), являющийся АМФК-агонистом и способный увеличивать выносливость, а также улучшать адаптацию к физической нагрузке. Подобное фармакологическое действие делает его привлекательной мишенью для злоупотребления спортсменами, поэтому он запрещен к употреблению Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА). Таким образом, необходимость разработки методик его определения в биологических жидкостях не вызывает сомнения.

Определение AICAR методом ВЭЖХ представляет собой непростую задачу по причине высокой полярности аналита и, как следствие, слабому удерживанию при применении обращенно-фазового варианта жидкостной хроматографии. Это приводит к появлению значительных матричных эффектов при анализе реальных образцов, что обуславливает необходимость очистки аналита от матричных компонентов при проведении количественных измерений, а также во избежание ложноположительных результатов.

Нами было исследовано несколько вариантов твердофазной экстракции для очистки аналита от компонентов матрицы мочи, наилучшие результаты были получены с использованием аминопропилированного сорбента, степень извлечения при этом составила $81 \pm 13\%$.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и финансовой поддержке РФФИ (проект 16-43-230404 p_a), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008).

Концентрирование аналитов on-line на колонках с катионообменными сорбентами в режиме хроматофокусирования

Иванов А.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, sandro-i@yandex.ru

Среди хроматографических методов хроматофокусирование отличается возможностью концентрирования аналитов непосредственно на разделяющей колонке, без применения концентрирующих патронов и предколонок – т.е. в варианте *on-line*. Эта возможность появляется благодаря рН-градиентному режиму элюирования, при котором стартовый буферный раствор, уравнивая сорбент до начального значения рН, одновременно переводит функциональные группы сорбента в активную форму, повышает нагрузочную емкость хроматографической колонки, тем самым позволяет полностью насытить колонку аналитами. Затем, при пропускании буферного элюента с отличающимся рН, в слое сорбента формируется квазилинейный градиент рН, и сорбированные аналиты элюируются на определенном участке градиента. Функциональные группы ионообменных сорбентов представлены первичными и вторичными аминогруппами у слабоосновных анионообменников, карбоксигруппами у слабокислотных катионообменников, проявляющими комплексообразующие свойства. Это позволяет использовать хроматофокусирование для предварительного концентрирования ионов металлов из разбавленных нейтральных или слабокислых растворов. Для последующего элюирования внутри хроматографической колонки создают градиент с нисходящим рН, способствующий постепенному разрушению комплексов ионов металлов с группами сорбента. На колонках для ВЭЖХ, заполненных сорбентами MN (сверсшитый полистирол с карбоксильными группами), Ольвагель-СООН и MacroPrep 50 CM (полиметилметакрилат с карбоксильными и карбоксиметильными группами, соответственно), в динамических условиях изучено концентрирование кинетически лабильных ионов металлов из разбавленных растворов ($1\text{--}2 \times 10^{-5}$ М). При элюировании 0,5–1 мМ раствором лимонной кислоты в условиях градиента с нисходящим рН наблюдали симметричные узкие пики, что подтверждает фокусирующий эффект и в случае полностью насыщенного аналитом колонки. В динамических условиях для ионов металлов достигнуты коэффициенты концентрирования на уровне $0,7\text{--}1,5 \times 10^2$ и выше. Ионы металлов из колонки десорбируются количественно.

Нами была показана возможность использования в хроматофокусировании сильнокислотных сульфокатионитов, ранее считавшихся непригодными для этого метода [1]. Используя простые элюенты на основе фосфатного или цитратного буферного раствора, на сульфокатионитах в условиях градиента рН можно разделять пептиды или аминокислоты. Однако возможность предварительного концентрирования аналитов на сульфокатионитах в варианте хроматофокусирования ранее не изучали. Проверена возможность динамического концентрирования на сорбенте AN-3 (разработан на кафедре физической химии МГУ) в условиях градиента с восходящим рН на примере 2×10^{-4} М пролина. Содержание пролина в элюате контролировали по реакции с нингидрином. Хроматографический пик при градиентном элюировании после *on-line* концентрирования имеет более симметричную и острую форму, чем наблюдали для пролина на сорбенте AN-3 в изократических условиях.

Библиографические ссылки

1. Вакуштейн М.С., Иванов А.В. // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. № 10. С.1057.

Качественный анализ сахаров в настойке крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) методом ТСХ

Копытько Я.Ф.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений» (ФГБНУ ВИЛАР), Москва
yanina@kopytko.ru

Крапива двудомная (*Urtica dioica*) используется в медицине как кровоостанавливающее, гипотензивное, анальгетическое, противоопухолевое, противовоспалительное, антиоксидантное и мочегонное средство при кожных, бронхо-легочных, гинекологических, неврологических и др. заболеваниях. Крапива имеет разнообразный состав углеводов - пектиновые вещества, полисахариды, моносахариды (фруктоза, арабиноза, глюкоза, галактоза, ксилоза и др.), урсоловые кислоты.

Целью исследования было качественное обнаружение сахаров в настойках крапивы двудомной, которые изготавливали из свежего и сухого сырья методом 2 ОФС «Настойки гомеопатические матричные». Испытание методом ТСХ является критерием подлинности препарата. В процессе разработки данного показателя изучены условия разделения отдельных компонентов. В результате предложено: сорбент – пластинки Fluka Silica gel/TLC на алюминиевой подложке с флуоресцентным индикатором 254 нм, в качестве испытуемых растворов использовались настойки, в качестве свидетелей – растворы фруктозы и глюкозы в спирте 40%; система – толуол – этилацетат – этанол безводный (7:3:1), растворы сравнения – фруктоза и глюкоза в спирте 40%; обнаружение зон адсорбции раствором тимола (около 0,5 г (точная навеска) тимола помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в смеси, состоящей из 5 мл кислоты серной концентрированной и 95 мл спирта 95%) с последующим нагреванием в течение 8–10 мин при 105°C. На хроматограммах глюкозы и фруктозы обнаруживаются зоны адсорбции розового цвета с R_f около 0,4 и 0,5 соответственно. На хроматограмме настоек обнаруживаются зоны адсорбции коричневого цвета на линии старта, с R_s (по фруктозе): красно-розового до коричневого цвета с R_s от 0,5–0,7 до 1,0, последовательность зон розового цвета с R_s около 1,2–1,7, розово-фиолетового цвета с R_s около 1,8, а также другие зоны розового и бледно-розового цвета. Предложенная методика является одним из этапов оптимизации раздела «подлинность» для ФС на настойку *Urtica dioica*.

Технология сухих пятен в диагностике поражений фосфорорганическими отравляющими веществами

*Корягина Н.Л., Алюшина Т.И., Каракашев Г.В., Савельева Е.И.,
Хлебникова Н.С., Радилов А.С.*

*ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России
188 663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский
koryagina@rihophe.ru*

Диагностика поражений отравляющими веществами традиционно включает отбор крови и мочи пострадавших, доставку биопроб в лабораторию и проведение анализа. Специализированные лаборатории, как правило, находятся довольно далеко от места инцидента, исследования могут быть широкомасштабными при поражении большого количества людей, сохранить большое количество отобранных проб, особенно в условиях жаркого климата, достаточно проблематично. В настоящей работе предложен способ определения фосфонилизованного тирозина (ФТ) – метаболита фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) в плазме крови методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения с использованием технологии «сухих пятен» (DBS – Dried Blood Spot), основанной на высушивании биопроб перед анализом. В ряду известных маркеров отравления ФОВ, ФТ характеризуются максимальной ретроспективностью и устойчивостью к проведению антидотной терапии оксимами [1]. Объектом исследования были образцы плазмы крови, *in vitro* экспонированные заринном, зоманом и VR в дозе 50 нг/мл. В качестве носителя для приготовления сухих образцов использовали фильтр «синяя лента» и специальную бумагу “Protein Saver 903 Card”. Жидкие пробы хранили в холодильной камере при 4°C. Образцы сухих пятен хранили при комнатной температуре (22°C) и в термостате (40°C, имитация условий жаркого климата). Анализ жидких и сухих образцов проводили через 2 недели, 1 месяц и 2 месяца после приготовления. В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в качестве носителя бумаги “Protein Saver 903 Card” определение ФТ возможно, по крайней мере, через 2 месяца после хранения образцов при 22 и при 40°C. Показано, что температура хранения оказывает значительное влияние на стабильность сухих образцов. При хранении сухих образцов при повышенной температуре содержание определяемых соединений снизилось практически в три раза в сравнении с такими же образцами, хранившимися при комнатной температуре. Установлено, что в отсутствие специальной бумаги, возможно использовать в качестве носителя фильтровальную бумагу «синяя лента». При этом ФТ надежно определяется через 1 месяц после хранения образцов при комнатной температуре (22°C). В условиях повышенных температур (40°C) использование фильтровальной бумаги не рекомендуется.

В доступной литературе способов обнаружения ФТ в сухих образцах плазмы крови не найдено.

Библиографические ссылки

1. Read R.W., Riches J.R., Stevens J.A., Stubbs S.J., Black R.M. Biomarkers of organophosphorus nerve agent exposure: comparison of phosphylated butyrylcholinesterase and phosphylated albumin after oxime therapy // Arch. Toxicol. – 2010 – Vol. 84. № 1. – P.25–36.

Высококочувствительное газохроматографическое определение фосфорорганических пестицидов в вине с предварительными микроэкстракционным концентрированием

*Крылов В.А., Смирнова Л.В., Грубов Р.Е., Селивёрстов М.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
k658995@mail.ru*

Широкое применение инсектицидов, гербицидов, фунгицидов в сельском хозяйстве привело к накоплению пестицидов в пищевых продуктах, в частности, в винно-водочной продукции. Определение пестицидов в винах регламентируется рядом нормативных документов: ГОСТ Р 53971-2010 «Продукция винодельческая. Определение массовой концентрации пестицидов группы триазолов методом капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией»; МУК 4.1.2041.а-06 «Определение остаточных количеств хлорорганических пестицидов в винах и виноматериалах методом хромато-масс-спектрометрии». Тем не менее, разработанные методы определения пестицидов в винах недостаточно чувствительны. Для концентрирования примесей применяется макроэкстракция с использованием больших объемов токсичных экстрагентов. Поэтому является актуальной разработка более чувствительных методик обнаружения пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания.

Определение следовых количеств токсикантов в различных объектах требует проведения предварительной подготовки образцов, предусматривающей концентрирование веществ. В данном исследовании для концентрирования фосфорсодержащих пестицидов предложен метод жидкофазной микроэкстракции. Хроматографическое разделение фосфорсодержащих пестицидов проводилось в капиллярной колонке DB-5, установленной в хроматографе ХРОМОС ГХ-1000. Для регистрации примесей использованы термоионный, пламенно-фотометрический и масс-спектрометрический детекторы. Идентификация примесей проводилась методом масс-спектрометрии (прибор Focus DSQ II).

Показано, что эффективное концентрирование фосфорсодержащих пестицидов возможно с применением нетоксичного экстрагента – гексана, с его эмульгированием ультразвуковым облучением. Исследовано влияния концентрации спирта на степень извлечения пестицидов. Достигнутые пределы обнаружения фосфорсодержащих пестицидов находятся на уровне 10^{-4} мг/л.

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование эфиров *o*-фталевой кислоты для их высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического определения в слабоалкогольных напитках

*Крылов В.А., Мосягин П.В., Александрова Е.А., Буланова С.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
k658995@mail.ru*

Эфиры *o*-фталевой кислоты (*o*-фталаты) нашли широкое применение в качестве пластификаторов полимерных материалов, клеевых композиций. *o*-Фталаты ведут к онкологическим заболеваниям, заболеваниям печени, почек, нарушают гормональный фон, ослабляют репродуктивную функцию и нарушают развитие плода. Основными источниками поступления *o*-фталатов в алкогольные напитки являются пластифицированные полимерные уплотнения и клеи, используемые в производстве пробок, трубопроводы, пластиковые покрытия и запорная арматура производственного оборудования.

В настоящем исследовании разработано микроэкстракционное концентрирование *o*-фталатов из слабоалкогольных напитков (красное и белое вино, шампанское) для высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического определения этих токсикантов. Высокая эффективность концентрирования обеспечена ультразвуковым диспергированием экстрагента в микрокапли субмикронного размера. В качестве экстрагента предложен экологически безопасный углеводород – гексан. Введение проб микролитрового объема достигалось их термофокусированием на начальном участке капиллярной колонки. Разделение примесей осуществляли в колонке с привитой слабополярной неподвижной фазой НР-5. Регистрация примесей осуществлялась квадрупольным масс-детектором в режиме селективного ионного мониторинга.

Достигнутые пределы обнаружения токсикантов в слабоалкогольных напитках составляют 10^{-5} – 10^{-6} мг/л и находятся на уровне ведущих мировых результатов. Объем используемого экстрагента сокращен на три порядка по сравнению с традиционной жидкофазной макроэкстракцией. Разработанная методика микроэкстракционного концентрирования отвечает концепции «зеленой химии».

В работе исследованы источники возможных систематических погрешностей определения: поступление *o*-фталатов из хроматографических самоуплотняющихся мембран; загрязнения *o*-фталатов в растворителях, влияние этанола, антоцианов и др. Предложены способы учета и устранения систематических погрешностей. Проведен анализ слабоалкогольных напитков отечественного и зарубежного происхождения.

Микроэкстрационное концентрирование антипиренов для их высокочувствительного газохроматографического определения

*Крылов В.А., Мосягин П.В., Вдовина И.А., Алябьева Е.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
k658995@mail.ru*

Эфиры ортофосфорной кислоты и полибромированные бифениловые эфиры нашли широкое применение в качестве антипиренов, т.е. веществ, придающие материалам огнезащитные свойства. Эти вещества являются весьма токсичными, поступление их в организм приводит к возникновению раковых опухолей, заболеваниям печени, почек, репродуктивных органов. Содержание в воде данных токсикантов нормируется на уровне 10^3 – 10 нг/л. Для повышения чувствительности определения этих токсикантов необходима разработка методов высокоэффективного концентрирования. Нами исследована возможность концентрирования хлорпроизводных эфиров ортофосфорной кислоты (трихлорэтилфосфат, трихлорпропилфосфат, трихлоризопротилфосфат) и полибромированных бифениловых эфиров (BDE-47, BDE-100, BDE-153, BDE-183) методом жидкофазной микроэкстракции.

Концентрирование примесей из исследованных водных образцов проводилось с ультразвуковым диспергированием экстрагента. В качестве экстрагента использованы растворители с плотностью, меньше, чем у воды: бензол, толуол, гексан, октанол-1, гептанол-1, гексан. Агрегирование фазы экстракта осуществлялось центрифугированием, далее применялся капиллярный сбор экстракта. Объем агрегированного экстракта составлял 3–5 мкл. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве экстрагентов бензола и гексана. Коэффициенты концентрирования примесей составили 120–350.

Анализ экстракта проводили методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим и электрозахватным детектированием с термофокусированием аналитов на начальном участке капиллярной колонки. Исследованы факторы, приводящие к образованию м-образных пиков (объем пробы, начальная температура колонки) и предложен подход для устранения этого явления.

Благодаря сочетанию эффективного концентрирования и высокочувствительного детектирования удалось реализовать низкие пределы обнаружения (10^2 – 10 нг/л), позволяющие проводить надежное определение следовых количеств аналитов и контролировать экологическую обстановку задолго до наступления критической ситуации.

Определение действующего вещества и чистоты субстанции (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола, обладающей анальгетической активностью, методами жидкостной и газовой хроматографии

Ластовка А.В.^{1,2}, *Фадеева В.П.*^{1,2}, *Салахутдинов Н.Ф.*^{1,2}

¹НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

²НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

nast.lastovka@gmail.com

Новое производное монотерпеноида (–)-изопулегола - (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол, как показали доклинические фармакологические исследования, обладает анальгетической активностью в сочетании с низкой токсичностью [1]. Для дальнейшего возможного внедрения субстанции в медицинскую практику необходимо всестороннее изучение физико-химических свойств и подтверждение чистоты с использованием как химических, так физических и физико-химических методов анализа.

Проведено комплексное исследование чистоты, согласно Фармакопее XIII, по следующим показателям: растворимость в растворителях разной полярности [2], подлинность (качественный анализ, ИК-, ЯМР-спектроскопия) [2], температура плавления (ТГ, ДСК) [2], удельный показатель поглощения, прозрачность и цветность раствора [2], рН [2], родственные примеси, потеря в массе при высушивании [2], сульфатная зола [2], тяжелые металлы, количественное определение действующего вещества [2], остаточные органические растворители и другие. Хроматографическими методами выполнено определение сопутствующих примесей.

Предложено два способа для определения остаточных органических растворителей (ООР), применяющихся в синтезе и выделении субстанции, – ввод газовой пробы в хроматограф с разделением определяемых компонентов на стандартной колонке НР-5ms; ввод жидкой пробы с разделением на колонке, заполненной модифицированным сорбентом на основе ПТМСП. Разработана и валидирована методика определения дихлорметана, этилацетата, метил-трет-бутилового эфира, н-гексана в субстанции методом газовой хроматографии с разделением на колонке, заполненной ПТМСП. Для определения действующего вещества и доказательства отсутствия родственных примесей в субстанции использовали метод ВЭЖХ-УФ. Методика валидирована по требуемым Фармакопеей характеристикам: селективность, линейность, предел обнаружения и количественного определения, правильность, прецизионность на уровне повторяемости, устойчивость.

Выполнены исследования по оптимизации условий определения действующего вещества в плазме крови крысы методом ВЭЖХ-МС/МС.

Библиографические ссылки

1. Nazimova E., Pavlova A., Mikhalchenko O., P'ina I., Korchagina D., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N. Discovery of highly potent analgesic activity of isopulegol-derived (2*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol / Medicinal Chemistry Research. 2016. Vol. 25. N7. P. 1–15.

2. Ластовка А.В., Фадеева В.П., Ильина И.В., Курбакова С.Ю., Волчо К.П., Салахутдинов Н. Ф. Исследование физико-химических свойств и разработка методики определения (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола, обладающего высокой анальгетической активностью / Зав. лаб. 2017. Т. 83. №. 10. С. 11–17.

Проточные ионоселективные электроды в ионообменной хроматографии

Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш.

*ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет, г. Махачкала
m_kurban@mail.ru*

Ионообменное концентрирование с применением различных методов детектирования является важным способом в виду простоты, автоматизации, модульности систем и аналитических возможностей. Из методов, применяемых для детектирования, чаще всего лидируют спектроскопические, масс-спектрометрические, кондуктометрические, в виду их универсальности, стабильности и аналитических возможностей. Следует уделить внимание ионометрическим методам детектирования – прямой ионометрии с предварительным концентрированием в связи с экономичностью и простотой аппаратного оформления.

Так как автоматизация и миниатюризация являются одними из важных направлений в аналитической химии, созданы проточные ион-селективные электроды (ИСЭ) на основе мембран содержащих октадециламин и диантипирилпропилметан для определения анионных галогенидных ацидокомплексов кадмия и ртути(II). Схема проточной системы и проточного ИСЭ представлена на рис. 1.



Рисунок 1 – Схема проточной потенциометрической ячейки

В качестве ионита в колонке использовали катионит КУ-2. Систему предварительно градуировали по нитрату ртути (II) – рис. 2. Перед концентрированием анализируемые пробы очищали от галогенид-ионов осаждением при помощи нитрата серебра.

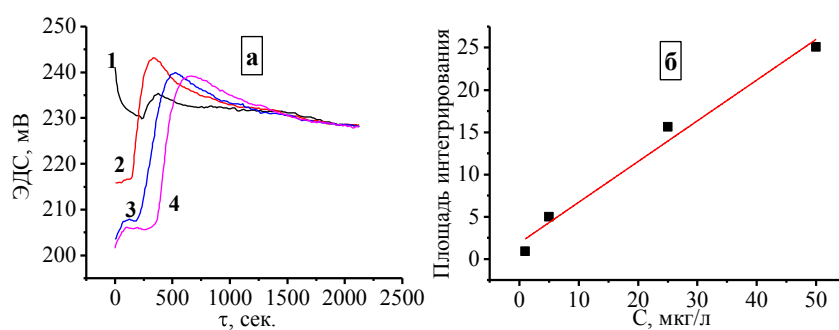


Рисунок 2 – Хроматограммы стандартных растворов Hg (II), мкг/л: **1** – 1.0, **2** – 5.0, **3** – 25.0, **4** – 50.0 – **а**, градуировочная зависимость площади пиков от концентрации Hg (II) – **б**

Ртутьселективный электрод использован в качестве детектора в проточно-инжекционной методике определения ртути в сточной воде и отбеливающем креме «Achromin».

Работа выполнена на базе НОЦ «Химия и химическая технология» с использованием оборудования ЦКП «Аналитическая спектроскопия» по Гос/заданию № 4.5789.2017/ИТР.

Экспрессный on-line анализ выдыхаемого воздуха на газовом хроматографе «ЭХО-В-ФИД»

Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г Новосибирск

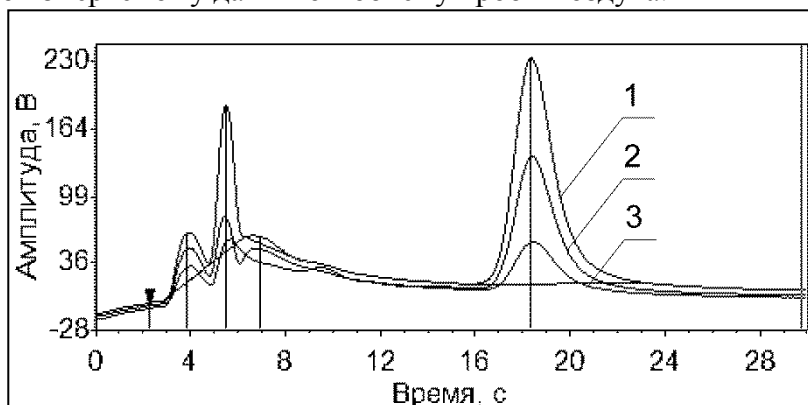
MalyshevaAO@ipgg.sbras.ru

Преимущества анализа выдыхаемого воздуха для первичной диагностики нарушений метаболизма очевидны: безинвазивности, безопасность и экспрессность. Перспективность связана с широким спектром выдыхаемых веществ, отражающих изменения в метаболизме человека [1].

Для экспрессного (on-line) анализа выдыхаемого воздуха на газовом хроматографе (ГХ) ЭХО-В-ФИД разработано автодозировочное пробоотборное устройство (ПУ). Основные функции ПУ: анализ и градуировка ГХ. Последовательность анализа с автоматизированной градуировкой обеспечивает специализированное ПО Sorbat-M.

В процедуре «Анализ» оператор, следуя инструкциям в окне программы, записывает данные о пациенте, проводит отбор и анализ пробы выдыхаемого воздуха. Фаза выдоха определяется по измеряемому датчиком объёму пробы воздуха.

В процедуре «Градуировка» оператору необходимо только поставить сосуд с чистой водой и добавить в воду необходимое количество градуировочной смеси. Все остальные этапы выполняются в определенном процедурой порядке по команде с ПК.



Для повышения точности градуировки проба пара ацетона вводится в ГХ аналогично схеме ввода пробы выдыхаемого воздуха.

На рисунке приведены хроматограммы выдыхаемого воздуха трех студентов (19 лет): 1 – студента, у которого дедушка болен сахарным диабетом; 2 – студента, у которого отец и бабушка больны сахарным диабетом; 3 – студента без родственников с сахарным диабетом. Пикам с временем выхода 18.3 с. соответствуют концентрации ацетона 11.3, 4.4 и 1.7 мг/м³ соответственно. Повышенные концентрации ацетона могут говорить о нарушениях метаболизма, связанных с работой поджелудочной железы и выработкой инсулина. Пороговая чувствительность на уровне 10 мкг/м³, простота и малое время анализа на ГХ ЭХО-В-ФИД позволяют использовать его для ранней диагностики нарушений метаболизма связанных с нарушениями в работе поджелудочной железы и сахарным диабетом.

Библиографические ссылки

1. Степанов Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекулярных биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. 2005. Т. 61. С. 1–47.

Субкритическая экстракция водой и хроматографическое определение активных компонентов различных классов лекарственного растительного сырья

*Милевская В.В., Шилько Е.А., Рябокони Л.П., Степакова А.Н.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
milevskaya_victoriya@mail.ru*

Установление качества препаратов на основе растительных материалов является актуальной задачей фарминдустрии. Показатели фармактивности напрямую связаны с составом исходного растительного сырья, формирование критериев качества и подлинности которого базируются на методических указаниях и подходах фармакопейных статей и ГОСТов. Однако последние включают либо суммарные данные количественного содержания компонентов (определение суммы флавоноидов в пересчете на рутин), либо характеристики обобщающего свойства (определение экстрактивных веществ, определение дубильных веществ). Выявление взаимосвязи фармакодействия лекарственного растения на организм и его индивидуального состава – сложная задача, всесторонне решаемая в последние десятилетия с привлечением методов хроматографии. При этом возникает необходимость предварительного извлечения исследуемых аналитов из сырья.

Субкритическая экстракция водой отвечает современным тенденциям «зеленой химии». Вода как экстрагент проявляет сродство к гидрофильным компонентам растительного происхождения, однако при повышении температуры и давления диэлектрическая постоянная изменяется и водная среда проявляет свойства близкие к таковым органических растворителей, например, спиртов. Также наблюдается увеличение коэффициента диффузии экстрагируемых веществ, уменьшение вязкости и поверхностного натяжения экстрагента. Модифицированная среда растворителя делает возможным экстракцию различных по составу и свойствам соединений, а именно фенольных кислот, флавоноидов, монотерпенов, дитерпенов и т.д.

В настоящем исследовании показана возможность использования водного экстракта, полученного в условиях повышенных температуры и давления, для одновременно анализа методами газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Проведён ряд экспериментов по стыковке полученного водного извлечения с газохроматографической системой. Показано, что полученные данные по содержанию целого спектра фенольных компонентов и производных терпенов наряду с другими соэкстрактивными веществами расширяют возможности идентификации, что ведет к созданию комплексного аналитического «образа растения», при этом сокращается время подготовки образца к анализу. Появляется возможность одновременного количественного определения десятков соединений различной фармакологической направленности, в том числе и для выявления отличительных особенностей близких по морфологическим признакам лекарственных образцов внутри их рода и/или семейства.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Государственного Задания Минобрнауки РФ (№ 4.2612.2017/ПЧ) при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00245-мол а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Ионные жидкости на основе имидазола как модификаторы электрофоретических систем в условиях МЭКХ и МЭЭКХ при разделении и концентрировании стероидных гормонов и полифенолов

Москвичев Д.О., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, СПб
kira150297@mail.ru*

Одной из важнейших задач медицинской диагностики является определение биохимических маркеров различных заболеваний и их метаболитов. Метод капиллярного электрофореза, получивший широкое распространение для определения нейтральных и ионных аналитов, для следового анализа смесей биологически активных веществ имеет ряд ограничений. Основные проблемы – это сложная матрица реальных объектов с широким диапазоном концентраций биологически-активных веществ. Необходимо увеличение селективности разделения аналитов и снижения пределов обнаружения с применением методов off- и/или on-line концентрирования. Перспективными в этом направлении являются методы мицеллярной и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭКХ и МЭЭКХ), основанные на сочетании электрофоретического и хроматографического механизмов разделения. В работе выявлены возможности применения:

– гидрофильных ИЖ на основе имидазолия ($C_{12}MImCl$, $C_{16}MImCl$) в качестве модификаторов электрофоретической системы и в роли поверхностно-активных добавок для стабилизации микроэмульсий;

– гидрофобных ИЖ ($C_6MInNTf_2$, C_6MImBF_4 , C_8MImBF_4) в качестве «масла» в составе микроэмульсии при разделении стероидных гормонов и катехинов в условиях МЭЭКХ;

– ИЖ в процессах внутрикапиллярного концентрирования для снижения пределов обнаружения стероидных гормонов и полифенолов при их электрофоретическом определении методами МЭКХ и МЭЭКХ.

Предложена схема электрофоретического определения выбранных аналитов в биологических объектах (моча, сыворотка крови) с участием ионных жидкостей в МЭЭКХ и МЭКХ. Установлены факторы (концентрации ИЖ, природа и pH фонового электролита, соотношения компонентов микроэмульсии), влияющие на эффективность и селективность их разделения. Результаты сопоставлены с традиционно используемым катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-03-00791-а и 17-03-01282-а. Выражаем благодарность Ресурсному Образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Определение 1,4-сультонов в альфа-олефинсульфонатах натрия и жидких моющих средствах методом ГХ-МС

Мубаракова Л.Р.¹, Будников Г.К.²

*¹АО «Нэфис Косметикс», г. Казань
mubarakova.1990@mail.ru*

*²Казанский Федеральный Университет / Химический институт им. А.М. Бутлерова
Herman.Budnikov@kpfu.ru.*

Альфа-олефинсульфонаты натрия (АОС Na) являются одним из самых распространенных анионных поверхностно активных веществ (АПАВ) применяемых в производстве жидких моющих средств (ЖМС) и косметической продукции (КП). Получение АОС Na основано на непрерывном сульфировании α -олефинов фракции C₁₂ – C₂₀ серным ангидридом с последующей нейтрализацией щелочью. В процессе сульфирования образуются промежуточные продукты в виде внутренних эфиров гидроксисульфокислот (сультоны). После нейтрализации щелочью более стабильные 1,4-сультоны могут присутствовать в конечном продукте и в последующем в ЖМС и КП. Сультоны являются сильными кожными сенсibilizаторами, что обуславливает необходимость их контроля в процессе производства.

Определение сультонов в МС и КП, содержащих в своем составе АОС Na, является сложной аналитической задачей. Многокомпонентный состав матрицы затрудняет извлечение аналита. Применение метода ГХ/МС позволяет провести покомпонентный анализ сложной смеси с получением структурного строения компонентов и последующей точной идентификации.

С целью выделения сультонов из жидких моющих средств, содержащих в своем составе АОС Na и АОС Na, полученных на основе α -олефинов фракции C₁₄, для извлечения аналита из матрицы применяли жидкостную экстракцию, основанную на диспергировании экстрагента в фазе спирт+вода слабо полярными и неполярными растворителями. В ходе подбора растворителя установлено, что лучшее извлечение аналита происходит при применении диэтилового эфира. В отношении конкретной анализируемой матрицы гексан и петролейный эфир, широко применяемые с целью выделения сультонов, не дали положительного результата. В процессе экстрагирования наблюдалось сильное загущение и отсутствие разделения фаз.

Для удаления влаги в полученный экстракт вносили серноокислый натрий. После фильтрации концентрирование образца отгоном растворителя проводили при нагревании под вакуумом. В качестве растворителя для разбавления пробы были использованы н-гексан и трихлорметан.

Определение 1,4-сультона проводилось методом ГХ/МС на приборе Кристалл 5000 с электронной ионизацией и капиллярной колонкой внутренним слоем 5%-фенил-95%-полисилфениленсилоксан. Ввод пробы 1 мкл с делением потока 1:10. Подбран рабочий температурный режим программирования для разделения аналита. Идентификация пиков проводилась с помощью библиотеки масс-спектров NIST'17.

Автоматизированная видовая идентификация лекарственных растений на основе хромато-масс-спектрометрии

Назаренко Д.В.¹, Харюк П.В.², Оселедец И.В.², Родин И.А.¹, Шпигун О.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва

²Сколковский технологический институт, Москва

dmitro.nazarenko@gmail.com

Использование лекарственных растений играет огромную роль для всего человечества. Для более 80% населения лекарственные растения являются одним из немногих доступных методов лечения. С другой стороны фармакология такой ведущей по ВВП страны как Китая также основана на интеграции препаратов на основе лекарственных растений в государственную систему здравоохранения. Мировой рынок лекарственных растений составляет десятки миллиардов долларов. В связи с этим в последние годы активно исследуются и создаются подходы к анализу подобных препаратов.

Одной из таких задач является видовая идентификация растений в лекарственных препаратах и растительном сырье. Авторами была предложена группа подходов по идентификации растений на основе сочетания данных ВЭЖХ-МС анализа экстрактов растительного сырья и классификационных алгоритмов, используемых в машинном обучении.

Получаемые после ВЭЖХ-МС анализа данные содержат огромное число переменных, прямо пропорциональное разрешению прибора и длительности хроматографического разделения. При этом на качество работы классификационных алгоритмов сильно влияет выбор признакового пространства, т.е. набора признаков, используемого как входные данные. Исходя из относительно малых размеров выборки, использовали различные варианты понижения размерности данных: матричные разложения, эвристики, автокодировщики и т.п.

На основе выборки, содержащей более 2,2 тысяч хроматограмм, принадлежащих 75 видам растений, были протестированы различные математические модели, широко используемые для построения классификаторов. В их число вошли байесовские сети, логистическая регрессия, решающие деревья, а также метод опорных векторов и его расширения с использованием ядер.

Для большинства использованных алгоритмов распознавания была получена средневзвешенная правильность идентификации 95% и более. Важной характеристикой практической применимости подобных алгоритмов является степень их зависимости от метода пробоподготовки и от использованных для анализа хроматографической колонки и масс-спектрометра. Поэтому полученные классификационные модели дополнительно тестировали на искажённых данных, полученных с использованием альтернативных вариантов пробоподготовки и проанализированных на различном оборудовании. Была показана хорошая способность классификаторов проводить правильную идентификацию видов при использовании альтернативного оборудования и ограниченные эффективность, если пробоподготовка проводилась с использованием альтернативных методов и растворителей.

Полученные результаты позволяют предположить, что при наличии достаточного количества данных описанные подходы можно использовать для построения алгоритма идентификации значительно большего числа видов.

Настоящее и будущее трехмерной печати в аналитической химии

Нестеренко П.Н.

Университет Тасмании, Хобарт, Тасмания, Австралия

pavel.nesterenko@utas.edu.au

Отличительной чертой современной аналитической химии является бурное внедрение и все более широкое использование технологии трехмерной (3D) печати в различных областях науки. Уникальные возможности 3D-печати для создания новых аналитических приборов и устройств основываются способности относительно простой и недорогой технологии создавать различные компоненты, комбинированные материалы и структуры со сложной пространственной конфигурацией за один производственный шаг. Таким образом, существенно снижается время, требуемое для создания и совершенствования реального прототипа, отражающего научную идею ученого, что было бы чрезвычайно сложно или невозможно достичь с использованием обычных технологий. Постоянно совершенствующееся разрешение трехмерной печати, все большее разнообразие доступных печатных материалов, включая функциональные и композиционные материалы, внедрение многокомпозиционной печати с одновременным использованием нескольких материалов и снижение себестоимости 3D-принтеров и 3D-печати позволяют говорить об революционных преобразованиях, происходящих в создании новых аналитических устройств.

В настоящем обзорном докладе рассмотрены основные принципы и технологии трехмерной печати, и результаты, полученные с участием автора [1, 2], по их использованию в науках о разделении и концентрировании для производства хроматографических колонок, компонентов проточных реакторов и детекторов, а также некоторых других устройств. Анализируется влияние 3D-печати на решение текущих проблем аналитической химии, а также перспективные направления по использованию трехмерной печати.

Библиографические ссылки

1. V. Gupta, S. Beirne, P. Nesterenko, Paull B. Investigating Tortuosity Effects on Polymer Monolithic Phases in 3D Printed Liquid Chromatographic Columns. *Anal. Chem.*, 2018, 90, 1186-1194.

2. V. Gupta, P. Mahbub, P. Nesterenko, B. Paull. A New 3D Printed Radial Flow-Cell for Chemiluminescence Detection: Application in Ion Chromatographic Determination of Hydrogen Peroxide in Urine and Coffee Extracts. *Anal. Chim. Acta*, 2018, 1005, 85-92.

Закономерности парофазного анализа лекарственного растительного сырья «боярышник кроваво-красный» (*Crataegus sanguinea*) и фитопрепаратов на его основе

*Парийчук Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Хвалева А.А.
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара
onuchakla@mail.ru*

Плоды боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanguinea*) входят в состав широкого спектра лекарственных препаратов, применяемых при функциональных расстройствах сердечной деятельности и обладающих кардиотоническим эффектом. Лечебное действие обусловлено присутствием флавоноидов – гиперозида (доминирующий компонент), кверцетрина, 8-глюкозид гербацетина, витексина, ацетилвитексина. Согласно существующим фармакопейным рекомендациям, проблема определения подлинности плодов боярышника решается методом спектрофотометрии по сумме флавоноидов в пересчете на гиперозид. В ряде зарубежных и отечественных работ описано применение метода ГХ-МС для анализа эфирного масла семян, цветков и плодов боярышника. В нашей работе плоды боярышника впервые изучены методом парофазного газохроматографического анализа (ПФА-ГХ).

Целью работы являлось определение летучих компонентов лекарственного растительного сырья «боярышник кроваво-красный» и фитопрепаратов на его основе методом парофазного газохроматографического анализа; изучение возможности применения этого метода для определения подлинности лекарственного растительного сырья (ЛРС) и фитопрепаратов.

В работе исследованы ботанические и промышленные образцы ЛРС «боярышник кроваво-красный» и фитопрепараты на его основе: капсулы («Боярышник Форте», «Боярышник Премиум»); таблетки («КардиоАктив Боярышник», «Боярышник») и спиртовая настойка боярышника производства «Кировская фармацевтическая фабрика». Подбор режима подготовки пробы летучих компонентов ЛРС проводили в интервале температур 30–140°C, изменяя время газовой экстракции от 5 до 60 минут. Для анализа паровой фазы ЛРС и фитопрепаратов применяли метод ПФА-ГХ-ДИП (хроматограф «Кристалл 5000.2») и метод ПФА-ГХ-МС (хроматограф Agilent) с использованием капиллярных колонок (30м×0,32мм, $d_f = 0,25\text{мкм}$) с 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой. На основании экспериментальных данных, полученных в режиме линейного программирования температуры, определяли индексы удерживания (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{r,i}$) летучих компонентов в паровой фазе. Идентификацию компонентов осуществляли на основании масс-спектрометрических данных и путем сопоставления экспериментальных значений I_i^T с литературными данными.

Показано, что при температуре 100°C и времени газовой экстракции 40 мин происходит максимальное извлечение летучих органических соединений (ЛОС) без изменения состава паровой фазы ЛРС боярышника. Равновесная паровая фаза (РПФ) плодов боярышника кроваво-красного содержит 41 летучих компонентов с индексами удерживания $I_i^T = 359\text{--}1039$ единиц индекса. Определение качественного состава РПФ боярышника показало, что в состав паровой фазы входят альдегиды, спирты, простые и сложные эфиры, терпены и терпеноиды и другие классы ЛОС. Установлено, что основными компонентами с высоким содержанием в паровой фазе. Им соответствуют индексы удерживания 392, 452, 501, 556, 679 и 932. Данные компоненты присутствуют в паровой фазе всех исследованных лекарственных препаратов. Использование метода ПФА-ГХ позволяет надежно и быстро определить подлинность растений и фитопрепаратов, обнаружить фальсификацию препарата «Настойка боярышника».

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Парофазный газохроматографический анализ лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов на их основе

Парийчук Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, onuchakla@mail.ru*

Исследование лекарственных растений методом ГХ-МС вызывает интерес химиков-аналитиков в связи с решением задач установления подлинности и качества лекарственного растительного сырья (ЛРС). Для исследования применяют экстракты или эфирные масла ЛРС. Данный подход требует длительной процедуры пробоподготовки, идентификации большого числа летучих компонентов и поиска специфических веществ-маркеров ЛРС. Однако не все ЛРС содержат специфические летучие маркеры. Кроме того, различия в режимах пробоподготовки могут повлиять на составы полученных экстрактов и эфирных масел, что затрудняет стандартизацию ЛРС по составу летучих компонентов. Использование метода прямого парофазного газохроматографического анализа (ПФА-ГХ) в оптимизированных условиях газовой экстракции может оказаться перспективным для получения уникального хроматографического профиля летучих ЛРС, не осложненного способом пробоподготовки (режимом перегонки, методом экстракции, природой растворителя и др.).

Целью работы являлось определение летучих органических соединений в равновесной паровой фазе лекарственного растительного сырья «зверобой продырявленный», «пижма обыкновенная», «календула лекарственная» и фитопрепаратов на их основе методом парофазного газохроматографического анализа; изучение возможности применения этого метода для определения подлинности ЛРС и фитопрепаратов.

В работе исследованы ботанические и промышленные образцы ЛРС из различных регионов России, а также их лекарственные формы (эфирное масло, спиртовой экстракт, таблетки). Для подбора режима пробоподготовки изучали газовую экстракцию летучих компонентов из ЛРС в интервале температур 30–140°C, варьируя время экстракции от 5 до 50 минут. Для определения летучих компонентов в паровой фазе применяли метод ПФА-ГХ-ДИП (хроматограф «Кристалл 5000.2») и метод ПФА-ГХ-МС (хроматограф Agilent) с использованием капиллярных колонок (30м×0,32мм, $d_f=0,25$ мкм) с 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой. На основании экспериментальных данных, полученных в режиме линейного программирования температуры, определяли индексы удерживания (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{r,i}$) летучих компонентов в паровой фазе. Идентификацию компонентов осуществляли на основании масс-спектрометрических данных и путем сопоставления экспериментальных значений I_i^T с литературными данными.

Установлено, что качественный состав летучих компонентов в паровой фазе и их относительное содержание в интервале температур 80–140°C изменяются мало, что свидетельствует о термической стабильности конденсированной фазы ЛРС и выделяющихся из нее летучих компонентов. Это делает возможным получение информативного хроматографического профиля, однозначно характеризующего качественный и количественный состав паровой фазы ЛРС. Определены основные компоненты равновесной паровой фазы ЛРС, включающие, в том числе, специфические маркеры. Показано, что эти основные летучие компоненты ЛРС присутствуют в паровой фазе фитопрепаратов.

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Микрофлюидные системы для разделения газовых смесей в решении задач экологического мониторинга

*Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Горюнов М.Г.
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара
pia@ssau.ru*

Одной из наиболее активно развивающихся областей в аналитической химии является создание микрофлюидных систем различного типа и их адаптация для решения разнообразных аналитических и экологических задач. Суть микрофлюидных систем сводится к интеграции всех конструктивных узлов аналитической системы на плоской пластине с разветвленной системой каналов, в которых должны осуществляться отбор и предварительная подготовка пробы, разделение и последующее детектирование компонентов пробы. Аналитический обзор современной литературы показал, что, несмотря на то, что за рубежом микрофлюидика является активно развивающейся областью аналитической химии, в России подобные исследования носят точечный характер. Однако, можно заключить, что на данный момент созданы все предпосылки для конгломерации полученных научных знаний и научно-технических решений для качественного скачка в отечественном аналитическом приборостроении.

Целью данной работы является исследование и разработка комплекса научно-технических решений, направленных на создание микрофлюидных систем для эколого-аналитического контроля атмосферного воздуха и промышленных выбросов.

Разработаны конструкции и изготовлены экспериментальные образцы микродозатора газовых проб, хроматографических микроколонок на плоских пластинах, термоэлементов микрофлюидных систем, термokatалитического детектора, адаптированного для использования в составе микрофлюидной системы, и исследованы протекающие в них процессы. Предложены и экспериментально апробированы научно-технические решения создания микрофлюидных систем с использованием наночастиц и наноструктурированных материалов, предназначенные для решения задач эколого-аналитического контроля атмосферного воздуха и промышленных выбросов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-630873).

Разделение и концентрирование газовых сред с использованием блочно-пористых и пилларных сорбционных систем

*Платонов И.А., Платонов В.И., Платонов Вал.И., Платонова Т.В.
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара
pia@ssau.ru*

Актуальной проблемой при концентрировании микропримесей органического происхождения из воздушных сред с использованием сорбционных трубок является избыточно большое газодинамическое сопротивление. Вследствие этого при аспирировании больших объемов воздуха (от 5 л/мин и выше) их использование на практике ограничено. Для решения сложившейся проблемы в практике эколого-аналитического контроля нами предлагается использование композиционного материала, который лишен этих недостатков. Предлагаемый блочно-пористый материал изготавливается путем холодного прессования определенным образом уложенной и дозированной по весу металлической проволоочной спирали или сетки. В зависимости от пресс-формы и других параметров (давление, диаметр проволоки, природы материала проволоки и т.д.) можно получать конструкции в виде цилиндров, дисков, сеток, обеспечивая при этом необходимую порозность и газодинамическое сопротивление. Следующая операция по формированию сорбционного оксидного слоя на поверхности металла связана с окисдированием и модифицированием этих окислов неподвижной фазой либо наноразмерным адсорбентом.

Перспективным направлением разделения и концентрирования воздушных сред является создание планарных микротеродесорберов непрерывного действия с элементами Пельтье. Конструкция предлагаемых микрофлюидных устройств представляет собой две пилларные МЭМС-колонки, изготовленные на металлических пластинах методом микрофрезерования, заполненные соответствующим сорбентом. Одна из колонок подвергается нагреванию, а другая охлаждению, таким образом обеспечивается непрерывный процесс разделения и концентрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-630873).

Сорбционное концентрирование с использованием блочного материала с варьируемой порозностью

Платонов И.А., Новикова Е.А., Тупикова Е.Н., Колесниченко И.Н., Лебедев А.Н., Карсункина А.С.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара*

ria@ssau.ru

Блочный материал с варьируемой порозностью, известный как «Металлорезина» (МР), изготавливается путем холодного прессования, определенным образом уложенной и дозированной по весу металлической проволочной спирали. Данный материал был разработан в Самарском государственном аэрокосмическом университете и широко используется в качестве демпфирующего и шумоподавляющего материала, а также как носитель для микро- и наночастиц катализаторов. Однако, следует отметить, что возможность варьирования порозности и, как следствие, газодинамического сопротивления слоя материала, а также возможность формирования оксидных слоев различного строения при сохранении высокой удельной поверхности материала делает перспективным его применение в качестве сорбционного материала.

Для проведения сорбционного концентрирования на поверхности предварительно сформированных блоков МР создавались сорбционные слои. Для этого образцы подвергали оксидированию при температурах 350–700°C с предварительной обработкой соляной кислотой. Показано, что при концентрировании высококипящих соединений данные образцы проявляют схожие адсорбционные свойства вне зависимости от способа формирования оксидного слоя. На оксидированную поверхность МР также наносили полимерные пленки полиметилсилоксана и полиэтиленгликоля. Показано, что подобное модифицирование позволяет получать сорбционные материалы для селективного концентрирования полярных и неполярных летучих органических соединений при размещении блоков в одном устройстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/8.9).

Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа для получения стандартных газовых смесей ацетона

*Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Мышенцева Ю.Б.
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара
pia@ssau.ru*

Анализ выдыхаемого воздуха является активно развивающейся областью неинвазивной медицинской диагностики, поскольку такой метод исключает инвазивные вмешательства и может проводиться с любой кратностью, тем самым предоставляя возможность изучения динамики физиологических процессов. Развитие неинвазивной диагностики сдерживается отсутствием адаптированных методик для количественного определения микроколичеств биомаркеров в выдыхаемом воздухе, при этом одними из лимитирующих факторов, определяющих точность и скорость выполнения измерений, являются адекватные друг другу пробоотбор и пробоподготовка, исключающие внесение дополнительных примесей. В число селективных биомаркеров, определяемых в выдыхаемом воздухе, входит ацетон, который образуется в результате окисления жиров. Его повышенное содержание в выдыхаемом воздухе свидетельствует о повышении уровня глюкозы в крови, что позволяет использовать ацетон в качестве биомаркера сахарного диабета. Целью исследования является разработка методики количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе.

В работе была оптимизирована технология изготовления хромато-десорбционных микросистем, пригодных для получения газовых смесей ацетона и для осуществления пробоотбора и пробоподготовки, разработана методика эффективного насыщения системы, методика предподготовки и оптимизированы температурные условия работы хромато-десорбционной системы в дискретном режиме. Экспериментально изучена возможность применения полимерных, неорганических, модифицированных сорбционно-активными неорганическими солями сорбентов для изготовления хромато-десорбционных микросистем, предназначенных для получения газовых смесей, содержащих микроколичества ацетона. Показано, что перспективными сорбентами являются Al_2O_3 и сорбенты, модифицированные неорганическими солями (25% $CaCl_2$, 25% $CoCl_2$). Установлено, что при дискретном режиме ресурс работы хромато-десорбционной микросистемы составляет не менее 6 последовательных циклов. При этом возобновляемый ресурс системы составил не менее 4 циклов, срок хранения не менее 6 мес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/8.9).

Хромато-масс-спектрометрическое ненаправленное профилирование для выявления биомаркеров рака

Плющенко И.В.¹, Болотник Т.А.¹, Шахматов Д.Г.², Ачкасов С.И.², Сушков О.И.², Штигун О.А.¹, Родин И.А.¹

*¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

*²Государственный научный центр колопроктологии им. А.Н. Рыжих, Москва, Россия
plyushchenko.ivan@gmail.com*

Одним из факторов перехода к персонализированной медицине будущего является создание единой методологии определения биомаркеров болезней, которая станет основным инструментом медицинской диагностики. В нашем исследовании мы разрабатываем подход к хромато-масс-спектрометрическому профилированию биологических жидкостей, для определения потенциальных биомаркеров колоректального рака в образцах мочи.

Этот подход отличается от традиционных методов медицинской диагностики высокой степенью автоматизации анализа, низкой стоимостью, неинвазивностью, пропускной способностью и простотой интерпретацией данных. Кроме того, если учитывать комплексный характер нецелевого профилирования, можно повысить избирательность и надежность результатов.

Предложен комплексный подход к ненаправленному профилированию, включающий в себя: контроль стабильности и готовности системы с использованием образцов контроля качества, мониторинг загрязнений масс-анализатора и аналитической колонки и проверку воспроизводимости анализа. Определены основные параметры обработки хромато-масс-спектрометрических данных (коррекции дрейфа сигнала детектора, нормализации метаболитов по экскреции, масштабирования данных, выравнивания пиков по временам и массам, условия интегрирования и пр.).

В ходе работы были проанализированы 40 образцов мочи трех групп пациентов: контрольной группы, до и после операции. Методами многомерного статистического анализа (различные варианты дискриминантного и кластерного анализа) удалось правильно классифицировать образцы на группы. По результатам статистического анализа получен набор потенциальных метаболитов. В дальнейшем, можно провести их идентификацию по библиотекам масс-спектров (HMDB, METLIN и пр.) методами тандемной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Изучение альтернативных матриц сорбентов для гидрофильной хроматографии

*Попов А.С., Царенко Е.А., Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
aspopov.anchem.msu@mail.ru*

Современные хроматографические методы, использующие неподвижные фазы на основе силикагеля, ограничены в выборе элюента определенной областью шкалы кислотности в соответствии с его рабочим диапазоном устойчивости, рН 2–8. Использование оксидов металлов или полимеров, устойчивых в широком диапазоне рН, в качестве матриц сорбентов может способствовать не только повышению эффективности, но и альтернативной селективности разделения за счет иного электростатического заряда поверхности сорбента и возможности перевода аналитов в подходящую ионную форму, что актуально при разделении полярных соединений в режиме гидрофильной хроматографии.

В работе изучены альтернативные матрицы для гидрофильной хроматографии – диоксид титана (диаметр частиц 5 мкм) и полистирол-дивинилбензол со степенью сшивки 55% и гидрофильным поверхностным слоем (диаметр частиц 5,5 мкм).

Диоксид титана обладает более широким спектром возможных взаимодействий с сорбатами по сравнению с силикагелем, а именно: катионо-, анионо-, а также лигандообменными свойствами. В ходе работы были изучены характеристики удерживания водорастворимых витаминов (тиамин, никотиновая кислота и амид, рибофлавин, пиридоксин, цианокобаламин) на поверхности частиц диоксида титана в гидрофильном режиме при варьировании рН в диапазоне 3–9, концентрации и типа буферного раствора, содержания водной составляющей подвижной фазы от 10 до 50% в смеси с ацетонитрилом. Установлено, что лучшая эффективность разделения витаминов – до 20000 тт/м – достигается при использовании в водной фазе карбонатного буферного раствора с рН 9,0; уменьшение рН элюента приводит к улучшению селективности, однако существенному снижению эффективности разделения.

В качестве матрицы также использовали химически и механически устойчивый, однако гидрофобный полистирол-дивинилбензол. Предложенный новый способ гидрофилизации его поверхности путем ковалентного модифицирования с закреплением полиэтиленimina позволил использовать его в варианте гидрофильной хроматографии и осуществлять разделение полярных веществ. Время разделения смеси 5 витаминов (тиамин, рибофлавин, цианокобаламин, никотиновая и аскорбиновая кислоты) при градиентном элюировании 100мМ ацетатно-аммонийным буферным раствором, рН 5,8 и 8–30% ацетонитрила составило 20 мин с эффективностью до 10000 тт/м.

Предложенные матрицы и сорбенты обозначают новые перспективы в развитии метода гидрофильной хроматографии благодаря повышенной химической устойчивости, расширению рабочего диапазона рН, а также альтернативной селективности разделения полярных веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00582 А.

Экспрессное определение летучих органических соединений в водных растворах с хроматомембранной газовой экстракцией и газоадсорбционным концентрированием аналитов

*Родинков О.В., Вагнер Е.А., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
rodinkov@rambler.ru*

Разработана экспрессная газохроматографическая методика одновременного раздельного определения ароматических и хлорированных углеводородов в питьевой воде на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций, соответственно. Методика включает непрерывную хроматомембранную экстракцию аналитов из потока анализируемой воды W_L в поток газа-экстрагента W_G с их газоадсорбционным концентрированием в колонке 4×115 мм с поверхностно-слоистым угольно-фторопластовым сорбентом. Аналиты десорбируются в поток газа-носителя с помощью отечественного одностадийного термодесорбера ТДС-1.

Газохроматографическое разделение осуществлялось на капиллярной колонке большого диаметра ВРХ-1 с делением потока 1:5. Выходящий из колонки поток газа-носителя через Y-образный коннектор направлялся параллельно в пламенно-ионизационный (ПИД) и электронно-захватный детектор (ЭЗД). Характеристики разработанной схемы приведены ниже.

Таблица – Характеристики разработанной схемы анализа. c_{\min} – предел обнаружения; S_r – относительное стандартное отклонение повторяемости при $c = c_{\min}$

Аналит	W_G , мл/мин	W_L , мл/мин	Время извлечения, мин	S_r , % (n = 5)	c_{\min} , нг/л	Детектор
Бензол	200	10	5	3,7	100	ПИД
Толуол	200	10	5	3.4	100	ПИД
Хлороформ	20	5	5	4.6	1	ЭЗД
Тетрахлорид углерода	20	5	5	4,1	0,2	ЭЗД

Применение хроматомембранной газовой экстракции в сочетании с поверхностно-слоистыми сорбентами позволяет значительно увеличить скорость пропускания потока газа-экстрагента через анализируемую жидкость и сорбционную колонку и тем самым сократить продолжительность стадии экстракционного извлечения для достижения одного и того же предела обнаружения. Сопоставление аналитических возможностей различных марок активных углей показало, что наиболее высокой эффективностью с точки зрения достигаемых коэффициентов концентрирования обладает отечественный активный уголь ФАД, произведенный из реактопластов на основе фурфурола.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10117).

Влияние концентрации и природы поверхностно-активных веществ на подвижность синтетических наркотических средств в ТСХ

Рыженко Е.С., Штыков С.Н.

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов
BashkoE@yandex.ru*

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках «Sorbfil» с полярной неподвижной фазой (НФ) изучено влияние природы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их концентрации на разделение шести синтетических наркотических средств: метандиенон (СДВ), хинолин-8-иламид 1-(5-фторпентил)-1Н-индазол-3-карбоновой кислоты (QCBM(N)-2201), 1-(4-метилфенил)-2-(пирролидин-1-ил)пропан-1-он (МРРР), 1-фенил-2-(пирролидин-1-ил)пентан-1-он (РVP), 6-метил-2-[(4-метилфенил)амино]-4Н-3,1-бензоказин-4-он (URB-754) и 1-(5-фторпентил)-1Н-индол-3-ил(2,2,3,3-тетрамethylциклопропил)метанон (ТМСР-2201). Выбор метода ТСХ связан с рядом преимуществ перед другими хроматографическими методами. Во-первых, он позволяет проводить быстрое скрининговое исследование нескольких объектов одновременно, во-вторых, предложенные нами мицеллярные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с «классическими» ПФ из токсичных летучих растворителей: нелетучесть, неагрессивность, невоспламеняемость, нетоксичность, биоразлагаемость.

Целью настоящей работы был анализ влияния природы и концентрации ПАВ на подвижность синтетических наркотических средств на полярной НФ с силикагелем и поиску возможностей применения мицеллярных систем в качестве элюентов для разделения смесей синтетических наркотических средств. Хроматографирование проводили методом восходящей ТСХ в герметичных камерах, с использованием пластинок «Sorbfil» с полярной НФ. В качестве элюентов использовали растворы ПАВ анионной (ДДС и ДСС), катионной (ЦТАБ, ОТАХ) и неионогенной (Тритон X-100, Tween-80, Tween-20) природы с концентрациями выше и ниже ККМ. Содержание основного вещества в ПАВ более 99%. Для детектирования использовали УФ-свечение. Исследовано хроматографическое поведение синтетических каннабиноидов: СДВ, QCBM(N)-2201, МРРР, РVP, URB-754 и ТМСР-2201. В качестве критериев оценки удерживания и эффективности разделения использовали подвижность хроматографической зоны – R_f , число теоретических тарелок – N , высоту, эквивалентную теоретической тарелки – H .

Установлены основные закономерности хроматографического поведения синтетических наркотических средств в мицеллярных подвижных фазах при варьировании природы и концентрации водных растворов ПАВ. Исследование показало, что подвижность синтетических наркотических средств зависит от гидрофобности (гидрофильности) молекул аналитов, их способности распределяться между двойным фронтом (первый содержит главным образом воду, а второй молекулы ПАВ), от природы мицеллярных систем и от концентрации их водных растворов. Даны примеры применения таких подвижных фаз для разделения смесей синтетических наркотических средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).

Применение метода ВЭЖХ-МС для решения задач гербаломики

Ставрианиди А. Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия

stavrianidi.andrey@gmail.com

Объектами исследования гербаломики являются растения, употребляемые в пищу и используемые в дальневосточной и традиционной китайской медицине (ТКМ). Основными задачами химического анализа в гербаломике являются:

- установление структуры компонентов, входящих в состав растительного сырья;
- установление структуры компонентов, входящих в состав препаратов ТКМ;
- выявление токсичных и опасных компонентов;
- контроль качества сырья и лекарственных средств ТКМ;
- определение содержаний основных биоактивных компонентов и примесей;
- выбор условий извлечения компонентов из растений;
- сравнение между собой и выбор перспективных образцов растительного сырья (вид, возраст растения, условия произрастания/культивации).

В процессе решения поставленных задач регулярно предлагают новые аналитические инструменты, обычно сочетающие хроматографическое разделение и различные варианты масс-спектрометрического детектирования. Предлагаемые подходы отличаются по селективности, чувствительности и информативности. Некоторые из них пригодны для проведения быстрого скрининга экстрактов из растений и лекарственных средств на их основе, другие – для решения сложных аналитических задач («кейсов») по определению состава многокомпонентных препаратов, уже присутствующих на рынке. В ходе нашей работы разработаны оригинальные способы целевого определения биомаркеров лекарственных растений, встречающихся на территории России. Предложена методология группового ВЭЖХ-МС исследования близких по структуре гликозидов женьшеня, солодки, якорцев стелящихся и других растений. Проанализированы преимущества и недостатки используемых режимов МС детектирования и определены сферы применения разработанных подходов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: мол_а_дк 16-33-60007).

Субкритическая вода для хроматографического разделения и сорбционного концентрирования веществ

Статкус М.А., Гончарова Е.Н., Цизин Г.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет

mstatkus@gmail.com

Создание гибридных проточных методов анализа, включающих стадии сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения, повышает чувствительность и селективность анализа, расширяет круг решаемых задач по сравнению с прямым ВЭЖХ определением. Однако увеличение чувствительности определения за счет концентрирования нередко приводит к увеличению ширины пиков на хроматограмме и ухудшению разрешения.

Нами предложен подход, позволяющий повысить эффективность сочетания сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения за счет использования так называемой субкритической воды (нагретой свыше 100°C под давлением в несколько десятков атмосфер) в качестве десорбирующего раствора.

В работах, опубликованных за последние 15–20 лет, предложена и развита идея применения воды, нагретой свыше 100°C под давлением в несколько десятков атмосфер, в качестве растворителя, свойства которого существенно отличаются от свойств воды в обычных условиях. Температура и давление при этом существенно ниже критических параметров воды, поэтому вода не переходит в состояние сверхкритического флюида, а остается жидкостью – так называемой субкритической водой. При повышенной температуре и давлении уменьшается вязкость и диэлектрическая проницаемость воды, что позволяет использовать ее в качестве альтернативы органическим растворителям при проведении ВЭЖХ разделения, экстрагирования и сорбционного концентрирования.

В докладе будут представлены как обзор ранее опубликованных работ, так и собственные результаты авторов.

Нами получены данные об эффективности десорбции субкритической водой аналитов различных классов (фенолы, фталаты, алкилфосфоновые кислоты) с углеродного сорбента Нуресcarb. Предложена и изучена схема сочетания сорбционного концентрирования органических аналитов на углеродных сорбентах с последующей десорбцией субкритической водой, охлаждением концентрата, и подачей всего концентрата в хроматографическую колонку. На примере моно- и диэфиров фталевой кислоты исследована возможность десорбции аналитов, способных гидролизиться при повышенной температуре.

Для прогноза возможности эффективной десорбции и ВЭЖХ разделения аналитов субкритической водой на углеродном сорбенте Нуресcarb применена модель сольватационных параметров Абрахама [1]. В качестве тестовых соединений выбраны ароматические и алифатические соединения; всего более 40 тестовых соединений. Рассчитаны параметры сорбционных систем при трех температурах (150, 175 и 200°C) и при трех концентрациях ацетонирила в воде (0, 10 и 20%). Показано хорошее соответствие экспериментальных значений коэффициентов емкости аналитов значениям, рассчитанным при помощи основного уравнения модели по найденным нами параметрам. Модель проверена на устойчивость с использованием статистической процедуры bootstrapping.

Библиографические ссылки

1. Vitha M., Carr P., The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1126 (2006) 143–194.

Применение мицеллярных подвижных фаз для определения мельдония методом тонкослойной хроматографии

Сумина Е.Г.¹, Садов А.А.¹, Углонова В.З.¹, Сорокина О.Н.²

¹ *ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов*

SuminaEG@yandex.ru

² *ФГБОУ ВО «Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского Минздрава России», Саратов*

Sorokina-O-N@yandex.ru

Методом восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ) изучены хроматографические свойства лекарственного препарата мельдония (Мл) в мицеллярных (МПФ) подвижных фазах.

Исследования проводили на коммерческих пластинах с полярной Сорбфил (Россия) и неполярной – RP-18 (Германия) неподвижными фазами (НФ). Для количественного определения Мл использовали видеоденситометр Сорбфил (Россия), с УФ-лампой (TUV PL-S PHILIPS, 254 нм).

В качестве подвижных фаз (ПФ) использовали водно-органические ПФ, содержащие этанол ректифицированный, пропанол-2 (ч.д.а.), ацетонитрил (х.ч.), циклогексан, хлороформ (х.ч.), уксусную кислоту (х.ч). Для приготовления мицеллярных подвижных фаз (МПФ) использовали хлорид цетилпиридиния (ЦПХ), додецилсульфат натрия (ДДСН) и тритон X-100 (ТХ-100). Исходные растворы ЦПХ, ДДС и ТХ-100 с концентрациями $5 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ М готовили по точным навескам, растворением в дистиллированной воде при нагревании до 40–50°C.

Для оценки эффективности процесса определения исследуемого соединения в мицеллярных и водно-органических ПФ использовали: число теоретических тарелок (N) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (H).

Предварительно изучали влияние природы НФ на характер ТСХ-зон Мл. Найдено, что на Сорбфиле (ПП) образуются наиболее компактные и разрешенные зоны сорбата, на Сорбфиле (АI) зоны исследуемого вещества размыты, а на RP-18 – находятся на старте. В связи с этим, хроматографическое поведение Мл в водно-органических и мицеллярных ПФ (МПФ) рассмотрено на Сорбфиле (ПП). Апробированы следующие системы: ацетон-вода-уксусная кислота-этанол (5:2:2:4) (1); ацетон-вода-уксусная кислота-изопропанол (5:2:2:4) (2); циклогексан-хлороформ-уксусная кислота (4,5:4,5:1) (3). Найдено, что лучшей является система (1), в которой подвижность (R_f) Мл) равна 0,37. В случае второй и третьей ПФ значения R_f приближены к нулю.

Предварительные исследования показали, что независимо от концентрации ДДСНа и ТХ-100 зоны Мл остаются на линии старта, в случае ЦПХ – характеризуются значениями подвижности (R_f) равными $0,48 \pm 0,02$. Оптимальная концентрация ЦПХ равна $5,0 \cdot 10^{-4}$ М.

Методом градуировочного графика установлено, что линейная зависимость площади хроматографических зон Мл от его концентрации наблюдается в интервале от 2,0 до 15 мг/мл. Коэффициент корреляции равен 0,991 в МПФ и 0,852 – водно-органических ПФ.

Полученные данные могут быть использованы для определения индивидуального Мл в реальных объектах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01029.

Сорбционно-хроматографическое определение гетерополикислот кремния, фосфора и мышьяка в виде ионных ассоциатов

Тихомирова Т.И.¹, Иванов А.В.^{1,2}

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

tikhomirova-tatyana@yandex.ru

²*ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва*

sandro-i@yandex.ru

Определение низких концентраций кремния, фосфора и мышьяка в промышленных, природных и биологических объектах – важная задача, например, для полупроводниковой промышленности, где примеси на уровне $10^{-7}\%$ могут кардинально изменить свойства полупроводника, или для анализа особо чистых вод.

Кремний, фосфор и мышьяк обычно определяют в виде гетерополикислот (ГПК), главным образом молибденовых, спектрофотометрическими, экстракционно-фотометрическими или электрохимическими методами. Для перечисленных методов характерна сложность одновременного определения нескольких элементов при совместном присутствии, вследствие близости физико-химических свойств и условий образования ГПК. Для определения этих элементов в виде ГПК лучше использовать хроматографические методы анализа.

Большинство работ посвящено ионохроматографическому разделению Si, P, As и Ge в виде анионов оксокислот, с послеклоночной реакцией образования ГПК и спектрофотометрическим детектированием, что значительно усложняет процедуру анализа. Кроме того, чувствительность большинства предлагаемых методик невысока, что обуславливает необходимость предварительного концентрирования. Поэтому представлялось целесообразным сочетать хроматографическое определение в ион-парном варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ с предварительным сорбционным концентрированием молибдокремниевой (МКК), молибдофосфорной (МФК) и молибдомышьяковой (ММК) кислот в виде ионных ассоциатов с бромидом тетрабутиламмония (ТБАБ).

Найдены закономерности хроматографического поведения молибденовых и вольфрамовых ГПК в варианте ион-парной ОФ ВЭЖХ. Изучено влияние состава элюента (природы и концентрации минеральной кислоты, сильного электролита, концентрации ион-парного реагента и содержания ацетонитрила) на удерживание ионных ассоциатов ГПК. Предложен механизм удерживания ассоциатов. Показано, что для хроматографического определения лучше использовать невосстановленные (желтые) формы ГПК. В выбранных условиях не удалось детектировать ММК вследствие низкой устойчивости гетерополикомплеса. Выбраны условия разделения Si, P и As в виде вольфрамовых ГПК в варианте ион-парной ОФ ВЭЖХ.

Исследована сорбция ионных ассоциатов МКК, МФК, ММК с ТБАБ на кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами. Изучено влияние концентрации ТБАБ, серной кислоты и молибдата в растворе на процесс динамического концентрирования ГПК. Для одновременного концентрирования кремния и фосфора из водного раствора в виде ГПК рекомендуются следующие условия: 1) $C_{H_2SO_4} = 1 \text{ М}$, 2) $C_{ТБАБ} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ М}$, 3) $C_{Mo} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ М}$. Установлено, что десорбция количественно проводится 2 мл CH_3CN .

Разработана методика хроматографического определения кремния и фосфора в виде молибденовых ГПК с предварительным динамическим концентрированием, при извлечении из объема проб 100 мл $C_{min, Si} = 1.1 \pm 0.3 \text{ мкг/л}$, $C_{min, P} = 6.7 \pm 1.2 \text{ мкг/л}$. Методика применена для анализа минеральных и особо чистых вод.

Применение метода ВЭЖХ-МС/МС для одновременного определения агликонов флавоноидов и их гликозидов в растительных экстрактах

*Турова П.Н., Байгильдиева Д.И., Ставрианиди А.Н., Родин И.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия
turova.polina@gmail.com*

Жидкостная хроматография с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) играет ключевую роль в решении задач по разделению, определению и идентификации физиологически-активных соединений. Активность таких компонентов зависит от концентрации. Для разработки методики необходимо провести оптимизацию условий масс-спектрометрического детектирования, подобрать подходящие условия хроматографического разделения (обеспечивающие экспрессное и эффективное разделение), оценить метрологические характеристики (предел обнаружения, диапазон линейности градуировочного графика) и провести апробацию разработанной методики на реальных образцах экстрактов. Шлемник байкальский (*Scutellariae baicalensis*) – одно из наиболее популярных растений традиционной китайской медицины, которое используется при лечении воспалительных процессов, гипертонии, сердечно-сосудистых заболеваний, а также при бактериальных и вирусных инфекциях, благодаря входящим в его состав активным компонентам, таким как байкалин, байкалеин, вогонин и скутелларин. По химическим свойствам эти соединения относятся к категории среднеполярных органических веществ, не имеют ярко выраженных кислотно-основных свойств, при интенсивном нагревании склонны к разложению.

В рамках проведенной работы впервые разработан и апробирован на экстрактах коммерческих образцов травы Шлемника байкальского подход одновременного определения вогонина, скутелларина, байкалина и байкалеина с помощью метода ВЭЖХ-МС/МС. Пределы обнаружения составили 1–4 нг/мл, диапазон линейности 20–500 нг/мл. Продемонстрирована возможность применения разработанного способа в анализе образцов растительных материалов. Благодаря подобранным условиям хроматографического разделения, присутствующие пики производных вогонина при анализе двух коммерчески доступных образцов травы *Scutellaria baicalensis* не мешают определению основных активных компонентов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01146) на Московский государственный университет.

Определение пентациклических тритерпеноидов методом ВЭЖХ-МС/МС с применением неподвижной фазы со смешанным механизмом удерживания

Фалёв Д.И., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Овчинников Д.В.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, danil-man2@mail.ru

Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТТ), являясь вторичными метаболитами растений, представляют большой интерес как биологически активные вещества и сырье для получения широкого круга лекарственных препаратов. В настоящем исследовании предложен экспрессный и высокочувствительный способ определения десяти наиболее важных и распространенных ПЦТТ в экстрактах растительного сырья. Он основан на сочетании тандемного масс-спектрометрического детектирования и хроматографического разделения с применением неподвижной фазы, сочетающей удерживание по обращенно-фазовому, гидрофильному и анионообменному механизмам. Изучено влияние ионной силы, рН и состава подвижной фазы на разделение пентациклических тритерпеноидов. Полученные результаты позволили определять различные группы ПЦТТ, сильно отличающиеся по полярности, при общей продолжительности анализа не более 7 мин. Найдены условия тандемного масс-спектрометрического детектирования, обеспечившие пределы обнаружения от 10 до 40 мкг/л. Проведена апробация разработанного подхода на реальных объектах, экстрактах кожуры брусники и коры березы (рисунок).

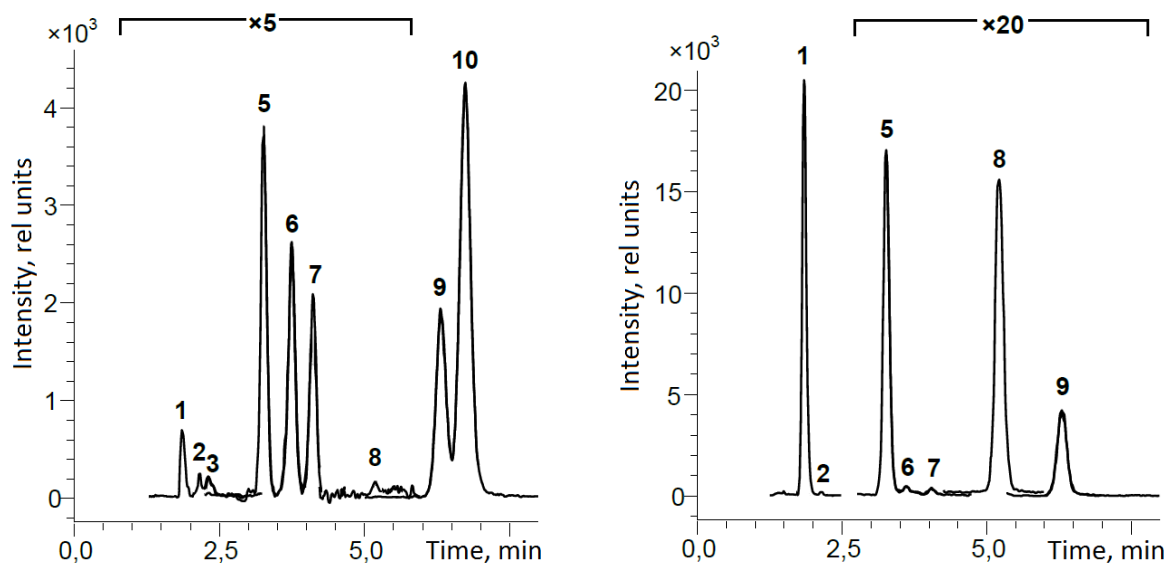


Рисунок – ВЭЖХ-МС/МС хроматограммы экстракта кожуры брусники (слева) и коры березы (справа). 1 – бетулин, 2 – эритродиол, 3 – уваол, 4 – фриделин, 5 – лупеол, 6 – β -амирин, 7 – α -амирин, 8 – бетулиновая кислота, 9 – олеаноловая кислота, 10 – урсоловая кислота

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» Северного Арктического федерального университета им. М.В. Ломоносова.

Изократическая нормально-фазовая ВЭЖХ для количественного определения жирорастворимых витаминов в витаминизированных пищевых смесях

Филимонов В.Н.

Институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, г. Новомосковск

vladfilimonov2012@yandex.ru

В настоящем сообщении приводятся результаты разработки экспрессной, легко реализуемой и высокоточной аналитической методики контроля содержания синтетических ЖРВ в детском питании на основе изократической нормально-фазовой ВЭЖХ в сочетании с экстракционными способами пробоподготовки.

Пробоподготовка образцов пищевых смесей для детского питания сводилась: к удалению водорастворимых примесей образца горячей водой; экстракционному извлечению н-гексаном аналитов из гетерогенной системы; отделению экстракта для хроматографического исследования. Для извлечения витаминов из проб опробовали два приема экстрагирования: под действием механических и ультразвуковых (УЗ) колебаний. УЗ-обработку проводили с использованием диспергатора УЗДН-1. Применение УЗ-экстрагирования позволяет сократить время, затрачиваемое на пробоподготовку с 45–50 мин до 5–6 мин, при достигаемой степени извлечения аналитов не менее 95%. Повышение эффективности отделения экстракта достигалось центрифугированием.

Хроматографический контроль ЖРВ выполняли на жидкостном хроматографе с фиксированной длиной волны 254 нм. Изократическое элюирование подвижной фазой (н-гексан-н-бутанол-1,2-дихлорэтан), через стальную колонку (100x5,4 мм), заполненную Silasorb-600 (550 ± 100 м²/г; дисперсность частиц 5 мкм), осуществляли с объемной скоростью $2,25 \pm 0,02$ см³/мин. Объем инжектируемой пробы – 10 мкл.

Количественное определение витаминов проводили методом абсолютной градуировки, для построения которой применяли н-гексановые растворы ЖРВ фармакопейной чистоты.

Предлагаемая аналитическая методика характеризуется высокой воспроизводимостью (относительная ошибка определения менее 5%), простотой в выполнении, не требует дорогостоящего оборудования и реактивов, минимальной пробоподготовкой и временем анализа не более 35 мин. Предел обнаружения витаминов составил, мкг/10 мкл: 2,0 для Е-ацетат; 0,1 – А-ацетат; 1,0 – D₂; 0,05 – К₃. Правильность составляет 95,1–95,9%.

Хромато-масс-спектрометрическое определение приоритетных ПАУ в различных типах вод

*Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
mustatnik@yandex.ru*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к категории приоритетных суперэкотоксикантов. Обладая трансформирующей активностью, они имеют способность к накоплению в окружающей среде, а попадая в организм человека, приводят к генетическим изменениям и нарушению иммунной системы. Поэтому определение и контроль этих соединений в объектах окружающей среды является актуальной задачей.

Источники ПАУ весьма разнообразны – выделение их в окружающую среду обусловлено процессами как естественного, так и антропогенного характера: это и вулканическая деятельность, и эмиссии при переработке нефти, в ходе различных промышленных процессов, при сгорании топлива, добыче и получении энергии.

Низкие нормативы содержания полициклических ароматических углеводородов для различных водных объектов обуславливают необходимость применения высокочувствительных и селективных методов анализа в сочетании с их предварительным эффективным извлечением и концентрированием.

В работе изучались различные способы процедур отбора, условий транспортировки, хранения, предварительной подготовки проб вод различной матрицы – для оптимизации схемы методики количественного химического анализа, предусматривающей определение 16-ти приоритетных ПАУ методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

По результатам исследований разработана схема хромато-масс-спектрометрического определения приоритетных ПАУ в различных типах вод. Для проведения анализа в режиме селективно-заданных масс использовали прибор «Shimadzu GC 2010 MS QP-2010 Plus» с колонкой HP-ULTRA-1. Расшифровку масс-спектров осуществляли по электронным библиотекам «Wiley8 mass spectral library» и «NIST-05». Диапазон определяемых концентраций 0,5–250 нг/дм³.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (грант № 16-43-230302p_a) на научном оборудовании ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Сорбционное концентрирование катехоламинов на сверхсшитом полистироле и их последующее определение методом ВЭЖХ

Ярыкин Д.И., Сердюк О.Н., Толмачева В.В., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, город Москва
nikatolm@mail.ru

Катехоламины – класс органических соединений, выполняющих в организме человека и животных множество различных жизненно важных функций. При расстройствах функций мозга, заболеваниях центральной нервной системы значительно увеличивается содержание катехоламинов в различных биологических объектах: спинномозговой жидкости, крови, моче, структурах мозга. Поэтому контроль содержания этих веществ в биологических образцах является актуальной задачей и имеет важное практическое значение для клинической диагностики. В связи с многокомпонентностью биологических матриц и низкими концентрациями катехоламинов стадии их определения предшествует стадия концентрирования.

В настоящей работе изучена возможность сочетания сорбционного концентрирования катехоламинов – допамина, адреналина и норадреналина – на сверхсшитом полистироле (ССПС), используемом в патронах Диапак П-3 (ЗАО БиоХимМак, Россия), с их последующим определением в элюате методом ВЭЖХ. Концентрирование катехоламинов из водных растворов этих соединений проводили в статическом и динамическом режимах. Изучено сорбционное поведение адреналина, допамина и норадреналина в статическом режиме в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора и концентрации сорбатов. Установлено, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 5–10 мин, максимальная сорбция катехоламинов наблюдается при pH ~ 9 в области доминирования нейтральных форм. Концентрирование катехоламинов в динамическом режиме проводили на микроколонке, заполненной 30 мг ССПС, со скоростью 0.3 мл/мин. Степени извлечения катехоламинов в этих условиях составляют 90–98%. Десорбцию осуществляли подвижной фазой для ВЭЖХ.

Разделение и определение проводили в обращённо-фазовом варианте ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» с амперометрическим детектором. Ввод пробы осуществляли с помощью петли-дозатора объёмом 20 мкл. Использовали хроматографическую колонку Luna 5u C18 110A (150×3 мм, 5 мкм, "Phenomenex"). В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильную смесь с добавлением фосфорной кислоты и ион-парного реагента (октансульфоната натрия, 0.3 мМ). Скорость потока составляла 0.4 мл/мин. В выбранных условиях продолжительность хроматографического анализа смеси катехоламинов не превышает 9 мин.

Проведено сопоставление метрологических характеристик определения катехоламинов методом ВЭЖХ с сорбционным концентрированием и без него на сверхсшитом полистироле. Правильность и воспроизводимость результатов определения соединений методом ВЭЖХ подтверждены методом "введено-найдено".

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 14-23-0012.

VII. НАНООБЪЕКТЫ В МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Кинетические аспекты определения растворенных веществ методом оптической микрометрии

*Агапов И.О., Токмачёв М.Г., Иванов А.В., Гавлина О.Т., Ферапонтов Н.Б.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
kommissar94@mail.ru*

Принцип действия метода оптической микрометрии (МОМ) [1, 2] основан на измерении изменения размера гранулы полимера, набухшей в анализируемом растворе по сравнению с ее размером в растворе исходном. Известно, что состав и концентрация раствора, в который помещен полимер, влияют на степень набухания этого полимера. Если имеется зависимость, описывающая изменение степени набухания полимера от концентрации раствора данного вещества, то, измерив размер гранулы полимера в анализируемом растворе, можно сразу и точно определить концентрацию раствора.

Проблема при определении концентрации данным методом связана со временем, необходимым для установления равновесия между полимером и анализируемым раствором. В некоторых случаях это время может достигать нескольких часов, что, без сомнения, является серьезным ограничением метода. В связи с этим в докладе рассматривается способ определения концентрации раствора методом оптической микрометрии на основании данных о кинетике набухания полимеров.

Кинетическая кривая описывает изменение степени набухания полимера во времени, при переносе ее из воды в анализируемый раствор. Предложенный нами прием позволяет, получив начальный участок кинетической кривой и сравнив его с базой данных прибора, определить концентрацию раствора уже через несколько секунд после начала измерения. Добиться возможности более точного определения концентрации по данным кинетических измерений удастся, используя физико-математическую кинетическую модель, которая позволяет на основании нескольких экспериментальных измерений создать трехмерную зависимость (поверхность) [3].

Библиографические ссылки

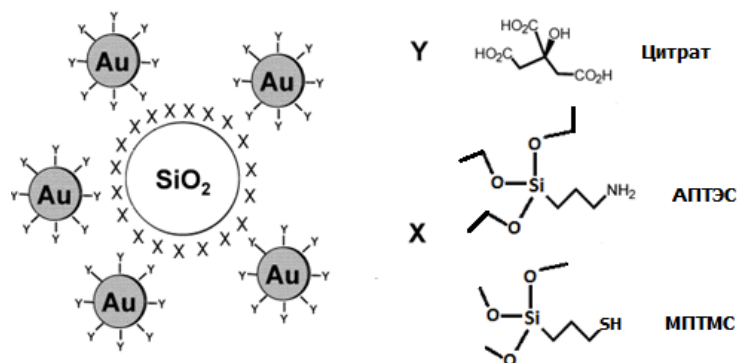
1. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления // Патент РФ № 228250 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.
2. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. №10. С.1028–1033.
3. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N. Swelling kinetics of cross-linked polymer gels based on polystyrene and poly(vinyl alcohol) in aqueous solutions of electrolytes and sucrose // Journal of Mathematical Chemistry. 2017. Vol.55. No 1. PP. 142–152.

Функционализированный amino- и меркаптогруппами силикагель, модифицированный наночастицами золота с L-цистеином

*Ананьева И.А., Полякова Я.А., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А.
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет
irishan@mail.ru*

В последнее время наночастицы золота (НЧЗ) и материалы на их основе привлекают все большее внимание ученых из разных областей, что объясняется уникальными физико-химическими свойствами веществ, находящихся в наноразмерном состоянии. Известно, что НЧЗ обладают каталитическими, настраиваемыми оптическими, ферромагнитными свойствами и способностью к самосборке.

Проведенные исследования показали, что для более широкого и эффективного применения силикагеля, модифицированного НЧЗ, необходимо увеличить степень его покрытия золотом. Из литературных данных известно, что лучшим способом увеличения количества НЧЗ на поверхности силикагеля является предварительная функционализация силикагеля различными amino- или меркаптозамещенными силанами. Были получены сорбенты на основе силикагеля, предварительно модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (МПТМС). В дальнейшем проводили замену цитрат ионов, стабилизирующих золотые частицы, на L-цистеин.



Хроматографические свойства сорбентов исследовали в НФ ВЭЖХ при разделении тестовой смеси соединений: аминопиридинов, нитроанилинов и триазольных пестицидов.

Адсорбция отрицательно заряженных цитратных НЧЗ на силикагель, обработанный АПТЭС, и дальнейшая замена цитрата на серусодержащий L-цистеин приводят к изменению характера связи золота с силикагелем. В результате поверхность не максимально покрыта НЧЗ, и остаются свободные аминогруппы, которые вносят вклад в удерживание. Модифицирование силикагеля МПТМС приводит к значительному увеличению степени покрытия силикагеля золотом, стабилизированным L-цистеином, за счет образования прочной ковалентной связи Au-S. Стабилизация НЧЗ со стороны силикагеля и со стороны внешней поверхности серусодержащими соединениями способствует увеличению стабильности покрытия и воспроизводимости результатов. Увеличение содержания НЧЗ также приводит к увеличению эффективности и селективности разделения некоторых тестовых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-03-00742.

Хроматографические свойства сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного наночастицами золота с L-цистеином

Ананьева И.А., Просунцова Д.С., Плодухин А.Ю., Шаповалова Е.Н., Белоглазкина Е.К., Шпигун О.А.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет; irishan@mail.ru

Полимерные материалы с иммобилизованными наночастицами металлов находят широкое применение в самых различных областях химии, физики, биологии, что во многом стимулирует их дальнейшие исследования. Благодаря малым размерам они проявляют необычные свойства, нехарактерные для частиц большого размера – структурные, магнитные, каталитические, биологические.

Перспективно использование полимерных материалов, модифицированных наночастицами металлов в качестве неподвижных фаз в ВЭЖХ благодаря высокой механической, химической и термической стабильности, а также легкости химической модификации, которая позволяет программировать свойства полимерной матрицы. В литературе существуют противоречивые сведения об адсорбции наночастиц золота (НЧЗ) на предварительно нефункционализированную поверхность полимерных матриц. В большинстве работ на поверхность полимерного носителя сначала вводят функциональные группы, способные связать НЧЗ. Однако, существует информация об адсорбции золота на гидрофобную нефункционализированную поверхность, например, полистирола. Поэтому интерес представляло сравнить поведение НЧЗ на поверхности нефункционализированного полимерного материала и силикагеля. В качестве носителя НЧЗ использовали сферической формы микросферы сополимера стирола и дивинилбензола (ССД) (3.3 мкм) со степенью сшивки 50%. Модифицировали полимер напрямую НЧЗ, стабилизированными цитрат-ионами, размером 10 нм, а затем проводили замену цитрат-ионов на L-цистеин. Поверхность полученного сополимера изучили методом СЭМ, который показал, что НЧЗ достаточно равномерно адсорбировались на нефункционализированную поверхность сорбента.

Также были изучены спектры диффузного отражения исходного ССД и модифицированного НЧЗ, а также сорбента $\text{SiO}_2\text{-Au-L-цистеин}$, которые продемонстрировали, что на полимерную матрицу сорбируется больше золота, чем на поверхность силикагеля. Эти данные подтверждаются результатами методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на сорбенте ССД-Au-L-цистеин , которые показали, что 6 масс. % золота адсорбировалось на поверхность сополимера, что в 6 раз больше, чем на немодифицированный силикагель.

Полученный сорбент использовали в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ для разделения азотсодержащих органических соединений, а также их энантиомеров. Изучали хроматографическое поведение аналитов в зависимости от состава подвижной, а именно природы буферного раствора, его рН и концентрации, а также содержания органического растворителя. При этом было установлено, что удерживание исследуемых соединений увеличивается с увеличением концентрации ацетонитрила в подвижной, что не соответствует ОФ механизму удерживания, а свидетельствует об удерживании за счет гидрофильных и ионных взаимодействий, т.е. о реализации ННЛС хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-03-00742.

Новый твердофазный аналитический реагент с использованием треугольных нанопластинок серебра

Апяри В.В.¹, Горбунова М.О.^{2,3}, Фурлетов А.А.¹, Шевченко А.В.³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Ростовский государственный медицинский университет

³Южный федеральный университет,

Москва, Ростов-на-Дону, Россия, apyari@mail.ru, mg700@mail.ru

В настоящее время для проведения оперативного внелабораторного анализа разработаны и успешно используются индикаторные порошки и таблетки, бумажные и полимерные тест-полоски. При этом актуальным остается поиск новых реагентов, которые обладают заданными химико-аналитическими параметрами, обеспечивают требуемые метрологические характеристики анализа, повышают селективность определения. В роли интересных и интенсивно исследуемых в настоящее время спектрофотометрических реагентов хорошо зарекомендовали себя наночастицы золота и серебра. Причиной уникальных оптических свойств наночастиц является поверхностный плазмонный резонанс (ППР), который приводит к появлению в спектрах поглощения максимумов в видимой области и обуславливает возможность использования наночастиц для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения.

Целью данной работы являлось создание нового твердофазного аналитического реагента с использованием треугольных нанопластинок серебра (ТНП) на целлюлозном носителе и оценка перспектив его использования в анализе.

ТНП синтезированы боргидридным методом в присутствии пероксида водорода и стабилизаторов: цитрата натрия, поливинилпирролидона. Для получения реактивных индикаторных бумаг (РИБ ТНП), характеризующихся однородностью нанесения ТНП, выбраны тип бумаги (Whatman), способ нанесения ТНП (импрегнирование), условия сушки (80°C) [1]. На основании изучения спектральных характеристик РИБ ТНП и их изменений в присутствии ряда соединений сделан вывод о перспективах применения РИБ ТНП в качестве тест-средств.

Показана возможность использования РИБ ТНП для целей количественного анализа с регистрацией оптических эффектов методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Разработаны чувствительные и селективные методики определения хлора ($c_{\min} = 0,03$ мг/л, диапазон 0,1–2,0 мг/л) и хлоридов ($c_{\min} = 0,04$ мг/л, диапазон 0,1–1,5 мг/л) с предварительной динамической газовой экстракцией [2, 3].

Библиографические ссылки

1. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для целей химического анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 170–177.

2. Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. V. 256. P. 699–705.

3. Apyari V.V., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine // Talanta. 2018. V. 176. P. 406–411.

Определение амитриптилина иммуносенсором на основе гибридных наноматериалов

*Брусницын Д.В., Медянцева Э.П., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
emedyant@gmail.com*

Для определения широкого круга лекарственных препаратов, все чаще используют датчики, обладающие высокой чувствительностью и селективностью. К числу таких устройств принадлежат иммуносенсоры. Так как число стрессовых ситуаций в мире постоянно растет, то вопросы контроля за использованием антидепрессантов приобретают все большую актуальность. В настоящее время применение биосенсорных технологий, неразрывно связано с различными наноматериалами, которые могут улучшить аналитические характеристики, в том числе иммуносенсоров, за счет **концентрирования и селективного извлечения** искомого компонента из сложных по составу растворов, например, биологических жидкостей. Среди наноматериалов активно используются углеродные наноматериалы и наночастицы металлов – сочетание таких наноструктурированных материалов приводит к получению гибридных наноструктур.

Разработаны иммуносенсоры на основе гибридных наноматериалов для определения амитриптилина (антиген – Аг). В качестве модификаторов предложены сочетания углеродных наноматериалов (фуллерен C_{60} , восстановленный оксид графена – ВГО, углеродные нанотрубки – УНТ в аминопроизводном на платформе полиэфирополиола второй генерации – $H_{20}-NH_2$) и наночастиц кобальта (HCo). Для изучения модификаторов использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопия электрического импеданса (СЭИ). Применение данных методов позволило провести скрининг и выбрать среди множества модификаторов наилучшие. По данным АСМ преимущественный размер HCo составлял 47 ± 5 нм. Согласно СЭИ, наилучшими модификаторами являются (обладают наименьшим значением сопротивления переноса электрона): ВГО-УНТ- $H_{20}-NH_2/HCo$, C_{60} -ВГО- $H_{20}-NH_2/HCo$.

При варьировании концентраций антител (Ат) было установлено, что оптимальная концентрация Ат разведение 1:100, при которой наблюдается максимальный аналитический сигнал. В качестве аналитического сигнала выбран анодный пик в области потенциалов от 0.5 до 0.7 В, относящийся к процессам окисления HCo . При добавлении амитриптилина (Аг) происходило уменьшение аналитического сигнала за счет стерических препятствий, создаваемых образующимися иммунными комплексами.

Диапазон рабочих концентраций иммуносенсора для определения амитриптилина на основе ВГО-УНТ- $H_{20}-NH_2/HCo$ составил $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-9}$ моль/л, нижняя граница определяемых концентраций на уровне 5×10^{-10} моль/л. Оценены константы связывания иммунного комплекса амитриптилин – Ат ($K_1 = (3.1 \pm 0.5) \times 10^8$ и $K_2 = (1.2 \pm 0.3) \times 10^6$ моль $^{-1}$), селективность иммунологических взаимодействий (определена перекрестная реактивность используемых Ат – не более 16%) относительно флуоксетина. Сделан вывод о том, что наблюдается достаточно прочное связывание амитриптилина с Ат, а используемые Ат позволяют проводить селективное определение амитриптилина независимо от присутствия антидепрессантов других классов.

Определение электрокинетического потенциала наночастиц меди, стабилизированных хитозаном

Гашевская А.С., Дорожко Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634034, г. Томск, пр. Ленина 30

asg30@tpu.ru

В последнее время большой интерес проявляется к разработке методов синтеза и изучению свойств наночастиц меди [1]. Антибактериальные свойства наночастиц меди могут быть использованы для создания препаратов, а также биосенсоров с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [2]. Однако, на сегодняшний день, в литературе имеются лишь ограниченные сведения получения стабильных наночастиц меди.

Целью данной работы является получение стабильных наночастиц меди химическим восстановлением ацетата меди гипофосфитом натрия и их характеристика инструментальными методами анализа.

Для получения стабильных наночастиц меди в качестве стабилизатора использовался 1% раствор хитозана, растворенный в 0,5 М уксусной кислоте. В качестве восстановителей использовали растворы аскорбиновой кислоты 0,42 М и 1 М гипофосфита натрия. Растворы ацетата меди 0,008 М и хитозана нагревали с обратным холодильником при постоянном перемешивании на песчаной бане до 140°C. Затем добавляли восстановители по каплям к исходной смеси. Время синтеза составило 4 часа.

Для точной оценки и характеристики полученной наночастиц меди необходимо знать размер наночастиц, а также общий заряд молекулы. Для этого был выбран метод горизонтального гель-электрофореза. Электрофорез – метод разделения макромолекул, различающихся по таким параметрам, как размеры (или молекулярная масса), пространственная конфигурация, вторичная структура и электрический заряд [3].

С помощью горизонтального гель-электрофореза был определен знак заряда наночастиц меди, стабилизированных хитозаном, а также вычислена величина электрокинетического ζ (дзета) потенциала, возникающего на границе скольжения.

Согласно данным горизонтального гель-электрофореза, заряд наночастиц меди – положительный, направление движения наночастиц от линии старта происходит к катоду. Так же это подтверждено расчетами по уравнению Гельмгольца – Смолуховского. Величина электрокинетического потенциала равна 2,05 мВ. Полученное значение дзета-потенциала является низким, следовательно, раствор наночастиц меди, стабилизированных хитозаном слабозаряжен положительно, обладает плохой устойчивостью, склонен коагулировать или флокулировать.

Библиографические ссылки

1. Оленин Д.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // Успехи химии. 2011. – Т. 80. – С. 635–662.
2. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. Формирование зольей меди при восстановлении ионов Cu^{2+} в растворах катионного и анионного полиэлектролитов // Высокомолекулярные соединения. 2010. Т.52. №6. С.1066–1072.
3. Улащик В.С., Электрофорез лекарственных веществ: руководство для специалистов. – Минск: Беларусь. наука, 2010. – 404 с.

Зависимость сорбционных свойств композита на основе магнитных наночастиц и углеродных нанотрубок от особенностей его получения

*Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Шилкина Н.Н, Редькин А.Н.
ФАНО России Федеральное Государственное Бюджетное учреждение Наук
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской Академии Наук (ИПТМ РАН)
142432 г. Черноголовка Московской обл.
zol@iptm.ru*

Магнитные наносорбенты на основе магнетита и углеродных нанотрубок (МЧ@УНТ) перспективны для концентрирования микропримесей в процессах магнитной твёрдофазной экстракции, однако немногочисленные опубликованные данные об их свойствах противоречивы. С нашей точки зрения сорбционные параметры такого сорбента во многом определяются его морфологией и дисперсностью, что зависит от условий синтеза как композита, так и составляющих его компонентов, магнетита и УНТ. В представленной работе на примере сорбции металлов Вi, Рb, Сг и Сd продемонстрирована такая зависимость. Установлено, что максимальная сорбционная емкость наблюдается для композитов с УНТ, полученными на никелевом катализаторе. Она составляет 7.8, 7.0, 6.0 и 5.8 мг/г для Вi, Рb, Сг и Сd соответственно. Найдены оптимальные условия концентрирования элементов для последующего анализа концентрата методом дугового атомно-эмиссионного анализа (АЭС). Продемонстрирована высокая степень концентрирования (150–200) и полнота извлечения элементов (выше 95%). Правильность определений подтверждена методом «введено-найдено». Показано, что магнитная твёрдофазная экстракция на композите может быть перспективна также и при использовании мелкодисперсных, ватообразных образцов УНТ, синтезированных на кобальтовом и железном катализаторах, что практически невозможно в динамическом варианте сорбции из-за сложности наполнения колонки и высокого гидравлического сопротивления. Охарактеризованы синтезированные частицы магнетита. Найдены оптимальные условия синтеза композита: способ и время совмещения компонентов, концентрация, применение ультразвука.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-03-00473 А.

Магнитные нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок. Возможности и перспективы для сорбционного концентрирования

Гражулене С.С.

*ФАНО РОССИИ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московской обл.
grazhulene@mail.ru*

Магнитные композиты на основе магнитных наночастиц (МНЧ) и углеродных материалов привлекательны для использования в качестве сорбентов в процессах разделения и концентрирования благодаря ряду преимуществ и, прежде всего, возможности почти мгновенного разделения сорбента и жидкой фазы при воздействии на них внешнего магнитного поля. Сравнительно недавно появились многообещающие сообщения о возможностях использования в магнитной твёрдофазной экстракции (МТФЭ) в качестве углеродного компонента композита углеродных нанотрубок (УНТ). В этом случае, кроме вышеупомянутого преимущества, большой интерес представляют перспективы использования различных морфологических форм УНТ, в том числе, мелкодисперсного, использование которого затруднительно в динамическом варианте сорбции из-за сложности заполнения колонок и высокого гидравлического сопротивления. В докладе рассмотрены имеющиеся к настоящему времени публикации на эту тему с обсуждением противоречий и различных точек зрения. В частности, обсуждаются возможности синергетического эффекта сорбции на композите, перспектив улучшения параметров сорбции, экономичности процесса разделения фаз после концентрирования благодаря использованию постоянного магнитного поля вместо трудоёмких (и часто затруднительных) процессов фильтрования и центрифугирования. Большой интерес представляют также одностадийные методы синтеза МНЧ@УНТ из газовой фазы, (CVD), сообщения о которых недавно появились в печати. В этом случае имеет место внедрение наночастиц железа в полость УНТ непосредственно из газовой фазы, что существенно для последующих процессов сорбции при создании газовых сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-03-00473 А.

Концентрирование фенолов с применением сорбентов на основе магнитных наночастиц

Губин А.С., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Кушнин А.А., Проскуракова Е.Д., Фролова Ю.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, goubinne@mail.ru

Фенолы являются широко распространенными экотоксикантами. Наибольшей токсичностью среди них характеризуются хлор- и нитропроизводные. Существенную опасность также представляют алкилфенолы, которые помимо общетоксического действия также оказывают негативное воздействие на эндокринную систему. Фенолы проявляют токсическое действие на уровне микроконцентраций, поэтому требуется очень высокая чувствительность для методик определения и обязательна стадия предварительного концентрирования.

Для концентрирования фенолов в динамическом режиме предложены пять патронов различной конструкции: три – патроны с иммобилизованным слоем сорбента, удерживаемым магнитом, и два с подвижным слоем, перемешивание в которых осуществляется за счет перемещения магнита. Установлено, что наибольшей эффективностью характеризуются патроны с иммобилизованным слоем сорбента.

С целью решения задач извлечения и концентрирования применены магнитные сорбенты на основе Fe_3O_4 , поверхность которого модифицировали различными материалами. Наиболее универсальным покрытием является сверхсшитый полистирол. На нем достигается 95–98,5%-ное извлечение практически всех фенолов при 570–1130-кратном концентрировании.

Извлечение гидрофильных фенолов более эффективно осуществлять с применением Fe_3O_4 , модифицированного N-винилпирролидоном или N-винилкапролактамом. На основе N-винилпирролидона и этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) получены полимеры с молекулярными отпечатками 4-нитрофенола (4-НФ), которые характеризуются импринтинг-фактором 3,8 и коэффициентом селективности по отношению к 2-нитрофенолу (2-НФ) около 30. Применение N-винилкапролактама и ЭГДМА позволяет синтезировать молекулярно импринтированные полимеры с отпечатками 4-НФ и нонилфенола, импринтинг-фактор составляет 2,5 и 4,3 соответственно. Коэффициент селективности 4-НФ по отношению к 2-НФ составляет 25, нонилфенола по отношению к нонилфенол этоксилату – 34.

Для извлечения гидрофобных фенолов применены частицы Fe_3O_4 , модифицированные фуллеренолами C_{10} – C_{12} . Такие системы обеспечивают относительно высокие степени извлечения и концентрирования как в статических, так и динамических условиях для октил- и нонилфенола.

Изучение подвижности наночастиц металлов и их оксидов в почвах с использованием микроколонки и вращающейся спиральной колонки

Ермолин М.С.

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

На сегодняшний день одной из передовых тенденций, направленных на повышение урожайности растений, защиту их от вредителей и болезней, а также на снижение количества химических препаратов, традиционно используемых в сельском хозяйстве, является применение так называемых нанопестицидов (НП) и наноудобрений (НУ). В качестве таких «нанопрепаратов», в частности, используют наночастицы металлов или их оксидов, которые, как известно, могут быть особо токсичными для живых организмов, что обуславливает насущную необходимость создания новых аналитических подходов к детектированию, количественному определению, а также изучению поведения и подвижности наночастиц в объектах окружающей среды. Почвы являются сложным полидисперсным объектом окружающей среды, где, в отличие от, например, водных систем, поведение и миграция наночастиц зависят от значительно большего числа параметров (например, типа и структуры почв, их минерального и гранулометрического состава, содержания органического вещества, рН и т.д.). Выбор подходящей системы для моделирования тех или иных природных условий является важной частью исследований поведения наночастиц в почвах, а также интерпретации полученных результатов.

В настоящей работе, для изучения подвижности наночастиц металлов и оксидов металлов в почвах были использованы проточные системы, позволяющие с максимальным приближением моделировать природные динамические процессы, протекающие в почвах, – микроколонка и вращающаяся спиральная колонка. На примере наночастиц CeO_2 (размер 32 нм) было проведено сравнительное изучение данных проточных систем при оценке поведения наночастиц в почвах. В качестве элюента использовали деионизированную воду. Детектирование наночастиц в элюате осуществляли методом МС-ИСП. Кроме того, исследовано влияние поверхностных характеристик наночастиц CeO_2 (стабилизации поверхности наночастиц лимонной кислотой) на их поведение в почвах. Оценены степень подвижности и удерживания наночастиц в почвах.

Исследования выполнены при поддержке РФФ (проект № 17-73-10338).

Сорбционные свойства наномагнетита, модифицированного полиэлектролитами, и его применение для определения азокрасителей

Казимилова К.О., Штыков С.Н.

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

Одним из новых видов сорбции, применяемых для концентрирования органических соединений, является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основанная на использовании уникального квантового явления – суперпарамагнетизма ферромагнитных наночастиц, если их размеры меньше размера магнитного домена. Магнитные свойства таких наночастиц возникают только при воздействии на них внешнего магнитного поля и исчезают при его удалении, что позволяет всего за десятки секунд отделять сорбент от матричного раствора. Этот эффект может быть использован как для очистки сточных вод, так и для концентрирования различных водорастворимых азосоединений, молекулы которых обычно содержат отрицательно заряженные сульфогруппы. Нами в качестве магнитного материала использовались магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита. Для устранения агрегации и придания МНЧ катионного заряда их модифицировали и одновременно функционализировали двумя видами катионных полиэлектролитов: хитозаном и полиэтиленимином (ПЭИ). Выбор обоих модификаторов был обусловлен наличием в их структуре большого числа аминогрупп, которые способны взаимодействовать с азокрасителями как за счет образования Н-связи с ОН или аминогруппами красителей, так и электростатически с сульфогруппой красителя за счет протонирования аминогрупп полиэлектролита в кислой среде.

Выполнение работы включало синтез МНЧ, их модификацию ПЭИ или хитозаном. В последнем случае сравнивали два способа модификации: индивидуальными молекулами хитозана и их молекулами, сшитыми глутаровым альдегидом. Разные формы хитозана при функционализации поверхности магнетита, по нашему предположению должны были влиять на основные характеристики наночастиц, например, размеры агрегатов, дзета-потенциал, сорбционные свойства. Методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) показано, что исходные МНЧ имеют сферическую форму со средним размером 8–10 нм, а модифицированные полимерами 15 ± 3 нм. Функционализация поверхности МНЧ доказана нами не только данными ПЭМ и изменением дзета-потенциала, но также по изменению ИК-спектров МНЧ. Сорбцию азосоединений проводили в эппендорфах объемом 4 мл методом МТФЭ на модифицированных МНЧ магнетита варьируя различные параметры: рН среды, концентрацию аналита, концентрацию сорбента, время контакта фаз, механическое и ультразвуковое перемешивание. Эффективность сорбции азокрасителей, оценивали по значению степени извлечения, рассчитанной по остаточной концентрации аналита спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Shimadzu UV-1800). Оценивали возможность повторного использования модифицированного сорбента после десорбции азокрасителей с МНЧ магнетита, покрытых полимерами. Разработанная методика концентрирования применена для определения красителей в пищевых объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).

Особенности применения наноструктурированных фаз для селективного концентрирования легколетучих соединений из газовых сред

*Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Босикова Ю.Н., Шогенов Ю.Х.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
Воронеж, tak1907@mail.ru*

Сорбционная активность наноструктурированных твердотельных фаз хорошо обоснована и подтверждается многочисленными исследованиями для жидких и газообразных сред. Активно применяются наноструктуры разной природы в газовой сенсорике, прежде всего для создания полупроводниковых, резистивных трансдюсеров. Широко апробируются новые материалы с целью оценки сорбционных свойств (селективность, емкость) на преобразователях частоты колебаний в массу с применением пьезоэффекта. Модификация высокочастотных пьезовесов (с базовой частотой колебаний 10–30 МГц) требует не более 2–5 мкг нанофаз.

Цель исследования – оценка сорбционных свойств нанофаз индивидуальных модификаций углерода, сложных веществ и упорядоченных солей, высаженных из неводных растворов на серебряные чашки микровесов, к легколетучим биомолекулам. В качестве объектов исследования изучены различные модификации наноуглерода: фуллерен C₆₀-C₇₀, многослойные углеродные нанотрубки, полученные в разных условиях синтеза, однослойные нанотрубка и нановолокна, гидроксипатит Ca₅(PO₄)₃(OH), фторид калия, нитрат оксида циркония. Все нанофазы наносили методом ультразвукового суспензирования из толуольных или ацетоновых растворов, МУНТ напыляли из вакуума (Черноголовка). Масса фаз на пьезорезонаторах составляла 1–4 мкг. Оценены сорбционная емкость, селективность нанофаз малой массы к приоритетным легколетучим органическим и неорганическим соединениям – маркерам состояния живых систем различной природы, клинических проб; антропогенных загрязнителей бытовых товаров, строительных материалов, мебели. Установлены особенности сорбции паров в зависимости от природы катализатора при синтезе МУНТ, морфологических свойств фаз при нанесении на электроды пьезовесов, природы сорбатов, фронтальной или инфекционной подачи паров в около сенсорное пространство при статическом или динамическом режимах функционирования. Селективность фаз одной природы существенно изменяется в зависимости от массы и толщины фазы. Выделены наноструктурированные и твердотельные фазы для создания газовых химических сенсоров с актуальными эксплуатационными свойствами: минимальными дрейфом базовой линии и шумом, быстрыми реакциями сорбции и самопроизвольной десорбции, временем надежной эксплуатации не менее 2 лет при работе как в разбавленных, так и агрессивных средах. Сформирован и апробирован на практике массив из 6-8 сенсоров на основе твердотельных структур. Разработан комплекс способов анализа разнообразных проб живой и неживой природы и определения как отдельных соединений, так и измерения и сравнения интегрального свойства – запаха. Способы применены для решения задач анализа сырья, полуфабрикатов, пищевых продуктов, при разработке новых видов продуктов и рецептур; установления уровня опасности изделий из полимерных материалов.

Работа выполнялась в том числе в рамках гранта по программе «У.М.Н.И.К.-2018» (Босикова Ю.Н.).

Определение биотиолов методом колориметрии с использованием наночастиц золота и мембранного материала

Маркина М.Г., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З.

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург

M.G.Markina@gmail.com

Биологические тиолы (например, глутатион, липоевая кислота, цистеин) играют ключевую роль в поддержании окислительно-восстановительного гомеостаза благодаря существованию равновесия между их восстановленными и окисленными формами (тиольные и дисульфидные группы). В частности, биотиолы кожи являются эффективными ингибиторами радикальных частиц, возникающих в стресс-условиях, например, при воздействии на кожу ультрафиолетового излучения. Известно, что содержание в коже глутатиона – основного ее тиола – составляет не более 7% от общего содержания водорастворимых антиоксидантов в коже. Малое содержание тиолов обуславливает их незначительный вклад в интегральные антиоксидантные показатели кожи, определяемые рядом методов [1, 2]. В связи с этим, разработка методов определения тиолов кожи человека, в частности неинвазивных, является актуальной задачей.

Разрабатываемый подход основан на контрастном изменении цвета золя золота с красного на синий, происходящем в результате агрегации наночастиц золота под действием тиолов кожи. В результате проведенных исследований обосновано использование пористого ацетатцеллюлозного материала как в качестве носителя наночастиц золота, так и материала для извлечения тиолов из кожи и их концентрирования. Выбраны условия сорбции наночастиц золота на материале подложки. Исследовано влияние количества наночастиц золота, нанесённых на подложку, на сигнал системы. Установлено отсутствие мешающего влияния основных компонентов водно-жировой пленки кожи на интенсивность окраски системы. Показано, что зависимость сигнала системы, выраженного в виде отношения интенсивностей синего цвета к красному, от концентрации глутатиона линейна в диапазоне концентраций 8–75 мкмоль/дм³, $r = 0.9813$. Полученные результаты показали приемлемую воспроизводимость [в течение дня $Sr \leq 0.09$, в разные дни $Sr \leq 0.12$ ($n = 5$, $P = 0.95$)]. Правильность результатов определения тиолов в модельной системе, в коже была оценена методом “введено-найдено”. Добавки глутатиона вводили в раствор экстрагента. Мера правильности определения добавок варьировалась в диапазоне (90–112)%. С использованием разработанного подхода проведена оценка содержания тиолов в коже человека, результаты согласуются с литературными данными.

Библиографические ссылки

1. Brainina Kh.Z., et al. Noninvasive potentiometric method of determination of skin oxidant/antioxidant activity // *Sensors Journal, IEEE*. 2012. V. 12 № 3. P. 527–532.

2. Pat. 2008/0294026 A1 US, Int. Cl A61B 5/04, US. Cl. 600/345. Electrochemical device and method for measuring the redox state of the skin / S. Arbault, C. Cecile, C. Amatore, N. Lachmann-Weber, C. Heusele, I. Renimel. № 12/159,051, appl. 22.12.2006; pub. 27.11.2008. – 6 p.

Влияние наноструктурированных модификаторов поверхности электродов на концентрирование и определение некоторых лекарственных веществ и микотоксинов амперометрическими иммуносенсорами: стратегия и выбор

*Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
emedyant@gmail.com*

Комбинации биосенсорных технологий и современных наноматериалов открывают новые возможности для совершенствования аналитических характеристик биосенсорных устройств, в частности, позволяют улучшить чувствительность и селективность определений широкого круга биологически активных веществ за счет **концентрирования и избирательного извлечения** нужного компонента из исследуемого раствора.

Нами рассмотрен широкий круг наномодификаторов поверхности электродов, которые служили основой для разработки амперометрических биосенсоров. Аналитические возможности такого рода биосенсоров были оценены на примере определения антидепрессантов (АД) и микотоксинов. Разработка способов определения именно этих биологически активных веществ является в настоящее время актуальной задачей, учитывая, что в мире постоянно увеличивается число людей, принимающих АД, а заражение микотоксинами приводит к порче продуктов питания.

Предложены новые амперометрические био-(иммуно)сенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных различными наноматериалами. При поиске наилучшего модификатора основывались на следующих принципах: выборе наноматериалов, обеспечивающих высокую каталитическую активность иммобилизованного фермента, сохранность во времени свойств антител, возможность иммобилизации возможно большей концентрации антител, улучшенные по сравнению с немодифицированным вариантом биосенсоров, аналитические и операционные характеристики. Для этого проводили скрининг графитовых материалов (различные углеродные нанотрубки, в том числе и функционализированные, графен и оксид графена, функционализированный фуллерен C_{60}), скрининг наночастиц металлов (Au, Ag, Ni, Co и оксидов некоторых из них) полученных различными способами, скрининг композиций на основе углеродных материалов и наночастиц металлов, скрининг наноматериалов, полученных с использованием различных стабилизаторов. Использование различных вариантов микроскопии позволило оценить морфологию поверхности модифицированных электродов. Спектроскопия электрохимического импеданса позволила рассмотреть композиции и отдельные наноматериалы с позиции величины сопротивления на границе электрод-раствор, электрод – модификатор. При использовании выбранных гибридных композиций наноструктурированная поверхность разрабатываемых био-(иммуно)сенсоров обеспечивает улучшенные аналитические характеристики за счет извлечения и концентрирования определяемого компонента.

Рассматриваемые подходы позволили реализовать лабораторные модели амперометрических био-(иммуно)сенсоров для определения АД в области концентраций от 10^{-4} – 10^{-9} моль/л с c_n на уровне $(5-6) \times 10^{-10}$ моль/л и микотоксинов в области концентраций 10^{-6} – 1×10^{-11} моль/л с c_n на уровне 3×10^{-11} М при коэффициенте перекрестных реакций на уровне 13–16%, улучшить коэффициент корреляции.

Влияние наночастиц серебра на флуориметрические свойства доксициклина

Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г., Шуварова К.А.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов
Smirnovatd@mail.ru

Необычные оптические свойства наночастиц серебра усиливать или тушить люминесценцию флуорофоров, находящихся вблизи поверхности нанообъектов представляют большой интерес для разработки новых подходов и методов химического анализа и определения биологически-активных веществ. Значительный рост интенсивности эмиссии флуоресцирующего центра связан с синергетическим эффектом воздействия на молекулу или комплекс возбуждающего излучения и локального поля поверхностного плазмона наночастицы серебра, способствующего увеличению вероятности их перехода в возбужденное состояние. Усиление сигнала флуоресценции молекул или комплексов, адсорбированных на поверхности наночастиц, становится возможным в случае энергетической близости длин волн возбуждающего электромагнитного излучения и поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастицы благородного металла.

Нами выявлено влияние морфологии, способа стабилизации и модификации наночастиц серебра на флуориметрические свойства доксициклина (ДЦ). Показано, что в присутствии наночастиц серебра, стабилизированных цитрат – ионом, интенсивность флуоресценции ДЦ в растворе практически не изменяется. Усиление сигнала флуоресценции в наноаналитической системе оказалось возможным только после дополнительной модификации поверхности наночастиц ионами европия. Показано влияние концентрации ионов европия на стабильность коллоидной системы и эффективность резонансного переноса энергии в образующемся на поверхности наночастиц комплексе. В результате комплексообразования ДЦ ($\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 540$ нм) с ионом европия образуется хелат с переносом энергии возбуждения, о чем свидетельствует появление в спектре флуоресценции ДЦ новой полосы, характерной для эмиссии иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ переход).

Модификация наночастиц ионами европия способствовала увеличению сигнала сенсibilизированной флуоресценции наноаналитической системы до 10-ти раз, времени жизни люминесценции, – в 2 раза. Найдены оптимальные условия получения максимальной сенсibilизированной флуоресценции наноаналитической системы. На основании проведенных исследований разработаны флуориметрические методики определения ДЦ в лекарственных препаратах «Доксициклин» различных производителей, природной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект No 18-03-01029).

«Зеленый» синтез наночастиц золота и их свойства

Стожко Н.Ю., Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Брайнина Х.З.

*ФГБОУ ВО Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург
sny@usue.ru*

Нанообъекты и наноматериалы являются одним из инструментов повышения чувствительности и селективности измерений и активно применяются в электроанализе для разделения и концентрирования аналитов. Синтез металлических наночастиц с участием растений («зеленый» синтез), как биовосстановителей, обладает значительным потенциалом и рядом существенных преимуществ перед традиционными физическими и химическими методами синтеза. К таким преимуществам можно отнести биологическую безопасность процесса, малое время синтеза, невысокую стоимость и доступность сырья, возможность крупномасштабного производства. Цель настоящего исследования состояла в изучении факторов, влияющих на синтез наночастиц золота с использованием экстрактов и микросуспензий растений, и исследовании физико-химических свойств синтезированных наночастиц.

Изучено влияние объема аликвоты, антиоксидантной активности (АОА) и pH растительного экстракта, температуры синтеза в гомогенной среде на форму, размер и электрохимическую активность наночастиц. Установлено, что увеличение температуры синтеза в гомогенной среде сопровождается повышением скорости образования золя золота, а увеличение аликвоты и АОА экстрактов растений обеспечивает получение более мелких и устойчивых наночастиц золота, что свидетельствует о возможности управляемого синтеза разных по размеру наночастиц золота с использованием водных экстрактов растений. С помощью методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, динамического светорассеяния и вольтамперометрии показано, что при «зеленом» синтезе в щелочной среде формируются более мелкодисперсные, стабильные и электрохимически активные золи золота по сравнению с синтезом в кислых и нейтральных растворах. Водно-спиртовая среда способствует образованию более мелких, но менее стабильных золь золота по сравнению с водной средой. Дзета-потенциал всех синтезированных золь золота имеет отрицательные значения, т.е. потенциалопределяющие ионы двойного электрического слоя отрицательно заряжены. Дзета-потенциал золь золота, полученных с помощью экстрактов из листьев земляники, черной смородины и крыжовника, составляет -26.5 ± 1.4 , -16.5 ± 3.8 , -17.1 ± 2.6 мВ соответственно, что указывает на меньшую устойчивость золь золота, синтезированного с помощью экстракта из листьев крыжовника с меньшей АОА, по сравнению с АОА экстрактов из листьев земляники и черной смородины с большей АОА.

При синтезе в гетерогенной среде с использованием суспензий растений золото (III) восстанавливается, в основном, на поверхности растения в виде частиц округлой формы, размер и распределение которых на частицах растения зависит от содержания золота(III) и АОА растения. Скорость образования частиц золота на поверхности растения возрастает с увеличением АОА суспензии растений.

Иммобилизация на электродную поверхность смеси наночастиц и полимера (нафион), имеющего гидрофобную матрицу и гидрофильные поры, обеспечивает равномерное распределение наночастиц, меньшую степень их агрегации и большую электрохимическую активность золота по сравнению с последовательным нанесением слоев наночастиц и полимера или при его отсутствии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 17-03-00679 А.

Нанообъекты в разделении и концентрировании

Штыков С.Н.

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

Необходимо отдельно рассматривать два вида нанообъектов, применяемых в разделении и концентрировании, – жидкие и твердые. К жидким относят нанообъекты, присутствующие только в организованных растворах (мицеллы, микроэмульсии, везикулы, липосомы, циклодекстрины, каликсарены и т.д.), природа (механизм) разделения и концентрирования которых основаны на явлении дифференцированной солюбилизации или образовании комплексов включения. Это происходит в результате комплекса взаимодействий (электростатических, гидрофобных, донорно-акцепторных), приводящих к переходу молекулы из макросреды в объем нанообъекта с другой полярностью. Они применяются в мицеллярной (микроэмульсионной, циклодекстриновой) экстракции, когда наноразмерные объекты при определенных условиях выделяют в отдельную макрофазу, в которой аналит определяют сразу спектрометрическим или электрохимическим методами, а в случае сложных смесей сочетают с методами мицеллярной жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза, который получил новое название мицеллярной (микроэмульсионной, циклодекстриновой) электрокинетической хроматографии. Появились методы мицеллярной ультрафильтрации и мицеллярного ультрацентрифугирования, мицеллярной ТСХ и флотации.

В последние 10 лет наиболее широкое распространение получили твердые наносорбенты, которые включают нуль-, одно-, двух- и трехмерные наноматериалы. По природе сорбента различают металлические, углеродные (фуллерены, нанотрубки, графен, оксид графена), полимерные наноматериалы и наноматериалы на основе оксидов металлов и оксидов неметаллов. Из-за высокой активности наночастиц их поверхность обычно защищают и, одновременно, для лучшего связывания аналита, функционализируют заряженными органическими или полиэлектролитными молекулами, а для улучшения селективности применяют молекулярный импринтинг. Другой тенденцией, получившей наибольшее распространение, является использование композиционных наноматериалов типа ядро-оболочка, количество композиционных слоев которых достигает 3–5. Третья тенденция в этой области состоит в комбинировании таких наноматериалов с различными видами техники сорбции, такими как твердофазная экстракция (ТФЭ), дисперсионная ТФЭ, магнитная ТФЭ, различные варианты капиллярной микроТФЭ, или микроэкстракции при нанесении наносорбента на мешалку, а также волоконные или нетканые сорбенты, полученные методом электроформования. Кроме того твердые сорбенты применяют в жидкость-жидкостной экстракции или капиллярном электрофорезе в качестве псевдостационарной фазы. В последнее время твердые и жидкие нанообъекты пытаются комбинировать, пытаются разрабатывать автоматизированные методики, сочетающие концентрирование, разделение и определение в одном аналитическом цикле. Во всех случаях для проведения сорбции и концентрирования неорганических, органических, биоорганических веществ требуются миллиграммы сорбента, обладающего удельной поверхностью в сотни и тысячи м²/г. Рассмотрены достоинства и недостатки применения нанообъектов для разделения и концентрирования реальных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).

Выбор оптимальных условий сорбции мельдония на наночастицах магнетита, модифицированных бромидом цетилтриметиламмония

*Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Решетникова И.С., Садов А.А., Угланова В.З.
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов
SuminaEG@yandex.ru, UglanovaVZ@mail.ru*

Магнитные наночастицы (МНЧ) широко используются в биологии, медицине, биохимии и других областях для сорбционного концентрирования определяемых веществ ввиду высокоразвитой активной поверхности, значительной сорбционной емкости, возможности модификации органическими молекулами для последующей сорбции аналитов.

Цель настоящей работы состояла в изучении факторов, влияющих на сорбционное концентрирование мельдония (Мл) на магнитных наночастицах, покрытых катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Последующее определение Мл выполнено методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Магнетит синтезировали в деионизированной воде смешиванием $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,8% Aldrich) с гидроксидом натрия по методике [1]. Магнетит стабилизировали ЦТАБ. Для модификации к раствору МНЧ (25 мл) приливали ЦТАБ (50 мл 0,06 М раствора), перемешивали в течение 15 мин, затем отделяли МНЧ от раствора с помощью внешнего магнитного поля.

Установлено, что в кислой среде МНЧ, покрытые ЦТАБ, имеют высокий положительный дзета-потенциал, а в щелочной среде дзета-потенциал является отрицательным. В связи с этим можно полагать, что сорбция в слабокислой или кислой среде будет проходить эффективнее. При выборе оптимальных условий сорбции и концентрирования мельдония на модифицированных МНЧ изучено влияние рН среды, времени перемешивания в ультразвуковой ванне, содержащей Мл и жидкий сорбент, массы сорбента на степень извлечения мельдония (R).

Установлено, что оптимальная величина R достигается в области рН 5,0, времени перемешивания в ультразвуковой ванне 60 мин и массе сорбента – 20 г. Последующее количественное определение мельдония проводили методом ТСХ на прямой фазе (пластины Сорбфил с полимерной подложкой, Сорбполимер, Россия) в подвижных средах на основе мицеллярных растворов хлорида цетилпиридиния.

Полученные оптимальные условия сорбционного концентрирования Мл в сочетании с ТСХ будут применены для анализа лекарственных препаратов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01029.

Библиографические ссылки

1. Егунова О. Р., Герман С. В., Штыков С. Н. Получение и модификация наночастиц магнетита тетраэтоксисиланом // Совр. проблемы теорет. и экспер. химии: межвуз. сб. науч. тр. X Всерос. конф. молод. уч. с междунар. участием. Саратов: Саратовский источник, 2015. С. 35–37.

VIII. ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ АНАЛИЗЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Анализ фракционного состава нефтепродуктов на примере бензинов методом окситермографии

Абдуллаева С.Х.¹, Зувев Б.К.^{1,2}

¹*ГБОУ ВО МО Университет «Дубна», г. Дубна*

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
zubor127@yandex.ru*

Бензин является топливом для автомобильных двигателей с искровым зажиганием. Детонационная стойкость – важнейший показатель качества бензина. Несоответствие марки бензина параметрам двигателя может вызывать детонационное сгорание топлива, сопровождаемое характерным металлическим стуком, повышением дымности отработавших газов и температуры в цилиндрах двигателя [1]. Поэтому одной из актуальных проблем современного мира является определение качества автомобильного топлива, и в частности, бензинов.

В работе применялся метод окситермографии, основанный на высокотемпературном окислении пробы бензина в потоке условно «бинарного газа» (воздуха) и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на окисление данной пробы [2]. Был использован двухступенчатый нагрев анализируемой жидкости. При этом на первом этапе осуществлялась отгонка легколетучей фракции, а на втором (при температуре около 800°C) происходило окисление труднолетучих соединений.

Проведено исследование по определению труднолетучей фракции в бензинах марки Аи-92. В качестве аналитической характеристики использовали значение ХПК, по результатам эксперимента показано, что содержание труднолетучих фракций в изученных образцах бензинов одной марки, но созданных на разных нефтеперерабатывающих предприятиях, отличается по составу, что обуславливает особенности технологии получения бензина разными производителями.

Таким образом, разработан быстрый (около 3 минут), экологически чистый, не требующий применения и последующей утилизации химических реактивов, метод определения труднолетучих фракций в бензине.

Библиографические ссылки

1. Самойлова Н.Н. и др. *Хим. и технол. топлив и масел*, 1977, № 7. С. 8–11.
2. Зувев Б.К. и др. *Высокотемпературный сенсорный анализатор: определение труднолетучих органических примесей в растворителях*. Журн. аналитической химии, 2007. Т. 62. № 9. С. 1000–1003.

Потери моноциклических ароматических углеводородов при экстракционном извлечении из водной фазы

Антонова Т.В., Вершинин В.И., Усова С.В.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск

antonova_omgu@rambler.ru

Моноциклические ароматические углеводороды (арены) являются очень опасными токсикантами. В природных и сточных водах определяют суммарное содержание всех углеводородов (C_{Σ}), содержания отдельных аренов, а иногда и их суммарное содержание (C_{Ar}). Для определения C_{Σ} и C_{Ar} сумму углеводородов (УВ) экстрагируют, пренебрегая потерями наиболее растворимых в воде и самых токсичных УВ – моноциклических аренов. Обобщенный аналитический сигнал аренов измеряют методами УФ-спектрометрии, ИК-спектрометрии или флуориметрии, а затем находят C_{Ar} в пересчете на некоторый арен или без такого пересчета. Рекомендации по условиям экстракции противоречивы, а потери УВ в ходе их экстракционного концентрирования специально не изучались. Цель данного исследования – оценить полноту извлечения моноциклических аренов C_6 - C_9 *n*-гексаном и тетрахлорметаном в предварительно оптимизированных условиях [1]. Результаты подобных исследований важны для повышения точности методик гидрохимического анализа.

В качестве модельных соединений использовали арены, содержащие от 6 до 9 атомов углерода: бензол, толуол, *o*-, *m*- и *p*-ксилолы, этилбензол и изопропилбензол. Их водные растворы готовили по точным навескам реактивов х.ч. Рабочие растворы, а также многокомпонентные водные растворы, содержащие несколько индивидуальных аренов (имитаты природных или сточных вод), готовили в день исследования. Концентрации аренов в приготовленных водных растворах не превышали равновесные растворимости этих аренов в воде. Гексановые экстракты фотометрировали в области 250–270 нм с помощью спектрометра СФ-2000, тетрахлорметановые экстракты – в области 3000–3150 cm^{-1} (ИК-фурье-спектрометр ФТ-801). Содержание аренов в экстрактах находили по градуировкам, построенным по стандартным растворам тех же аренов в том же растворителе.

В ходе эксперимента поочередно варьировали время контакта фаз, природу и начальную концентрацию арена, соотношение объемов фаз, концентрацию высаливателя и другие факторы. Установлено, что оптимальное время контакта фаз при извлечении любых аренов равно 5 минутам. Степень извлечения аренов (R) при однократной экстракции составляет 30–80% в зависимости от природы арена и экстрагента. В тех же условиях алканы, циклоалканы и полиарены извлекаются теми же экстрагентами количественно. Влияние начальной концентрации арена (10^{-6} – 10^{-5} М) на величину R незначимо. Значения R не меняются в присутствии других УВ, смеси аренов извлекаются аддитивно. Введение высаливателей, увеличение объема экстрагента и повторная обработка пробы экстрагентом уменьшают потери аренов, но не приводят к их полному исключению, особенно при использовании *n*-гексана. Очевидно, неустранимые потери моноциклических аренов в ходе экстракционного извлечения суммы УВ ведут к значимым систематическим погрешностям анализа (даже в оптимальных условиях) и недооценке углеводородного загрязнения водоемов. Систематические погрешности тем выше (по модулю), чем выше доля аренов в смеси УВ, присутствующих в пробе. Потери в ходе экстракции особенно опасны при определении C_{Ar} . Для повышения точности анализа природных и сточных вод рекомендуется строить градуировочные зависимости с применением эталонных водных растворов, содержащие смеси разных УВ (или смеси аренов) с известным суммарным содержанием. Альтернативой является переход к другим способам концентрирования УВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Омской области (грант р_а 16-43-550479, 2017г.).

Библиографические ссылки

1. Антонова Т.В., Усова С.В. // Аналитика и контроль. 2017. Т.21. № 4. С.307.

Методы разделения и концентрирования в идентификации азотсодержащих соединений в бензиновых фракциях

Бабинцева М.В.¹, Спиридонова И.В.¹, Занозин И.Ю.¹, Волкова Н.Е.¹, Занозина И.И.^{1,2}

¹ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», Новокуйбышевск

²ФГБОУВО «СамГТУ», Самара

zanozinai@mail.ru

Для улучшения свойств товарных нефтей, в последнее время большое применение находят различные нейтрализаторы сероводорода на амино-альдегидной основе. Но при фракционировании нефтей азотсодержащие соединения попадают в прямогонные бензиновые фракции – сырье установок изомеризации и риформинга, тем самым ухудшая их свойства, что в свою очередь может вызвать отравление катализаторов процесса. Присутствие вредных примесей в бензиновых фракциях жестко регламентировано: содержание серы, азота и хлора менее 0,5 ppm.

Руководствуясь литературными данными, что все азотсодержащие соединения нефти являются, как правило, функциональными производными ароматических углеводородов, и на основе многолетнего опыта проведения лабораторных исследований, включающих разделение и концентрирование осуществлен выбор варианта пробоподготовки исследуемого объекта – фракция НК-70°C, выделенная из исследуемой нефти имитирующей сырье установки изомеризации. Было принято решение в качестве метода концентрирования использовать классический метод жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) с последовательным использованием двух вариантов хроматографии: *фронтальный (пропускание продукта); вытеснительный (элюент – бензол и спирто-бензол)*, с целью получения концентрата и последующей идентификации азотсодержащих соединений в ароматическом концентрате. Разделение выполнялось на стеклянной колонке $l=250$ мм; $d=15$ мм. В качестве адсорбента использовался силикагель АСК 0,2–0,5 мм по ГОСТ 3956, подготовка адсорбента выполнялась в соответствии с ГОСТ 11244-76. Объем продукта для концентрирования составлял 3000 см³. Вытеснением бензолом и спирто-бензольным растворителем образовавшегося «тёмного кольца» в верхнем слое силикагеля, получен концентрат в количестве 0,0056% мас.

В полученном концентрате с применением ГХ-МС-анализа идентифицировано 8 азотсодержащих соединений, с вероятностью более 90%. Анализ выполнялся на хроматографе Agilent 5795 C VLMCD 7890 A GC system: режим 50°C – 2 мин, затем 7 град/мин – 280°C (30 мин).

В работе показана значимость методов разделения и концентрирования, необходимых в процессе детального изучения нефти и при решении проблем, связанных с её переработкой.

Экстракция как процесс улучшения свойств тяжелой высоковязкой нефти

Бабинцева М.В.¹, Волкова Н.Е.¹, Занозин И.Ю.¹, Спиридонова И.В.¹, Занозина И.И.^{1,2}

¹ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», Новокуйбышевск

²ФГБОУВО «СамГТУ», Самара

zanozinai@mail.ru

Методы разделения в нефтепереработке нашли широкое применение как для выделения различных фракций и индивидуальных компонентов, так и для извлечения нежелательных компонентов.

В настоящей работе описаны варианты метода экстракционного выделения и количественного определения смолисто-асфальтовых веществ (САВ) при исследовании уникальной нефти – тяжелой высоковязкой нефти (ТВВН), не содержащей бензиновых фракций. Суммарное содержание САВ в «обычных» нефтях колеблется от долей процентов до 45%, а в ТВВН – достигает до 70% мас. Высокое содержание САВ обуславливает, соответственно, высокое содержание серы, солей и металлов, что в свою очередь ухудшает реологические свойства нефти.

Для улучшения реологических свойств ТВВН, однозначно, в числе первых этапов схемы переработки ТВВН должен быть процесс деасфальтизации, но универсальных технологических условий процесса для ТВВН не разработано. Как известно, в промышленности, в качестве растворителей при деасфальтизации используют пропан, реже бутан и процесс реализуется (во избежание испарения растворителя) при давлении около 4 МПа.

Цель работы заключалась в подборе оптимальных условий процесса экстракции для получения деасфальтизата в качестве синтетической нефти и асфальта с последующим изучением последних.

Объектом исследования послужил образец ТВВН с плотностью при 15°C 1011 кг/м³ и массовой долей общей серы 3,8% мас. (по ГОСТ Р 51858 нефть высокосернистая, битуминозная). Содержание САВ составило порядка 48%.

На основе литературных источников и большого числа экспериментальных данных, полученных в ходе исследования ТВВН, была разработана Процедура проведения процесса деасфальтизации в лабораторных условиях при температуре 70°C и атмосферном давлении. В качестве растворителя рассматривали н-гексан и петролейный эфир марки 40:70. Однако из-за высокой летучести петролейного эфира и невозможности проводить экстракцию под давлением от него пришлось отказаться. В дальнейшем в лабораторных условиях экстракцию проводили н-гексаном следующим образом: ТВВН нагревали до 60–70°C, навеску в количестве 50 г растворяли н-гексаном в различных соотношениях; раствор тщательно перемешивали в течение 5 мин. Специально поставленная серия опытов показала, что асфальтены из ТВВН достаточно полно осаждаются в течение 2–3 часов. Отмечено, что при уменьшении объема растворителя экстрагируются не только асфальтены, но и часть высокосмолистых соединений, что в свою очередь улучшает свойства ТВВН – понижается плотность, вязкость и уменьшается содержание серы.

Таким образом, рассмотрены и апробированы различные условия и варианты процесса деасфальтизации ТВВН. Выбран оптимальный вариант, позволяющий получать продукт с улучшенными свойствами.

Применение нового подхода к пробоотбору пленок нефтепродуктов с поверхности воды и их аналитическое определение

Казанцева И.В.^{1,2}, Зуев Б.К.^{1,2}, Полотнянко Н.А.¹, Грибова Е.Д.¹

¹*ГБОУ ВО МО Государственный «Университет «Дубна», г. Дубна*

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

KazantsevaIrinaVladimirovna@mail.ru

Своевременное получение информации о загрязнении окружающей среды является определяющим этапом экологических экспертиз, поскольку эти данные позволяют адекватно оценивать степень техногенной нагрузки на природные объекты и вероятность риска ее неблагоприятного воздействия на население [1]. Из-за массовых выбросов нефти и нефтепродуктов в природные водоемы, актуальным является разработка способа пробоотбора их пленок с водной поверхности с последующим экспрессным качественным и количественным определением органических веществ.

В работе использовался принципиально новый метод пробоотбора органических смесей [2], находящихся на границе раздела фаз вода-воздух в виде пленок, на основе зонда, выполненного из полого цилиндра. Детальное описание зонда и процедуры пробоотбора представлено в [3]. Для апробации заявленного способа были проведены экспериментальные исследования по отбору проб пленок чистых органических веществ, модельных смесей, а в дальнейшем и реальных многокомпонентных смесей – нефтепродуктов.

После пробоотбора пленки органического вещества (на примере додекана) с помощью зонда определяли его количество (в мкл) методом окситермографии (термоокислительной спектроскопии) [4]. Исследования осуществляли двумя способами: прямой анализ и после экстракции (экстрагент – гексан). При втором способе был использован ступенчатый программируемый нагрев смеси, что позволило произвести разделение органических веществ. Практические значения объемов додекана в обоих случаях (после экстракции и без нее) удовлетворительно согласуются между собой, а также с расчетными величинами с учетом толщины пленки, емкости пробоотборника и др. Описанный метод применен и для многокомпонентных смесей.

Качественное и количественное определение органических веществ, формирующих пленку, после пробоотбора проводили также методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Результаты сопоставления данных, полученных различными методами анализа, показывают возможность применения заявленного способа пробоотбора и последующего использования термоокислительной спектроскопии для фракционного разделения органических веществ, входящих в состав нефтепродуктов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-00854.

Библиографические ссылки

1. Немировская И.А., Углеводороды в океане. – М.: Научный мир, 2004 – С. 14.
2. Зуев Б.К. и др. Способ для отбора пленок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2604843. 2015.
3. Казанцева И.В., Морозов И.А., Полотнянко Н.А., Моржухина С.В., Зуев Б.К. Исследование процессов контактной твердофазной микроэкстракции при отборе нефтепродуктов на границе раздела фаз на основе зонда с помощью метода ИК-спектроскопии // Труды научного семинара памяти проф., д.х.н. И.Л. Ходаковского: сборник материалов. Дубна: Гос. ун-т «Дубна», 2017. — С. 87–90.
4. Зуев Б.К. Патент РФ № 2411509. 2011.

Экстракционное выделение соединений серы из нефти с использованием вращающихся спиральных колонок

Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.

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

katasonova_ol@mail.ru

Сера и ее соединения являются одними из самых распространённых и нежелательных примесей в нефти и ее фракциях. Они способствуют коррозионному разрушению резервуаров и трубопроводов при транспортировке нефти, отравляют дорогостоящие катализаторы при переработке нефтяного сырья, снижают качество нефтепродуктов, загрязняют окружающую среду. Большая часть нефти, добываемой в Российской Федерации относится к сернистой или высокосернистой (содержание серы в сырой нефти ряда месторождений может достигать 6%).

В настоящее время предложены разные способы снижения содержания серы в нефти и продуктах ее переработки. В ГЕОХИ РАН разрабатывается новый экстракционный способ выделения общей серы, а также ее соединений в проточном режиме. Стоит отметить, что экстракционный метод является одним из селективных и щадящих способов извлечения серосодержащих продуктов из нефти и ее фракций без существенного изменения физико-химических свойств нефти. Выделение серы осуществляется в планетарной центрифуге, оснащенной вращающейся спиральной колонкой (ВСК). Конструкция ВСК позволяют осуществлять многоступенчатую экстракцию в проточном режиме с получением концентрата серосодержащего продукта в одной из фаз экстракционной системы. В качестве экстрагентов для выделения серы из нефти были исследованы как неорганические, так и органические реагенты. Выделение соединений серы проводили на образцах нефтей Башкирии и Татарстана, отличающихся по содержанию и формам нахождения серы.

Особое внимание в работе уделено изучению влияния различных способов пробоподготовки нефтяного образца, позволяющих повысить степень извлечения серосодержащих соединений. Образец нефти предварительно обрабатывался УЗ-полем, озонировался, подвергался окислению пероксидом водорода (в присутствии уксусной кислоты и без). Исследовано также влияние температуры на процесс извлечения серосодержащих соединений из нефти. Показано, что предварительное озонирование или окисление пероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты в комплексе с УЗ обработкой позволяет извлечь из нефти последующей экстракцией метанолом до 37% серы, а диметилформамидом – до 55% за первую стадию экстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00904-а.

Комплекс экспресс-методов определения монометиланилина в светлых нефтепродуктах

Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н.
ФГУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва
25gosniihim@mil.ru

Запрет на использование антидетонационных присадок на основе монометиланилина (ММА) (основное вещество – N-метиланилин) в автомобильных бензинах (АБ) экологического класса 5 и ограничение его концентрации в составе АБ класса 4 (не более 1,3% об.), с одной стороны, возможность привнесения ММА в состав других светлых нефтепродуктов (НП) при смешении с ними АБ, его содержащих, при транспортировании и хранении НП, – с другой, а также невысокая чувствительность и селективность определения ММА известными газохроматографическими и тест-методами актуализируют разработку альтернативных методов определения ММА в составе светлых НП.

С использованием принципов тонкослойной хроматографии (ТСХ) авторами разработан комплекс экспресс-методов определения ММА в автомобильном и авиационном бензине, дизельном топливе и топливе для реактивных двигателей. Осуществляемое при реализации методов отделение ММА как аналита от остальных компонентов пробы обуславливает высокую селективность разработанных методов.

Определение в составе светлых НП ММА как одного из ароматических аминов проводят экспресс-методом, реализуемым в круговом варианте хроматографирования на поверхности индикаторного тестового средства (ИТС), в качестве которого использованы хроматографические пластины с широкопористым сорбентом силикагель, импрегнированные толуольным раствором тетрахлор-1,4-бензохинона (хлоранила). О присутствии ММА, являющегося наиболее распространенным антидетонатором класса ароматических аминов, судят по появлению при контактировании пробы НП с поверхностью ИТС пятна, имеющего окраску в зависимости от концентрации аналита от светло-фиолетовой до темно-синей [1]. Методом масс-спектрометрии установлено строение окрашенного продукта взаимодействия ММА с хлоранилом как бензохинона, замещенного в 2,5-положениях.

При необходимости дополнительной идентификации состава антидетонатора аминного типа, возникающей в связи с возможностью использования в указанном качестве других ароматических аминов, проводят анализ в варианте восходящей ТСХ на пластинах с сорбентом силикагель с использованием в качестве элюента смеси гептан : ацетон (10 : 1). Проявление хроматограмм проводят в УФ-свете с длиной волны 254 нм при использовании пластин с флуоресцентным индикатором либо в УФ- или видимом свете обработкой парами йода, раствором перманганата калия и концентрированной серной кислотой, а также раствором хлоранила – при использовании пластин без индикатора. Присутствие ММА подтверждается наличием на хроматограммах пятна, значение R_f которого составляет $0,38 \pm 0,05$ [2].

Разработанные методы позволяют проводить количественные определения содержания ММА в концентрации от 0,001 % об., что существенно ниже, чем известными методами (0,1% об.). Методы просты в исполнении, основаны на использовании доступных реактивов и материалов, могут применяться альтернативно по отношению друг к другу и быть рекомендованы для использования в лабораториях, в том числе мобильных, контроля качества нефтепродуктов.

Библиографические ссылки

1. Пат. РФ № 2617053, заявл. 02.06.2016, опубл. 19.04.2017, Бюл. № 11 – 12 С.
2. Пат. РФ № 2609864, заявл. 16.12.2015, опубл. 06.02.2017, Бюл. № 4 – 13 С.

Хроматографическая идентификация примесей топлив для реактивных двигателей в противоводокристаллизационных жидкостях на основе этилцеллозолява

*Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Кушнарёва Ю.И., Приваленко А.Н.
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва
25gosniihim@mil.ru*

Одним из объектов исследования при осуществлении контроля качества и идентификации ГСМ, применяемых в объектах авиационной техники, являются противоводокристаллизационные жидкости (ПВКЖ) на основе этилцеллозолява (ЭЦ) – жидкость «И» (этилцеллозоляв технический) и жидкость «И-М» (продукт ассоциации ЭЦ и метанола, взятых в равных массовых частях). Привнесение примесей посторонних веществ/продуктов в состав ПВКЖ приводит к снижению их эффективности и может иметь следствием непрогнозируемое кристаллообразование в объеме топлива при соблюдении норм введения в него ПВКЖ. Детектирование и идентификация примесей в ПВКЖ, в том числе при анализе их микроколичеств, особенно актуальное при расследовании прецедентов отказов техники, позволит выявлять источники и устранять причины привнесения примесей в состав ПВКЖ, что является одним из условий обеспечения безопасности эксплуатации воздушных судов. С учетом особенностей порядка применения ПВКЖ в качестве наиболее вероятных их контаминантов могут рассматриваться топлива для реактивных двигателей (ТРД).

Определение примесей ТРД в ПВКЖ на основе ЭЦ авторами предложено проводить методом капиллярной газовой хроматографии. При анализе смесей кондиционных ПВКЖ марок «И» и «И-М» с ТРД марок ТС-1 и РТ на неполярной колонке с пламенно-ионизационным детектированием в оптимизированном режиме программируемого нагрева термостата колонки достигнуто разделение компонентов ПВКЖ – ЭЦ и метанола – и компонентов ТРД, а также установлен диапазон значений времени удерживания компонентов смесей, в том числе единый для компонентов ТРД указанных марок, составляющий от 17,5 до 32,0 мин в условиях эксперимента. Наличие на хроматограммах анализируемых проб участка, регистрируемого в указанном диапазоне и имеющего характеристичный для ТРД профиль, представленный совокупностью пиков *n*-алканов и изопарафино-нафтено-ароматическим фоном, принято в качестве идентификационного признака присутствия в составе ПВКЖ примесей ТРД. Количественное определение ТРД при содержании более 0,5% об. проводят по градуировочной зависимости суммарной площади указанного участка хроматограмм от концентрации ТРД в смесях.

Для оперативного обнаружения примесей ТРД в ПВКЖ разработан соответствующий экспресс-метод, основанный на принципах тонкослойной хроматографии. Разделение компонентов анализируемых проб проводят на пластинах с сорбентом силикагель с флуоресцентным индикатором в восходящем режиме элюирования в системе гептан : ацетон (10 : 1), проявление хроматограммы – в УФ-свете при длине волны 254 нм. Идентификационным признаком присутствия в ПВКЖ примесей ТРД является наличие на хроматограммах парных пятен, значения R_f которых составляет 0,89 и 0,77. Минимальная определяемая концентрация – 1,0% об.

Разработанные методы могут быть использованы в целях контроля качества ПВКЖ, в том числе в полевых условиях, и для обоснования принятия решений о необходимости корректировки их концентрации, вовлекаемой в состав ТРД при заправке воздушных судов.

Хроматографические методы в решении проблемы снижения негативного влияния природных и техногенных примесей при переработке нефти

*Леонтьева С.А., Подлеснова Е.В., Алаторцев Е.И., Никульшин П.А., Ботин А.А.
АО «ВНИИ НП»
podlesnovaev@vniinp.ru*

Нефть, поступающая на переработку, содержит как природные примеси серо-, азот-, хлор-, кислородсодержащие соединения, так и техногенные, вносимые в нефть в основном при ее добыче, для увеличения нефтеотдачи пласта, борьбы с коррозией, солеотложением, удалением сероводорода и т.д.

Для этой цели, в основном, применяют химические реагенты, которые попадая в нефть при переработке, сами становятся источником отравления катализаторов, ухудшения качества нефтепродуктов, коррозии технологического оборудования, нанося значительный материальный ущерб при переработке нефти. Поэтому в настоящее время проведены серьезные работы по ограничению количества примесей в перерабатываемой нефти. Прежде всего это касается серо-, азот-, хлор-, кислородсодержащих соединений. Наиболее эффективным методом для контроля и мониторинга таких соединений является хроматография.

Поэтому в АО «ВНИИ НП» был разработан ряд методов, основанных на применении газовой хроматографии с различными способами детектирования: анализ индивидуального состава химических реагентов (пламенно-ионизационный детектор, катарометр); анализ индивидуальных хлорорганических соединений в нефти (электронно-захватный детектор); анализ сероводорода и легких меркаптанов в широком диапазоне линейности (пламенно-фотометрический детектор); анализ продуктов взаимодействия сероводорода с поглотителями, вызывающими практически ничем не удаляемые твердые отложения, на технологическом оборудовании (пламенно-фотометрический детектор и хроматомасс-спектрометр).

Методы проходят апробацию на предприятиях ПАО «НК Роснефть» и будут стандартизированы.

На основе проведенных исследований разработаны нормы количества природных и техногенных примесей и рекомендованы методы по их снижению до безопасного содержания.

Методы концентрирования и разделения: от аналитических задач до технологических решений

Марютина Т.А., Хамизов Р.Х., Спиваков Б.Я.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,

Москва Косыгина 19, tatiana@maryutina.ru

Методы выделения, разделения и концентрирования различных веществ находят самое широкое применение, как в анализе, так и при создании технологий, направленных на извлечение из сырья ценных компонентов или на изменение свойств (облагораживание) сырья.

При этом стоит отметить, что с развитием современных инструментальных методов многоэлементного анализа веществ, методы их предварительного выделения и разделения с целью последующего определения теряют свою актуальность. Чего нельзя сказать об актуальности применения в аналитической химии методов концентрирования. Концентрирование веществ является незаменимым приемом при определении в анализируемых растворах сложного состава веществ в низких и ультранизких концентрациях.

Аналитические разработки, направленные на концентрирование и выделение веществ, могут послужить основой для разработки новых технологических решений.

Последние годы в лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН ведутся исследования по созданию экстракционных методов выделения и концентрирования металлов и серы из нефти. В качестве способа пробоподготовки для концентрирования и выделения металлов и серы из нефти было предложено использование процесса многоступенчатой экстракции, реализуемого во вращающихся спиральных колонках (ВСК) и метода сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). Разработанные на их основе способы пробоподготовки были апробированы при анализе различных образцов нефти, нефтяных остатков и природных битумов, отличающихся между собой по составу и физико-химическим свойствам. С точки зрения технологических аспектов, оба разрабатываемых приема направлены на очистку (деметаллизацию) нефти. Выполненный цикл лабораторных исследований заложил основу для масштабирования разработанных приемов выделения элементов из высоковязкой нефти и ее отдельных фракций (очистки нефти). В настоящее время в ГЕОХИ РАН совместно с Инжиниринговым центром МФТИ ведутся исследования по разработке и созданию технологии деметаллизации нефти с использованием метода СФЭ в рамках пилотной установки. Пилотная установка СФЭ уже в 2019 году будет смонтирована и апробирована на технологической площадке ПАО «Татнефть». Так же по заказу этой компании ведутся исследования по созданию экстракционной технологии выделения элементов из нефти (без существенного изменения ее физико-химических свойств) с использованием каскада центробежных экстракторов. Создание каскада центробежных экстракторов позволит осуществить процесс выделения элементов, аналогичный происходящему в ВСК.

Другим примером реализации лабораторных исследований в технологическом аспекте является работа авторов доклада, направленная на разработку способа изменения вязкости нефти за счёт ее волновой обработки ультразвуковым и магнитными полями. Предложенные решения легли в основу разработки оригинальной комбинированной волновой технологии снижения вязкости высоковязкого нефтяного сырья при трубопроводном транспорте. Разработанные лабораторные установки обработки нефтяного сырья были масштабированы и трансформированы в виде опытно-промышленной установки (ОПУ) волновой обработки нефти. Созданная ОПУ прошла успешные испытания на 2-х месторождениях высоковязкой нефти (Нурлатском и Ашальчинском).

Еще одним интересным примером использования аналитических методов в технологии являются двухтемпературные и параметрические методы концентрирования и разделения, не требующие использования вспомогательных реагентов. Суть метода состоит в том, что при сильной зависимости адсорбции от температуры управляемое взаимодействие температурных и концентрационных волн позволяет в десятки и сотни раз повысить эффективность разделения. В ГЕОХИ РАН в лаборатории сорбционных методов совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова в течение последних 20 лет разрабатывались новые возможности параметрических методов в препаративной хроматографии и технологии. На основе разработанной теории динамики неизотермических методов, были созданы и успешно апробированы пилотные установки по концентрированию и извлечению калия и брома из морской воды. Сегодня работы ГЕОХИ РАН в области двухтемпературных методов разделения широко известны.

Наконец, следует отметить развитие, которое получил в ГЕОХИ «Метод удерживания кислоты (Acid retardation (AR))». Простые циклические AR-процессы основаны на том, что в каждом сорбционном цикле на первой стадии смешанный раствор кислоты и соли пропускают через слой инертного нанопористого материала, например, сверхсшитого полимера или гелевого. При этом происходит разделение: кислота некоторое время остается в колонне, в то время как раствор соли без задержки проходит через слой сорбционного материала. После «проскока» кислоты через колонну пропускают воду, и раствор кислоты вытесняется. В последние годы в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН существенное внимание уделялось теоретическому и экспериментальному изучению AR-метода. Разработана теоретическая модель, объясняющая механизмы разделения и позволяющая управлять соответствующими процессами. Предложен новый вариант метода разделения в трехфазных системах с нулевым свободным объемом колонки, перспективная для пробоподготовки для последующего инструментального анализа методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Предложен другой вариант метода, позволяющий осуществлять стабильные процессы переработки сложных реальных растворов, содержащих осадкообразующие компоненты. Разработана технология очистки экстракционной фосфорной кислоты с одновременным выделением концентрата РЗМ, проведены пилотные испытания на производственных площадках Фосагро и Еврохим. В настоящее время силами АО «Радий» с участием сотрудников ГЕОХИ РАН ведется строительство первого завода по производству быстрорастворимых фосфатных удобрений, основанная на предложенном AR-процессе.

Новые способы пробоподготовки на основе волновых воздействий для определения элементного и углеводородного состава высоковязкого нефтяного сырья

Мусина Н.С.^{1,2}, Романова Ю.Н.^{2,3}, Марютина Т.А.^{1,2}

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

² *ООО «Центр изучения и исследования нефти», Москва*

³ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*
musinanatalya@gmail.com

Разработка комплексного подхода к определению состава высоковязкого нефтяного сырья (тяжелая нефть, мазут, битум, тяжелые нефтяные остатки, водонефтяные эмульсии) является актуальной задачей, решение которой необходимо при создании технологий вовлечения высоковязкого нефтяного сырья в процесс глубокой переработки нефти. Следует отметить, что на сегодняшний день запасы легкой нефти истощаются быстрым темпом и отечественные нефтеперерабатывающие заводы ищут способы вовлечения в переработку высоковязкого нефтяного сырья, запасы которого в России достигают 6–7 млрд. тонн.

В состав высоковязкого нефтяного сырья входят различные соединения: углеводороды с молекулярной массой выше 400 г/моль (алканы, циклоалканы, ароматические соединения и др.), нефтяные смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, органические соединения, содержащие металлы (V, Ni, Cr, Fe, Mg и др.), соединения, содержащие гетероатомы (O, N, F и др.). По разнообразию своего элементного состава высоковязкое нефтяное сырье может быть сопоставимо с рудами.

Основными факторами, сдерживающими развитие методов анализа высоковязкого нефтяного сырья, являются сложности пробоподготовки образцов, связанные с их чрезвычайно высокой вязкостью (более 500 мм²/с при 100°C) и сложной матрицей (значительные отличия в физико-химических свойствах различных компонентов, входящих в состав высоковязкого нефтяного сырья).

В настоящей работе авторами предложен и апробирован способ экстракционного концентрирования и выделения металлов из растворов высоковязкого нефтяного сырья с применением волновых воздействий и вращающихся спиральных колонок. А также предложен способ пробоподготовки высоковязкого нефтяного сырья путем воздействия ультразвуковыми колебаниями и постоянным магнитным полем на растворы высоковязкого нефтяного сырья в различных органических растворителях, пригодного для определения углеводородного состава высоковязкого нефтяного сырья методом газовой хроматографии.

Разделение тяжелых нефтей и нефтяных остатков на отдельные фракции методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием смеси CO₂-толуол

Припахайло А.В.^{1,2}, Магомедов Р.Н.^{2,3}, Марютина Т.А.^{1,2,3}

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

²*Московский физико-технический институт (государственный университет) (МФТИ), г. Долгопрудный*

³*ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», г. Долгопрудный*

Сверхкритические флюиды (СКФ) находят широкое применение в процессах разделения и выделения различных веществ. В нефтяной отрасли сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) применяется для деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья, а также для очистки нефтешламов, парафинов, масляных фракций и регенерации отработанных гетерогенных катализаторов и адсорбентов.

Весьма актуальной является задача разработки эффективного метода фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков на узкие фракции с целью детального изучения состава и свойств выделенных фракций нефтяных дисперсных систем различного типа и происхождения. Традиционные лабораторные методы дистилляции, используемые для разделения нефти и нефтепродуктов на фракции по температурам кипения, имеют очевидные недостатки, связанные главным образом с воздействием высоких температур на нефтяной образец. Это ограничивает глубину отбора фракций вследствие термического разложения образца, начинающего протекать с заметной скоростью при температурах около 380°C. Данная проблема становится более актуальной в случае анализа тяжелых нефтей, содержащих большое количество высококипящих смолисто-асфальтеновых веществ.

Перспективным направлением развития методов фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков является их экстракционное разделение по молекулярной массе фракций с использованием сверхкритических флюидов (СКФ), обладающих высокой и регулируемой растворяющей способностью. Применение СФЭ открывает возможность фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков, а также получения фракций в объеме, достаточном для последующего анализа. В свою очередь комплексный анализ выделяемых фракций позволяет оценить их химический состав, а также его изменение с ростом молекулярной массы фракции, что является важной информацией как с точки зрения химии нефти, так и выбора процессов дальнейшей переработки конкретного типа тяжелого нефтяного сырья.

В докладе показана возможность фракционирования тяжелых нефтей на примере сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан) в процессе СФЭ с использованием смеси CO₂-толуол в качестве растворителя. В результате работы найдены оптимальные параметры проведения процесса экстракции, а также определены состав и свойства выделенных узких фракций с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа. Установлено распределение групповых углеводородных компонентов, элементов и микроэлементов между выделенными фракциями нефти с ростом молекулярной массы фракции, а также определена их взаимосвязь.

Новый способ пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий на основе магнитного воздействия

Романова Ю.Н.^{1,2}, Мусина Н.С.^{2,3}, Марютина Т.А.^{2,3}

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, romanova-u@mail.ru*

²*ООО «Центр изучения и исследования нефти», Москва*

³*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

В связи с истощением запасов легкой нефти идет активное освоение месторождений тяжелых высоковязких нефтей и разработка технологий по их переработке. Для вовлечения тяжелого высоковязкого сырья в процессы переработки необходимо получить данные о физико-химических свойствах и составе добываемой нефти. В результате добычи тяжелых высоковязких нефтей образуются устойчивые водонефтяные эмульсии с содержанием воды от 20 до 70% масс. Основной проблемой для анализа водонефтяных эмульсий хроматографическими методами, а также для определения фракционного состава является наличие даже небольшого количества воды. Для определения фракционного, элементного и группового углеводородного состава сырой нефти требуется предварительное разделение эмульсии на водную и нефтяную фазы. На сегодняшний день известные способы разрушения водонефтяных эмульсий в лабораторных условиях и на нефтеперерабатывающих заводах являются довольно сложными, трудоемкими и не всегда эффективными, поэтому особенно актуален поиск альтернативных методов в процессах разрушения устойчивых эмульсий.

В настоящей работе авторами предложен и апробирован новый способ пробоподготовки устойчивых водонефтяных эмульсий, характеризующихся различным содержанием воды, для дальнейшего анализа нефтяной фазы. Предлагаемый способ заключается в обработке водонефтяных эмульсий постоянным магнитным полем, либо электромагнитным полем. Определены оптимальные параметры магнитной обработки для максимального выделения водной фазы. Показана принципиальная возможность определения в устойчивых водонефтяных эмульсиях группового углеводородного состава методом тонкослойной хроматографии и фракционного состава с помощью аппарата для разгонки. Основными преимуществами данного способа пробоподготовки является его безреагентность, эффективность и простота.

Пробоподготовка образцов в нефтепромысловой химии

Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Полякова Н.В., Маркин А.Н.

ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

svs28@ich.dvo.ru

Основные задачи нефтепромысловой химии это исследование причин возникновения различных осложнений, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти и газа, разработка методов предотвращения и устранения осложнений, получение новых реагентов и подготовка методик их применения. Вопросы, решаемые нефтепромысловой химией, находятся на стыке нефтехимии, аналитической, физической и коллоидной химии, а также ряда инженерных дисциплин.

Образцы, которые исследуют аналитики при решении задач нефтепромысловой химии, часто представляют собой сложные смеси нефти, воды, солей, геологических пород и остатков различных реагентов. Поэтому на первом этапе исследований необходимо разделить эти сложные смеси на отдельные компоненты.

Была разработана общая схема последовательной пробоподготовки образцов в нефтепромысловой химии:

1 этап. Удаление воды и летучих органических соединений методами упаривания и высушивания, в том числе ИК-светом, отгон летучих компонентов.

2 этап. Отделение нефтяных углеводородов экстракцией различными растворителями (толуол, петролейный эфир, четыреххлористый углерод).

3 этап. Выделение полимерных компонентов экстракцией полярными растворителями (вода, изопропанол и т.д.) и промыванием неполярными растворителями (толуол, четыреххлористый углерод).

4 этап. Выделение и разделение неорганической части образцов фракционированием по морфологическому типу (соли, остатки горных пород, металл, пластик, органические остатки), по магнитным свойствам, растворимости в воде, удалением органических соединений сухим озолением при 600°C.

Исследования проводились на образцах с шельфового проекта Сахалин-2 и с месторождений Верхнего и Западного Салыма.

Данная схема пробоподготовки была успешно проверена при анализе осадков, отложений и эмульсий из:

- нефтегазодобывающего оборудования, в том числе на морских платформах;
- систем нагрева и регенерации гликолей;
- наземных и подводных трубопроводов;
- оборудования для первичной подготовки нефти и газа.

Кроме этого данная схема пробоподготовки была опробована и при анализе отходов нефтегазодобывающих предприятий.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

Нормально-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография как метод моделирования фильтрации нефтяного флюида в эксплуатируемом нефтяном пласте

*Туров Ю.П., Гузньева М.Ю., Лазарев Д.А.
Сургутский государственный университет, г. Сургут
yuri_tom@rambler.ru*

Характер изменения состава извлекаемой нефти в процессе эксплуатации нефтяных месторождений и отдельных добывающих скважин лежит в основе оптимизации режимов нефтеизвлечения с целью увеличения коэффициента извлечения нефти – основного перспективного направления повышения добычи углеводородного сырья в России в настоящее время.

В данном сообщении приводятся результаты использования нормально-фазовой ВЭЖХ для моделирования процессов фильтрации и исследования изменений состава нефтяной системы при прохождении через пористую среду, роль которой в нашей работе исполняет неподвижная фаза в колонке 250×10 мм – немодифицированный силикагель марки Kromasil 100 Sil 5 μm . Сырая нефть, деасфальтизат и различные фракции ее адсорбционного разделения использованы в качестве моделей фильтрующегося через пористую среду флюида.

В режиме полупрепаративного разделения произведен отбор фракций ВЭЖХ разделения с последующим анализом их состава методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Времена удерживания различных веществ в ВЭЖХ системе использовали для оценки относительных скоростей фильтрации соответствующих компонентов через пористую среду при эксплуатации нефтяного пласта. Кроме того, в лабораторных экспериментах наблюдали процессы, аналогичные начальным стадиям образования асфальто-смолистых и высокопарафинистых отложений (АСПО) в призабойных зонах эксплуатируемых нефтяных скважин.

Полученные результаты сопоставлены с изменением состава извлекаемой нефти в зависимости от сроков эксплуатации добывающих скважин.

Исследование изменений изомерного состава ароматических углеводородов в извлекаемой нефти показало, что на начальных этапах эксплуатации скважин в ней преобладают более подвижные изомеры, времена удерживания которых в экспериментах с использованием ВЭЖХ были минимальны. Таким образом, наблюдается четкая корреляция в поведении компонентов нефтяной системы в лабораторных исследованиях методом нормально-фазовой ВЭЖХ и в пластовых условиях при эксплуатации нефтяного месторождения.

Если рассматривать фильтрацию нефтяного флюида в эксплуатируемом нефтяном пласте как вариант фронтальной жидкостной хроматографии на породах пласта, можно прогнозировать изменение состава и свойств извлекаемой нефти в процессе эксплуатации добывающих скважин и оптимизировать режимы нефтеизвлечения.

Работа выполнена на приборах фирмы Shimadzu – жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (в качестве подвижной фазы использовали *n*-гексан; детекторы: рефрактометрический и УФ абсорбционный) и хроматомасс-спектрометре GC/MS/MS-TQ8040.

Экстракционно-хроматографическое определение суммарного содержания ароматических углеводородов

Усова С.В., Исаев К.А.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск
usova@mail.ru*

Техногенное загрязнение водоемов нефтепродуктами (многокомпонентными смесями углеводородов) требует систематического контроля состава природных и сточных вод. Основной контролируемый показатель – суммарное содержание углеводородов (УВ). Однако опасными токсикантами являются лишь некоторые УВ, преимущественно моноциклические ароматические соединения, содержащие от 6 до 9 атомов углерода. Эти соединения (арены) растворяются в воде значительно лучше, чем остальные УВ, и характеризуются очень низкими ПДК. Такие ПДК могут быть превышены даже в тех случаях, когда общее содержание всех УВ в исследуемой воде невелико. Очевидно, кроме общего содержания всех УВ, в природных и сточных водах необходимо определять содержания отдельных, наиболее токсичных аренов и/или суммарное содержание всех аренов (C_{Ar}). Величину C_{Ar} можно определить, используя ИК- или УФ-спектрометрию, но соответствующие методики малочувствительны. Гораздо более чувствителен метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с пламенно-ионизационным детектором. Этим методом в водах определяют индивидуальные арены, а также общее содержание УВ.

Нами разработана методика хроматографического определения суммарного содержания аренов в очищенных сточных водах. Она включает экстракцию органических веществ н-гексаном; сорбционную очистку экстракта от неуглеводородных компонентов; хроматографическое разделение оставшихся в экстракте индивидуальных углеводородов на капиллярной колонке; измерение и суммирование площадей пиков аренов, начиная с бензола; расчет суммарного содержания C_{Ar} по градуировочному графику, построенному по стандартным смесям разных аренов. Анализ модельных смесей и экстрактов из сточных вод выполняли на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры. Хроматограммы обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения «Chromos».

Правильность оценки суммарного содержания C_{Ar} в пересчете на стандартную смесь определяется близостью ее состава к углеводородным смесям, содержащимся в анализируемых водах. Результаты проведенных исследований показали, что содержание УВ в очищенном экстракте должно быть не менее 0,1 мг/л, что следует учитывать при уточнении методики экстракционного извлечения УВ.

По разработанной методике было проанализировано 6 проб сточной воды. Правильность результатов анализа сточных вод по новым методикам была также подтверждена способом «введено-найдено». Дополнительные исследования показали, что арены составляют более 50% нефтепродуктов, присутствующих в сточных водах омских промышленных предприятий.

Новая методика характеризуется коэффициентом вариации, не превышающим 25%. Относительная погрешность среднего результата также не превышает 12%. Пробоподготовка и анализ единичной пробы занимают не более 1,5 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Омской области (грант р_а 16-43-550479, 2017 г.).

Концентрирование легколетучих ароматических углеводов на пористых полимерных адсорбентах при их газохроматографическом контроле в сточных водах производств СМС

Филимонов В.Н.

Институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, г. Новомосковск

vladfilimonov2012@yandex.ru

Количественный контроль содержания легколетучих ароматических углеводов на уровне ПДК должен быть ориентирован на различные вариации состава природных и сточных вод. Классические химические и физико-химические методы не дают избирательного определения анализируемых компонентов при совместном присутствии. Более предпочтительны в этом отношении возможности хроматографии, применение которой без предварительного извлечения и концентрирования невозможно. Эту стадию анализа успешно решает сочетание адсорбционного концентрирования токсикантов на полимерных пористых сорбентах (ППС) и газовая экстракция (стриппинг).

На примере сточных вод производства СМС предложена методика определения толуола и о-ксилола с пределом обнаружения соответственно 0,25 и 0,025 мг/л. Методика основана на стриппинге анализируемой воды инертным газом с последующим улавливанием ароматических углеводов на твердом сорбенте. Для повышения эффективности газовой экстракции толуола и о-ксилола предусмотрено применение высаливателя, который позволяет понизить растворимость ароматических углеводов и повысить чувствительность анализа в 2–5 раз.

Концентрирование следовых количеств органических токсикантов возможно осуществить, используя: активированные угли, силикагели, полимерные сорбенты. Для определения ароматических углеводов целесообразно применить неполярные ППС (например, полисорб-1), обладающие меньшим адсорбционным потенциалом по сравнению с активными углями. Показан выбор оптимальных условий адсорбционного концентрирования.

Термодесорбция токсикантов в аналитическую колонку газового хроматографа достигалась прогревом трубки-концентратора в течение 2 мин при 200°C. Условия хроматографирования: стеклянная колонка (200×0,4) см в виде спирали, заполненная Chezasorb AW-HMDS (0,25–0,36)мм с Apiezon L (15% от массы носителя); температура термостата колонок 100°C; расход газа-носителя(аргон) – 30, воздуха – 300, водорода – 30 мл/мин; шкала электрометра пламенно-ионизационного детектора для толуола – $1 \cdot 10^{-8}$ А. для о-ксилола – $5 \cdot 10^{-9}$ А. Определения проведены методом градуировочных зависимостей.

Методика позволяет определять толуол и о-ксилол в интервале концентраций, соответственно, 0,25–5,00 мг/л и 0,025–0,50 мг/л с относительной погрешностью результатов измерений для нижнего и верхнего пределов – 2,5 и 0,4%% (для толуола) и 19,8 и 12,0%% (для о-ксилола). Методика прошла апробацию на промышленных предприятиях.

Новые подходы в пробоподготовке и химическом анализе для выявления перспективных маркеров в пластовых водах для идентификации месторождений углеводородов

Шнигун О.А., Пирогов А.В., Попик М.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

Pirogov@analyt.chem.msu.ru

Совершенствование аналитических методов ведется постоянно, систематически и разнопланово. Нами изучаются возможности применения микроэмульсий в химическом анализе. Они обладают высокой солюбилизующей способностью и могут одновременно растворять гидрофильные и гидрофобные соединения. При разрушении микроэмульсий образуются две фазы – органическая, т.н. “масло”, и водная. Гидрофобные соединения будут находиться в масляной фазе после расслоения микроэмульсий и концентрироваться за счет уменьшения общего объема растворителя. Впервые предложено использование микроэмульсий типа “масло в воде” в качестве экстрагентов ПАУ из различных типов почв с последующим расслоением микроэмульсий и концентрированием ПАУ в органической фазе. Такой подход позволяет существенно сократить время пробоподготовки, снизить пределы обнаружения и уменьшить погрешность определения на стадии пробоподготовки. Специфические свойства микроэмульсий как nano-организованных сред позволяют использовать их в флуориметрии для разработки методов определения следовых концентраций органических соединений. Основным фактором, влияющим на интенсивность флуоресценции соединений, является заряд поверхностно-активного вещества, природа масла. При помещении пирена в среду мицелл ПАВ наблюдалось снижение пределов обнаружения в 3–16 раз. Однако организованные среды могут не только увеличивать интенсивность флуоресценции веществ, но и тушить ее. Например, в мицеллах ЦТАБ и ДДСН тушит пирен одинаково – на 96%, а бензофлуорантен – на 2 и 70% соответственно.

Предполагается, что маркерами разломов в дне шельфов, которым поступают и накапливаются углеводороды, газ (формирование месторождений), могут служить не только органические соединения, но и неорганические – анионы (хлорид, бромид, иодид, нитрат и др.). При определении микроколичеств бромидов, нитратов, иодидов, фторидов методом ионной хроматографии на фоне тысячекратных избытков хлорида и сульфата должны быть применены специальные сорбенты. Нами предложены два новых подхода для получения ковалентно-привитых анионообменников на основе полистирол-дивинилбензола для ионной хроматографии. Оба подхода направлены на создание так называемой пелликулярной структуры, в которой полимерная матрица покрыта тонким гидрофильным функциональным ионообменным слоем, экранирующим ее гидрофобную поверхность и затрудняющим диффузию аналитов в поры полимерных частиц. Данный прием позволяет добиться высокой эффективности получаемых анионообменников. В докладе представлены примеры определения анионов в образцах поровой воды, отобранных с лицензионных участков Арктического шельфа. На основании полученных данных и сопоставления их с геологическими картами данных регионов, картин эхолокации по сканированию дна выявлены корреляции «показатель-перспективность района»).

Работа выполнена при финансированной поддержке гранта РФФИ 16-13-10079.

IX. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В ГИБРИДНЫХ МЕТОДАХ

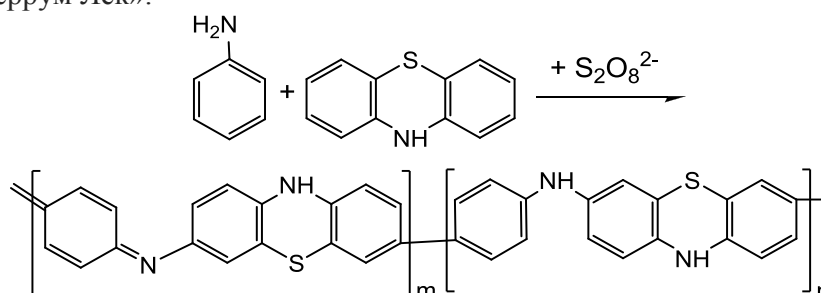
Потенциометрические сенсоры на основе полимерных редокс-активных полимеров: определение антиоксидантов и регистрация взаимодействий ДНК

*Белякова С.В., Авдошин К.В., Горбачук В.В., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Кафедра аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета,
Казань, belyakova_05@inbox.ru*

Твердоконтактные потенциометрические сенсоры находят растущее внимание в электроанализе благодаря простоте конструкции, многообразию форм и размеров сенсора и низкой стоимости изготовления и использования. Для их конструирования необходимы материалы, обладающие смешанной электронно-ионной проводимостью, которые обеспечивают обратимость электрохимического потенциала. С этой целью обычно применяют оксиды переменновалентных металлов или редокс-активные полимеры, такие как полианилин и полипиррол. Твердоконтактные сенсоры находят широкое применение в определении металлов и анионов неорганических кислот, однако перечень аналитов остается существенно уже по сравнению с традиционными ионоселективными электродами с внутренним раствором сравнения.

Нами разработаны твердоконтактные сенсоры на основе гибридных полимерных материалов анилин – фенотиазин и анилин – ДНК, которые получали путем химической или электрохимической полимеризации. Разработанные сенсоры прошли апробацию в определении антиоксидантов, ДНК и низкомолекулярных препаратов, специфически связывающихся с ДНК.

Сополимер анилина и фенотиазина получали путем химического окисления смеси мономеров по схеме в стехиометрическом отношении 1:1. Полученную суспензию наносили на печатный углеродный электрод и высушивали. Потенциометрический сенсор показал отклик на аскорбиновую кислоту и гидрохинон, зависящий от количества полимера, pH и природы антиоксиданта. Электрод был апробирован на примере определения солей железа (III) и установления содержания железа в лекарственном препарате «Феррум Лек».



Включение ДНК в полимерную пленку проводили, внося биополимер в раствор анилина в щавелевой кислоте и далее проводя циклирование потенциала сенсора в указанном растворе. Включение ДНК улучшало обратимость потенциала полианилина и его отклик на изменение pH раствора. Установлена возможность определения микромолярных концентраций фенотиозинов (метиленовый синий и метиленовый зеленый), а также определять повреждение ДНК активными формами кислорода и под действием высоких температур. Разработанные сенсоры могут найти применение в предварительном контроле антиоксидантов в продуктах питания и выявлении ДНК-повреждающих факторов.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 17-73-20024).

Возможности концентрирования и определения зеараленона амперометрическими иммуносенсорами

Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Хайбуллина А.И
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
rvarlamo@mail.ru

Микотоксин зеараленон (синтезируется грибами из рода *Fusarium* (*F. graminearum*, *F. tricinctum*)) обладающий мутагенными (в том числе канцерогенными) свойствами чаще всего заражает зерновые культуры. Потребление продуктов питания и кормов, загрязненных зеараленоном, приводит к острым и хроническим отравлениям, раковым заболеваниям. Поэтому представляет интерес разработка способов определения микроколичеств зеараленона с целью контроля качества пищевых продуктов. Один из путей решения этой проблемы – создание биосенсорных устройств, основанных на принципах сочетания биохимических, электрохимических и иммунологических реакций.

Для определения зеараленона разработан иммуноферментный сенсор, который представляет собой графитовый печатный электрод, на поверхности которого проводили соиммобилизацию пероксидазы хрена и иммунореагента (Ат против зеараленона).

Из литературных данных известно, что субстрат пероксидазы хрена – фенол подвергается электрохимическому окислению, а под действием пероксидазы хрена и в присутствии пероксида водорода фенол подвергается биокаталитическому гидролизу (гидроксилазная активность). В подобранных условия функционирования разработанного иммуносенсора (фосфатный буферный раствор, pH = 7.5, концентрация субстрата – фенола 1×10^{-3} М и концентрация пероксида водорода 1×10^{-5} М) наблюдается пик при потенциале +0.75 В, отвечающий образованию, в качестве продукта ферментативной реакции, хинона (оксидазная активность). Ток при этом потенциале был выбран в качестве аналитического сигнала.

Установлено, что при соиммобилизации Ат с пероксидазой хрена в присутствии зеараленона наблюдается уменьшение аналитического сигнала в области концентраций 1×10^{-6} – 1×10^{-10} М.

Наибольшего эффекта, и, следовательно, возможности проводить регистрацию аналитического сигнала с меньшей погрешностью, удалось достичь при использовании Ат в разведении 1:50, именно данная концентрация Ат была выбрана для проведения последующих иммуноопределений.

Были предприняты попытки изменить поверхность печатных графитовых электродов путем использования различных графитовых наноматериалов и наночастиц металлов.

Применение одного из используемых модификаторов поверхности электродов нанокompозита фулерен / наночастицы золота позволило расширить диапазон определяемых концентраций по сравнению с немодифицированными аналогами до 1×10^{-11} М, снизить нижнюю границу определяемых содержаний до уровня 3×10^{-11} М, улучшить коэффициент корреляции.

Оценен процент перекрестных реакций, который составил для патулина 25%, для дезоксинилваленола менее 13%.

Разработаны методики определения зеараленона с помощью иммуносенсора на основе пероксидазы хрена в пищевых продуктах (кукурузной, ячневой крупах, кукурузных хлебцах), позволяющие определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с S_T не более 0.057.

Выбор коллектора для осаждения селена и теллура при определении методом ИСП-АЭС в медных, цинковых, свинцовых концентратах

Верхорубова А.В.¹, Майорова А.В.², Окунева О.Г.¹

¹ОАО «Уралмеханобр» 620144 г. Екатеринбург, Хохрякова, 87,

²Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

При определении содержания селена и теллура в медных, медно-цинковых, медно-свинцовых концентратах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой наблюдаются матричные неспектральные помехи, что приводит к уменьшению точности их анализа. В результате исследований нами установлено, что значительные влияния оказывают: медь, железо, цинк, алюминий, свинец, находящиеся в анализируемом материале в больших количествах.

Для отделения селена и теллура от мешающих матричных элементов имеются различные способы: комплексообразование, экстракция, дистилляция, ионообменная хроматография, осаждение, соосаждение и т.д. [1]. Мы предположили, что метод соосаждения на гидроксидах металлов (железа, алюминия, бериллия, бария) может быть применен для одновременного концентрирования селена, теллура и отделения их от матричных элементов. В некоторых случаях в процессе пробоподготовки необходимо применение дополнительных процедур: комплексообразования или окисления-восстановления. Следует отметить, что все этапы пробоподготовки к анализу трудоемки и требуют определённого опыта и навыка сотрудника.

Целью нашей работы стал поиск условий, при которых минимизируются спектральные помехи от матрицы на аналитические линии селена и теллура. Были исследованы процессы связывания аналитов в прочные комплексные соединения, а также использовано осаждение и отделение макрокомпонентов в виде кристаллических осадков не захватывающих селен и теллур.

Библиографические ссылки

1. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. – М.: Наука, 1971. – 251 с.

Концентрирование Au и Pd на вольфрамовом зонде при анализе геологических объектов методом атомной абсорбции с двухстадийной зондовой атомизацией

Волженин А.В.¹, Петрова Н.И.¹, Медведев Н.С.¹, Сапрыкин А.И.^{1,2}

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

²ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск
volzhenin@niic.nsc.ru

Определение содержания благородных металлов (БМ) в различных объектах остается актуальной задачей. Необходимый уровень определения (10^{-6} мас.%), является достижимым для атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА), однако наличие мешающих матричных компонентов и неоднородность геологических объектов ограничивают возможности метода. Для количественного ААС-ЭТА определения БМ в породах и рудах необходимо полное разложение проб, отделение матричных компонентов и концентрирование, что занимает много времени и увеличивает риск внесения загрязнений.

Ранее было показано^{1,2}, что можно исключить или значительно снизить матричные помехи в ААС-ЭТА при определении золота и палладия в горных породах и рудах благодаря применению специальной приставки АТЗОНД-1 для двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) и способа пробоподготовки, состоящего из кратковременного разложения царской водкой с последующим разбавлением водой и анализом полученной суспензии. В настоящей работе нами изучена возможность многократного концентрирования Au и Pd на зонде с последующим определением методом ААС-ЭТА с ДЗА. Показано, что повторение стадий улавливания аналитов на вольфрамовый зонд приводит к росту аналитического сигнала, частично компенсируя неполное улавливание (в ходе единичного улавливания на зонд улавливается до 35% золота и до 20% палладия, находящихся в аликвоте). Установлено оптимальное число циклов улавливания для получения максимального сигнала при введении геологических объектов в электротермический атомизатор, оптимизирована температурно-временная программа. Правильность методик подтверждена анализом ГСО горных пород и руд: РМО-5, СЗХ-3, СОП-2-90. Содержание аналитов определяли с использованием метода добавок. Благодаря многократному улавливанию (концентрированию) пределы обнаружения БМ в горных породах, рудах и отходах электротехнической промышленности были снижены в 5–6 раз по сравнению с пределами обнаружения, полученными ранее для способа ДЗА-ЭТА-ААС, и составили 0.0025 и 0.007 г/т для Au и Pd соответственно. Полученные в данной работе результаты позволяют расширить диапазон определения золота и палладия в различных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № П.2П/V.45-2 Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.

Библиографические ссылки

1. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 414.
2. А.В. Волженин, Н.И. Петрова, Н.С. Медведев, Д.С. Ирисов, А.И. Сапрыкин // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 129–136.

Модификация углеродсодержащих электродов йодатными солями арилдиазония методом вольтамперометрии

Гусар А.С., Дорожко Е.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034, г. Томск, пр. Ленина 30, anngsa@mail.ru*

С 2000 годов началось активное изучение процесса модификации нано- и макроповерхности солей арилдиазония. Столь высокий интерес к данным процессам связан с тем, что в результате образуются материалы с заданными свойствами, которые используются в разных сферах деятельности (медицине, аналитической химии, полимерной химии, биохимии и т.д.). На сегодняшний день существует два принципиальных подхода к созданию на нано- или макроповерхности органического слоя: адсорбционный метод с образованием непрочных физических связей и метод создания новых ковалентных прочных связей между поверхностью и органической молекулой, который дает возможность контролировать процесс модификации и большую селективность дальнейших поверхностных превращений функциональных групп. Углеродные материалы имеют значительно более сложную поверхность, чем металлы, не только потому, что микроструктура зависит от типа углерода, но также и потому, что углерод образует более широкое разнообразие поверхностных связей и функциональных групп. Поскольку электрохимия основывается на межфазном явлении, природа поверхности углеродного электрода имеет очевидное значение.

В работе в качестве рабочих электродов использовались углеродсодержащий, стеклографитовый и углеситаловый электроды, которые выдерживались в растворах йодатных солей арилдиазония ($[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$, $[\text{CNC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$). В качестве вспомогательного электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Рабочими концентрациями исходных диазониевых солей для приготовления модифицированного электрода являются 60,30,20,10 мг/дм³. Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации использовалась эквимоллярная смесь гексацианоферратных солей $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ 0,25 М (фон 0,5 М КСl). Время выдерживание при модификации углеродсодержащих электродов составляет 2,5,10,30,60,300 секунд.

Проводя данные исследования (рисунок), наблюдалось, что токи окисления и восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ максимальны для $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ модификатора стеклографитового электрода при времени выдерживания индикаторного электрода в растворе йодатной соли арилдиазония с фенильным заместителем в течение 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л (ΔI 230%).

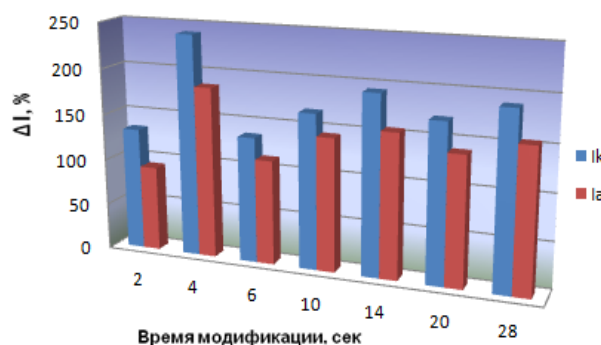


Рисунок – Модификация стеклографитового электрода $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ концентрация 10 мг/л

Использование электрофоретического профиля черного чая для его дискриминации по географическому происхождению

*Гущаева К. С., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
Краснодар, ул. Ставропольская 149
tsyprko@inbox.ru*

Чай – это продукт, полученный путем переработки молодых верхушечных побегов вечнозеленого растения *Camellia sinensis*. Наряду с алкалоидами, которые придают напитку стимулирующее свойство, в чае содержатся большое количество полифенолов. Эта группа составляет наиболее ценную часть напитка и представлена в основном катехинами – флавонол-3-олами – и их галловыми эфирами. Было показано, что профили полифенолов и ксантинов в чае варьируются в зависимости от вида чайного растения и его географического происхождения [1, 2]. Целью настоящего исследования была оценка возможности применения электрофоретического профиля полифенолов для дискриминации черного чая по географическому происхождению.

Для оценки содержания кофеина, катехина, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина и галловой кислоты в водных экстрактах черного чая использовали метод мицеллярной электрокинетической хроматографии. Подобраны оптимальные условия проведения анализа (состав ведущего электролита, мицеллообразователь, условия детектирования).

Было проанализировано 27 образцов черного байхового чая цейлонского и краснодарского происхождения, приобретенных в розничной сети. Используя полученный массив данных, выделены пики, характерные для электрофоретического профиля экстракта чая, которые идентифицируются по временам выхода. Воспроизводимость электрофоретического профиля оценивали с помощью серии из пяти образцов, приготовленных независимо друг от друга. Стандартное отклонение величины площади характеристических пиков не превышает 10%. При проведении классификации в качестве дискриминационных характеристик образцов чая выбрали отношения площадей характеристических пиков. Для нахождения зависимостей между характеристиками образцов черного чая и их происхождением к массивам данных применили дисперсионный анализ и анализ главных компонент. В результате проведенного анализа были выделены пять отношений площадей характеристических пиков оказывающих наибольшее влияние на отнесение образца к определенной группе чая. На основе выбранных переменных построена модель, в которой исследуемые образцы чая сформировали в пространстве факторных координат две неперекрывающихся области согласно их происхождению. Проверка работоспособности разработанной модели показала, что проверочные образцы цейлонского и краснодарского чая попали в соответствующие им области. Образцы китайского чая отделились от исследуемых групп, а несколько образцов индийского и ассамского чая спроецировались в область цейлонского.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-01254.

Библиографические ссылки

1. Fernandez, P.L. Study of catechin and xanthine tea profiles as geographical tracers / P.L. Fernandez [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2002. – № 50. – P. 1833–1839.
2. Pasquini, B. Chiral cyclodextrin–modified micellar electrokinetic chromatography and chemometric techniques for green tea samples origin discrimination / B. Pasquini [et al.] // Talanta – 2016. – № 150. – P. 7–13.

Не биохимией единой: концентрирование на молекулах ДНК в составе электрохимических сенсоров

Евтюгин Г.А., Порфирьева А.В., Кузин Ю.И.

Кафедра аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

ДНК-сенсоры – аналитические устройства, включающие ДНК как биохимический рецептор, предназначенный для определения присутствия комплементарных последовательностей нуклеотидов и ДНК-повреждающих факторов. При этом высокая специфичность связывания комплементарных нуклеиновых оснований и избирательность действия ряда лекарственных препаратов и активных форм кислорода определяют высокую селективность определения соответствующих соединений. Вместе с тем, возможности нуклеиновых кислот в ДНК-сенсорах далеко не исчерпываются указанными специфическими взаимодействиями. В представленном докладе приведены примеры успешного внедрения в состав электрохимических сенсоров ДНК как универсального коллектора для накопления аналитов и повышения чувствительности их определения на соответствующем трансдьюсере. Несмотря на отсутствие выраженной избирательности подобного влияния, оно позволяет значительно – до трех порядков величины концентрации аналита – снизить предел обнаружения и интервал концентраций соединений, востребованных в медицинской диагностике, фармацевтике и экологическом мониторинге. Рассмотрены три подхода к использованию неспецифического влияния ДНК для улучшения аналитических характеристик электрохимических ДНК-сенсоров:

(а) Использование ДНК как темплата в электрополимеризации феназиновых красителей и анилина с целью расширения области проявления их редокс-активности и облегчения включения в состав биосенсоров других компонентов; влияние способа внедрения ДНК и состава гибридного полимерного слоя на аналитические характеристики сенсоров.

(б) Определение низкомолекулярных органических соединений, способных к интеркалированию двунитевых молекул ДНК или накоплению на фосфатных группах остова за счет преимущественно электростатических взаимодействий; определение лекарственных препаратов и красителей в субнаномолярном интервале их концентраций; определение противораковых препаратов цитостатического действия антрациклинового ряда и фенотиазинов.

(в) Включение ДНК в состав полиэлектролитных комплексов и определение заряженных органических соединений по степени их аккумуляции в соответствии с их зарядом и способности к специфическим взаимодействиям с компонентами комплекса. Условия введения ДНК в состав полиэлектролитного комплекса и влияние биополимера на аналитические характеристики определения фармпрепаратов.

Рассмотрены особенности включения ДНК и генерирования сигнала таких сенсоров, возможности различных способов регистрации сигнала (вольтамперометрия, поверхностный плазмонный резонанс, электрохимический вариант пьезокварцевого микровзвешивания), а также подходы к решению проблемы селективности анализа в многокомпонентных средах.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01208).

Концентрирование пробы на электроде при анализе вязких органических жидкостей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии

Зверьков Н.А., Савинов С.С.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург

s.s.savinov@spbu.ru

Отличительной особенностью вязких органических жидкостей (ВОЖ) с точки зрения анализа является низкое содержание металлов на фоне высокого содержания органических компонентов. Наиболее распространенными методами для определения элементов в ВОЖ являются атомно-абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. В силу особенностей состава ВОЖ прямой анализ данными методами практически невозможен из-за механических свойств объектов (сложности с вводом пробы). Кроме того, имеет место существенное матричное влияние, оказываемое органическими компонентами. Необходимая пробоподготовка, как правило, требует применения большого количества токсичных органических растворителей и/или концентрированных кислот, нагревания и/или микроволнового излучения. Этот процесс длителен и трудоемок, а также является источником ошибок.

Возможности дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с графитовыми электродами позволяют упростить и ускорить процесс пробоподготовки. В докладе рассматривается возможность проведения кислотной минерализации на торце вспомогательного электрода с нагревом под инфракрасной лампой. Малый объем наносимой пробы и кислот для минерализации обеспечивает высокую экологическую и экономическую выгоду. Показана возможность концентрирования определяемых элементов посредством кратного последовательного нанесения пробы и реагентов на торец электрода, благодаря чему удается снизить пределы обнаружения. Достоверность результатов предлагаемого подхода подтверждается сравнением с результатами анализа референтным методом с предварительной традиционной пробоподготовкой.

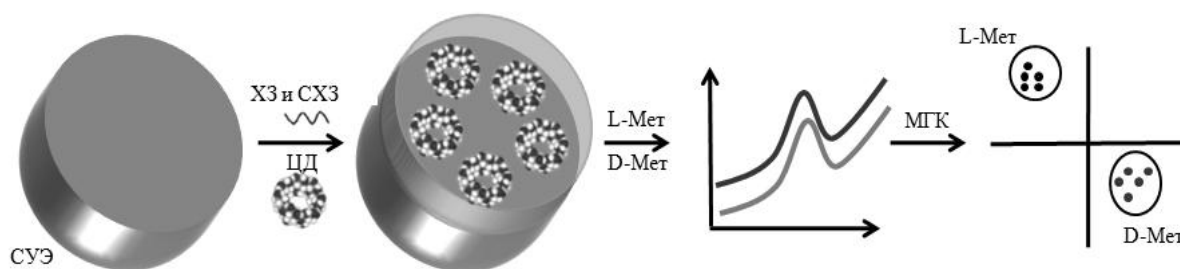
В ходе выполнения исследования использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия и Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.

Концентрирование и вольтамперометрическое распознавание энантиомеров метионина на модифицированном полиэлектролитным комплексом хитозана стеклогуглеродном электроде

Кабирова Л.Р., Зильберг Р.А., Дубровский Д.И., Майстренко В.Н.,
Баширский государственный университет, г. Уфа
du315@mail.ru

Как известно в лекарственных средствах обычно только один из энантиомеров является биологически активным, поэтому интерес к энантиомерно чистым препаратам постоянно растет. Для разделения и распознавания энантиомеров существует ряд методов, таких как ВЭЖХ, капиллярный электрофорез и т.д. Однако применение этих методов требует дорогостоящего оборудования, длительной и трудоемкой пробоподготовки, значительного времени анализа. Альтернативой являются вольтамперометрические сенсоры, которые позволяют достаточно просто и с невысокой стоимостью распознать энантиомеры лекарственных соединений.

Метионин – незаменимая аминокислота, которая является компонентом белков и предшественником ряда биологически активных соединений, участвующих в биохимических процессах. В работе изучена возможность селективного концентрирования и распознавания энантиомеров метионина (Met) на модифицированном стеклогуглеродном электроде (СУЭ). В качестве модификатора использовали полиэлектролитный комплекс хитозана и его сукцинамида с α -, β - и γ -циклодесктринами (ХЗ-СХЗ-ЦД). Такие модификаторы стабильны в водных растворах и их свойства не изменяются в течение длительного времени. В условиях циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии показано, что для L-энантиомера метионина пики на вольтамперограммах выше, чем для D-метионина, что свидетельствует о селективном концентрировании L-метионина на электроде. На рисунке представлена схема модифицирования СУЭ и выполнения анализа.



Изучены условия нанесения композитов на поверхность электрода, аналитические характеристики модифицированных полиэлектролитными комплексами хитозана СУЭ, регистрации вольтамперограмм. Циклические и дифференциально-импульсные вольтамперограммы, полученные на СУЭ, модифицированных полиэлектролитными комплексами ХЗ-СХЗ-ЦД в водных растворах L- и D- метионина были обработаны с применением хемометрического метода главных компонент. Показано, что с использованием мультисенсорной системы на основе трех электродов, существенно возрастает процент правильно распознанных энантиомеров. Предложенный метод успешно апробирован на реальных образцах фармацевтических препаратов и пищевых добавок, содержащих метионин, и человеческой мочи.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 16-13-10257).

Способы повышения контрастности при рентгеноспектральном измерении эффективного атомного номера среды в процессе разделения и концентрирования природных и промышленных материалов

Калинин Б.Д.

Санкт-Петербург, kalinin_boris@mail.ru

С увеличением эффективного атомного номера материала ($Z_{\text{эфф}}$) интенсивность рассеянного излучения, пропорциональная отношению массового коэффициента рассеяния к массовому коэффициенту ослабления, уменьшается, что и используется в известных способах для идентификации, сепарации и обогащения материалов.

Типичными примерами таких задач служит, например, анализ и контроль состава руд и хвостов обогащения цветных металлов на ленте транспортера или в вагонетках, содержание в которых Cu или Ni составляет десятые доли процента, а содержание мешающего элемента (Fe) доходит до десятков процентов. Другим характерным примером может быть сортировка лома и изделий из углеродистых и низколегированных сталей, отличающихся по содержанию никеля (< 0.3 и $0.5-1.5\%$). Еще одним примером использования предложенного способа и устройства может служить обнаружение примесей с более высоким Z в высокочистых элементах и их соединениях.

К недостаткам этих способов относятся малая чувствительность к изменению эффективного атомного номера объекта $Z_{\text{эфф}}$, необходимость определения величины контролируемого куска материала, и, иногда, необходимость дополнительного измерения рентгеновской флуоресценции ряда мешающих элементов, что ведет к усложнению сепаратора и его электронной схемы. Трудности рентгенофлуоресцентного аналитического контроля подобных объектов с помощью анализаторов на основе полупроводниковых детекторов (ППД) высокого разрешения заключаются в перегрузке счетного тракта системы детектирования флуоресцентным излучением мешающего элемента.

Проведено исследование соотношений интенсивностей флуоресцентного, релеевского (когерентного) и комптоновского (некогерентного) рассеянных излучений в зависимости от конструктивных элементов рентгеновских трубок, энергодисперсионного спектрометра, рентгеновского сепаратора и пропорционального, сцинтилляционного и полупроводниковых детекторов. Полученные результаты позволили предложить конструкции приборов и схемы проведения эксперимента, повышающие чувствительность при измерении эффективного атомного номера анализируемого (облучаемого) материала. Такие приборы используются для анализа объектов и потоков материалов, состоящих из малых содержаний ценного элемента или вредной примеси и высоких содержаний мешающего элемента, для сортировки металлического лома, для обнаружения примесей с более высоким атомным номером в обочистых материалах, для сепарации алмазосодержащей породы.

Массово-параллельная компьютерная обработка данных в квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой как способ повышения информативности и производительности метода

Колотов В.П., Зыбинский А.М., Жилкина А.В., Боженко Е.И.

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

Фундаментальные результаты в современной геохимии часто основаны на результатах анализа вещества, выполненного с предельно высокими характеристиками (низкий предел обнаружения, высокая точность, высокое локальное разрешение, и т.д.). При этом часто необходимо выполнить анализ большого числа проб для обеспечения статистической значимости получаемых заключений исследования. Это подразумевает необходимость оценки неопределенности измерений даже единичной пробы. При использовании метода квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (КМС-ИСП) процедура валового анализа делится на два основных этапа: минерализация пробы и измерение концентрации изотопов. Неопределенность результатов на этапе разложения пробы является случайной величиной и снизить ее можно только за счет использования хорошо отработанной процедуры разложения. Неопределенность результата, связанная с измерением пробы вполне может быть оценена с использованием статистических методов оценки и накопления погрешности на всех этапах процедуры измерения.

Источники неопределенности результатов анализа при проведении измерений методом КМС-ИСП известны. Это; погрешности градуировки; погрешность измерения малых величин сигнала вблизи нижнего предела обнаружения; дрейф чувствительности спектрометра во времени, погрешности, связанные с разного типа интерференциями и др. Неопределенности этих операций измерения, могут быть статистически оценены и суммированы. Эта задача решена в программе iPlasmaProQuad. Для полного контроля над обработкой данных, масс-спектрометр используется только как детектор масс-спектра, а все последующие этапы обработки, от градуировки до расчета концентрации элементов, включая введение различных коррекций проводятся этой программой.

При проведении масс-спектрометрического анализа серии проб прибор генерирует большие массивы однотипных данных при измерении образцов различного вида (анализируемые образцы, градуировочные растворы, стандартные образцы и др.). Эти массивы далее подвергаются однотипной обработке в рамках соответствующих групп данных (анализируемых образцов, химических элементов и др.). Хранилище данных на основе реляционной базы данных (MS Access/SQL server) представляет собой уже готовое решение для массово-параллельной обработки массивов однородных данных (MPP, Massively Parallel Processing). Оценка полиатомных интерференций проводится отдельным вычислительным блоком.

В качестве примера, можно отметить, что градуировка проводится как в виде линейной регрессии МНК, соответствуя общепринятой математической модели, которая базируется на предположении гомоскедастичности наблюдаемых значений площадей пиков, так и используя пропорциональность отклика квадрату измеряемой величины. Градуировка может быть рассчитана по выбору по одному/нескольким блокам измерений или по интерполяционной модели.

Особенностью программного обеспечения является то, что вся выходная информация также хранится в реляционной БД, что обеспечивает целостность данных, автоматическую запись истории проведения различных корректирующих действий для повышения правильности результатов анализа, учет накопления погрешности на различных этапах обработки данных, включая итоговую оценку неопределенности единичного результата измерения и др. Параметры, управляющие обработкой также находятся в базе данных и могут быть легко переустановлены пользователем при необходимости изменения алгоритма обработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-03-01079.

Использование отдельного испарения аналитов и основы для прямого анализа кадмия методом ЭТИ-ИСП-АЭС

Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения

Российской академии наук, г. Новосибирск

medvedev@niic.nsc.ru

Кадмий высокой чистоты это прекурсор ряда функциональных материалов: CdTe, CdS, CdSe, CdZnTe, используемых при производстве детекторов ионизирующих излучений, фотодиодов, фоторезисторов, солнечных батарей и т.д. Функциональные свойства этих материалов существенно зависят от их основного и примесного состава. Именно поэтому актуальна разработка высокоинформативных многоэлементных методик анализа кадмия высокой чистоты с низкими пределами обнаружения (ПО) определяемых элементов.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) это распространенный метод количественного химического анализа объектов различной природы. Обычно при ИСП-АЭС анализе образцы переводят в раствор, разбавляют и вводят в источник возбуждения через пневматический распылитель. Наряду с такими достоинствами, как простота использования и высокая стабильность аналитического сигнала применение пневматического распыления имеет ряд ограничений: низкая транспортная эффективность, сложности полного растворения проб, снижение аналитического сигнала и возрастание сигнала фона из-за разбавления пробы, возможность внесения неконтролируемых загрязнений.

Электротермическое испарение (ЭТИ) является альтернативным способом ввода проб в ИСП. Важные достоинства ЭТИ это высокая эффективность и возможность прямого анализа твердых проб. Обычно при ЭТИ-ИСП-АЭС анализе пробы испаряют с поверхности графитовой кюветы. Температурная программа включает стадию сушки, пиролиза и испарения аналитов. Стадия пиролиза позволяет реализовать отдельное испарение основы и аналитов. В этом случае основа пробы не поступает в ИСП при регистрации сигнала аналитов, что обеспечивает снижение матричных влияний и улучшение метрологических характеристик метода. Целью настоящей работы была разработка способа прямого ЭТИ-ИСП-АЭС анализа кадмия высокой чистоты.

Выбрана температурная программа, обеспечивающая отдельное испарение основы пробы (кадмия) и аналитов. Показано, что более 97% кадмия испаряется при температуре менее 900°C. Выполнено сравнение температур испарения кадмия при ЭТИ-ИСП-АЭС анализе твердых проб и растворов. Изучена зависимость требуемой продолжительности стадии пиролиза от массы анализируемого образца. Для испарения аналитов использовали температуру 2400°C. Установлены аналиты, количественно поступающие в ИСП. Показано, что ПО аналитов при ЭТИ-ИСП-АЭС анализе кадмия составляют от $2 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ % мас, при этом ПО Al, Au, Bi, Co, Cr, Mn, Ni и Sn ниже ПО метода ИСП-АЭС в 3–20 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № II.2П/У.45-2.

Концентрирование и АЭС-ИСП определение драгоценных металлов с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами

*Парфёнова В.В.**, Буйко О.В., Елсуфьев Е.В., Лосев В.Н.
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского федерального университета

*ОАО "Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова", Красноярск,
parfvv@yandex.ru

Определение низких содержаний драгоценных металлов атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом (АЭС-ИСП) в матрицах сложного состава может быть затруднительно, из-за мешающего влиянием макрокомпонентов. Одним из вариантов решения этой задачи, является использование комбинированных методик, включающих стадии предварительного сорбционного концентрирования, десорбции и последующего АЭС-ИСП определения драгоценных металлов. Такой подход позволяет снизить относительные пределы обнаружения и перевести микрокомпоненты в простую матрицу известного состава.

Драгоценные металлы характеризуются высокими сродством к серосодержащим органическим реагентам, поэтому кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, эффективно извлекают ионы данных металлов из разбавленных растворов кислот. В данной работе для концентрирования драгоценных металлов использован силикагель Silica gel 60, химически модифицированный N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными (ТДТС), дитиокарбаматными (ДТКС), меркаптофенилпропилмочевинными (МФС), аминобензотиазолпропильными (АБТС) группами.

Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, количественно извлекают ионы Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(II,IV) из 1-4 М HCl при комнатной температуре со временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 15 мин. Хлорокомплексы кинетически инертных металлов Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) количественно извлекаются из 1–4 М HCl при 95°C в течение 30–40 мин. В этих условия отсутствует заметная сорбция ионов цветных и тяжелых металлов, которые извлекаются при pH > 4, что позволяет проводить эффективное отделение от них драгоценных металлов. Сорбционная емкость сорбентов, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,02–0,16 ммоль/г и зависит от природы иона металла и природы функциональной группы.

С использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами, разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения драгоценных металлов, включающие их сорбционное концентрирование, десорбцию 10%-ным раствором тиомочевины и определение в десорбирующем растворе. Методики опробованы при определении драгоценных металлов в геологических объектах, техногенных водах, шлаках, электронном ломе. Правильность разработанных методик подтверждена анализом государственных образцов состава.

Исследование матричных влияний при ИСП-МС-анализе природных объектов с фотохимической генерацией паров

Романовский К.А., Сирота К.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

romanum@chem.kubsu.ru

Фотохимическая генерация паров активно разрабатывается в последние 15 лет как альтернатива традиционным техникам «холодного пара» и генерации гидридов. На сегодняшний день данный подход используется для получения летучих соединений более чем 20 элементов, а для детектирования применяют все главные методы атомной спектроскопии. Ведутся работы по созданию новых высокоэффективных фотохимических реакторов, расширяется круг объектов анализа, исследуются многоэлементные возможности подхода.

Ранее авторами данного исследования был предложен новый фотохимический реактор с непосредственным контактом пробы и излучателя, который был применен для одновременного многоэлементного ИСП-МС определения мышьяка, селена, сурьмы, теллура, ртути и висмута в природных водах. Однако, сильные матричные эффекты, обнаруженные в ряде случаев, потребовали дополнительного исследования.

Из литературных данных известно о подавлении аналитических сигналов элементов при анализе реальных образцов. Однако в качестве аналитов в большинстве работ выступают только наиболее изученные селен и ртуть, а круг исследуемых интерферентов не достаточно широк.

В настоящей работе для исследования выбраны некоторые основные компоненты природной воды, таких как катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} и анионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Г. Альбумин и пальмитиновую кислоту вводили для имитации влияния белковых и жировых компонентов тканей животных. Эти компоненты присутствуют в анализируемом растворе при применении известного из литературы подхода с растворением тканей рыбы в муравьиной кислоте. Скрининг факторов влияния проводили по методу Плакетта-Бермана. Уровни варьирования факторов задавали исходя из ожидаемого уровня содержаний интерферентов в природной воде, а также в подготовленных образцах мышц рыбы.

Факторы, значимость которых оказалась выше критического значения t-критерия, исследовали дополнительно в широком диапазоне концентраций. Установлено существенное влияние нитрата на сигналы всех определяемых элементов. Для ртути оно обнаруживается уже на уровне содержания интерферента 0,1 мкг/л. Для остальных элементов устойчивость к нитрату оказалась несколько выше. Критические концентрации составили 1 мкг/л для селена, висмута и сурьмы, 100 мкг/л для мышьяка и 1000 мкг/л для теллура. К наиболее общим интерферентам также были отнесены пальмитиновая кислота, сульфат-анион и катионы магния. Критические уровни содержания для них находились в диапазоне 1–100 мкг/л. В целом, на основании исследования можно сказать, что минеральные кислоты, обладающие окислительными свойствами, должны быть исключены из пробоподготовки, или удалены в ходе неё.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект № 4.2612.2017 ПЧ) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Парофазное отделение основы пробы в микроволновой печи – как эффективный способ концентрирования аналитов

Цыганкова А.Р.^{1,2}, Гусельникова Т.Я.¹, Сапрыкин А.И.^{1,2}

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3, 630090

²ФГБУВО Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090
alphiya@niic.nsc.ru

Разработка комбинированных методик, сочетающих предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить их метрологические характеристики. Реакционная отгонка основы пробы – один из наиболее эффективных способов концентрирования примесей, поскольку не требует большого количества реактивов, реализуется в замкнутых системах, позволяет получать высокие коэффициенты концентрирования. Микроволновые системы предназначены прежде всего для химического разложения/вскрытия проб при повышенных температурах и давлении, кроме того могут быть использованы для реакционной отгонки основы пробы. Преимуществом этих систем является возможность контроля температуры и давления в автоклаве. Модернизация автоклава микроволновой системы MARS-5, - 6 введением специального вкладыша позволяет реализовать парофазное отделение основы пробы без контакта материала пробы с раствором кислот. В результате появляется возможность использования реактивов марки ос.ч, что упрощает процедуру пробоподготовки, т.к. исключает процедура предварительной очистки реактивов.

В данной работе на примере высокочистых оксидов германия, молибдена и вольфрама показаны преимущества парофазного отделения основы пробы в микроволновой печи. Суть методик состоит в следующем, в автоклавы системы MARS закрытого типа HP-500 или XP-1500 plus (объём ~100 мл) вводили 10–20 мл растворов кислот, на специальном вкладыше [1] загружали не менее 1–3 г пробы, температура парофазной отгонки составляет от 180 до 210°C, давление от 15 до 20 атм. Выбранные условия обеспечивают отделение основы на 99% и более.

Опытным путём установлено, что при парофазной отгонке проб оксида германия в виде его тетрахлорида раствором HCl ос.ч 20-4 в концентрате сохраняются 37 элементов-примесей: Ag, Al, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Nb, Pb, Sb, Sn, Ta, Zn, Zr, PЗЭ. При отгонке основы пробы оксида молибдена и оксида вольфрама в виде гексафторидов раствором HF ос.ч 27-5 в концентрате сохраняются 30 элементов-примесей: Ag, Al, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hf, K, Li, Mn, Na, Nb, Rb, Sr, Ta, V, Zn, Zr, PЗЭ.

Пределы обнаружения для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока составляют от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас.; для метода атомно-эмиссионной спектроскопии и индуктивно связанной плазме – от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас. Погрешность определения аналитов не превышает 15–25%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН №11.2П/В45-2.

Библиографические ссылки

1. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // ЖАХ, 2015. Т.70. №1. С.26–29.

Использование двойного планарного электрода с наночастицами палладия для селективного проточно-инжекционного амперометрического определения дофамина и адреналина в крови

*Шайдарова Л.Г., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
leksina_yulia@mail.ru*

Дофамин (ДА) и адреналин (АД) являются нейромедиаторами и играют важную роль в здоровье человека. Оценка содержания этих катехоламинов в плазме крови необходима для диагностики при неврологических, психиатрических и сердечно-сосудистых заболеваниях. Кроме того, ДА и АД могут быть использованы при гипертонии, бронхиальной астме, кардиохирургии, инфаркте миокарда и органическом заболевании сердца в качестве общих медикаментов неотложной медицинской помощи. Поэтому разработка способов одновременного определения ДА и АД является актуальной задачей.

В настоящей работе изучена каталитическая активность наночастиц палладия, электроосажденных на планарных электродах с одним или двумя рабочими электродами (двойном планарном электроде), при электроокислении ДА и АД, а также оценена возможность использования каталитического отклика этого модифицированного электрода для амперометрического определения катехоламинов в присутствии электрофильных компонентов крови, таких как аскорбиновая (АК) и мочевиная кислоты (МК) в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА).

Наночастицы палладия, электроосажденные на поверхности планарного углеродного электрода, проявляет каталитическую активность при электроокислении ДА и АД. Каталитический эффект проявляется в многократном увеличении тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшении перенапряжения окисления органических соединений.

Разработаны способы проточно-инжекционного амперометрического определения ДА и АД 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 наблюдается в интервалах от 5×10^{-11} до 5×10^{-3} М для ДА и от 1×10^{-9} до 1×10^{-3} М для АД.

Показана возможность одновременного амперометрического определения ДА и АД в присутствии АК и МК на двойном планарном электроде, модифицированном наночастицами палладия, в условиях ПИА. При этом на графике зависимости тока от приложенного потенциала регистрируются три отдельных пика, соответствующие окислению АК, ДА и АД. Разности потенциалов этих пиков составляют 200 мВ. МК не окисляется в кислой среде в рассматриваемой области потенциалов и поэтому не мешает определению ДА и АД. Использование модифицированного двойного планарного электрода позволяет проводить высокочувствительный, селективный и экспрессный двухкомпонентный анализ с высокой производительностью (до 360 определений/ч). Для исключения мешающего влияния других электрохимически активных компонентов крови в состав проточно-инжекционной системы включали колонку с силикагелем С18. Разработанный проточно-инжекционный амперометрический способ на двойном планарном электроде использован для определения ДА и АД в крови.

Селективное вольтамперометрическое определение парацетамола, дофамина и аскорбиновой кислоты на электроде с биметаллической системой палладий-иридий

*Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Рогожин И.Е., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
Anna.Gedmina@mail.ru*

Парацетамол (ПЦ) является наиболее широко используемым анальгетиком и антипиретиком, он проявляет защитную функцию от окислительного стресса, вызванного воздействием высоких концентраций дофамина (ДА). В связи с этим, одновременное селективное обнаружение ДА и ПЦ является важным в диагностических исследованиях. Для определения ПЦ и ДА в биологических жидкостях и лекарственных средствах используются различные методы, в том числе электрохимические. В настоящей работе изучена электрокаталитическая активность иммобилизованного осадка бинарной системы палладий-иридий (Pd-Ir) на поверхности электрода из стеклоглерода (СУ), при электроокислении ПЦ, ДА и аскорбиновой кислоты (АК), как присутствующего в реальных объектах электроактивного соединения.

Парацетамол окисляется на СУ в кислой среде необратимо в области потенциалов +0.9 В. Установлено, что окисление этого соединения на электроде с бинарной системой Pd-Ir, иммобилизованной на СУ (Pd-Ir-SU), происходит по медиаторному механизму в области потенциалов окисления палладия. Каталитический эффект при окислении ПЦ выражается в многократном увеличении каталитического тока ($I_{\text{кат}}$) окисления субстрата по отношению к току окисления модификатора ($I_{\text{мод}}$) – $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ равно 22.1, а также в уменьшении перенапряжения окисления ПЦ на 200 мВ по сравнению с немодифицированным СУ. Значение электрокаталитического эффекта, регистрируемого на этом модифицированном электроде больше, чем на СУ с осадками индивидуальных металлов, входящими в состав биметаллита. Определены условия иммобилизации бинарной системы Pd-Ir на СУ при которых регистрируются наилучшие каталитические характеристики. Композит палладий-иридий проявляет электрокаталитическую активность и при электроокислении ДА и АК. Причем, окисления АК, ДА и ПЦ происходит при разных потенциалах, что является необходимым условием проведения многокомпонентного электроанализа. Разница потенциалов окисления АК и ДА составляет 160 мВ, а ДА и ПЦ – 170 мВ. Для исключения влияния больших концентраций АК на вольтамперные характеристики окисления ДА и ПЦ электрод Pd-Ir-SU, покрывали катионообменной пленкой нафтионат (НФ). При этом в матрице НФ происходит концентрирование ДА и ПЦ, что приводит к увеличению токов их окисления.

На основании полученных экспериментальных данных разработан способ селективного вольтамперометрического определения ПЦ, ДА и АК при совместном присутствии на электроде, модифицированном бинарной системой палладий-иридий. Нижняя граница определяемых содержаний ДА, АК и ПЦ составляет 1×10^{-6} М на Pd-Ir-SU. На электроде Pd-Ir-SU, покрытом НФ-пленкой, нижняя граница определяемых содержаний ДА и ПЦ достигает 5×10^{-8} М и 1×10^{-7} М соответственно. Правильность методики оценена методом введено-найденно. Относительное стандартное отклонение не превышает 5%.

Совместное вольтамперометрическое определение лактулозы и маннита на электроде с бинарной системой кобальт–никель

Шайдарова Л.Г., Абзалова И.А., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань5
ilvina1603@mail.ru

Лактулоза и маннит являются важными характеристиками состояния здоровья человека. Их определение имеет важное значение при диагностике воспалительных заболеваний кишечника, а именно болезни Крона и язвенного колита. Определение соотношения лактулозы и маннитола в моче является диагностическим критерием «двойного сахарного теста». Поэтому создание неферментативных сенсоров с чувствительным и селективным откликом на лактулозу и маннит представляет несомненный интерес.

В настоящей работе изучена возможность селективного вольтамперометрического определения лактулозы и маннита с помощью стеклоуглеродного электрода (СУ), модифицированного бинарной системой кобальт–никель.

Лактулоза и маннит на электроде из СУ окисляются необратимо при E 1.20 В. Бинарная система Co-Ni, электроосажденная на поверхности СУ, проявляет каталитическую активность при электроокислении лактулозы и маннита. Это ведет к уменьшению перенапряжения окисления углеводов и увеличению тока их окисления при потенциалах окисления модификатора. Отрицательный наклон зависимости тока пика от скорости изменения потенциала указывает на кинетический характер окисления субстратов. Определены условия электроосаждения бинарной системы на поверхность СУ. При последовательном потенциостатическом электроосаждении оксоформ кобальта, а затем оксоформ никеля наблюдается наибольший каталитический эффект. Кроме того, разность пиков окисления лактулозы и маннита на этом модифицированном электроде составляет 200 мВ, что позволяет проводить селективное вольтамперометрическое определение лактулозы и маннита при совместном присутствии.

На основании полученных результатов разработан вольтамперометрический способ селективного определения лактулозы и маннита по электрокаталитическому отклику СУ, модифицированного бинарной системой Co-Ni. Линейная зависимость величины электрокаталитического отклика этого модифицированного электрода от концентрации лактулозы и маннита наблюдается в интервале от 5×10^{-6} до 5×10^{-2} М. Правильность методики оценена методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5% во всем диапазоне исследуемых концентраций. Предлагаемый способ использован для определения лактулозы и маннита в лекарственных средствах и биологических жидкостях.

Последовательно-инжекционное амперометрическое определение кофеина и аскорбиновой кислоты на электроде, модифицированном оксидами рутения и нафионовой пленкой

*Шайдарова Л.Г., Ильина М.А., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
marina_ilina16@mail.ru*

В состав энергетических напитков, получивших на сегодняшний день широкое распространение, помимо консервантов и красителей входит кофеин, который может оказывать негативное влияние на здоровье человека. Поэтому содержание кофеина в энергетических напитках необходимо контролировать.

Известны различные хроматографические способы определения кофеина, включающие сложную пробоподготовку, что приводит к высокой стоимости и длительности анализа. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) является альтернативным экспрессным методом с рядом преимуществ. Благородные металлы и их соединения широко используются в качестве модификаторов рабочих электродов, поскольку являются универсальными катализаторами многих электрохимических реакций. Использование композитных электродов на основе полимерных пленок и металлов часто приводит к улучшению чувствительности и селективности определения органических соединений.

Электроокисление кофеина и аскорбиновой кислоты на немодифицированном электроде протекает при близких потенциалах, что делает невозможным вольтамперометрическое определение кофеина в энергетических напитках. В связи с этим изучена возможность чувствительного и селективного вольтамперометрического определения этих соединений на электроде, модифицированном оксидами рутения, покрытом катионообменной пленкой нафиона.

Оксиды рутения, иммобилизованные на поверхности углеродного электрода, проявляют каталитическую активность при окислении аскорбиновой кислоты и кофеина. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстратов на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Окисление кофеина и аскорбиновой кислоты происходит при разных потенциалах. Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 600 мВ. Поэтому с помощью этого ХМЭ возможно совместное определение аскорбиновой кислоты и кофеина по токам пиков, регистрируемых на одной вольтамперограмме. Каталитический отклик полученного ХМЭ обладает высокой воспроизводимостью.

Предложен способ одновременного определения кофеина и аскорбиновой кислоты методом амперометрии на двойном планарном электроде, модифицированном оксидами рутения, в условиях последовательно-инжекционного анализа. Использование двойного планарного электрода позволяет определять одновременно аскорбиновую кислоту и кофеин при различных потенциалах. Для увеличения диапазона определяемых концентраций использовали предварительное концентрирование кофеина на электроде с оксидами рутения, покрытом катионообменной пленкой нафиона. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций от 1×10^{-6} до 5×10^{-3} М для аскорбиновой кислоты и от 1×10^{-7} до 5×10^{-3} М для кофеина. Разработанный способ амперометрического детектирования органических соединений на модифицированном электроде использовали при анализе энергетических напитков.

Х. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

Оптимизация условий определения общей серы в глинистом сырье методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

*Базык А.Д., Васильева Л.В., Васильев А.М.
ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, ул. Ставропольская 149
strong.bazyk@mail.ru*

В последнее время все чаще возникают проблемы, связанные с образованием солевых налётов на фасадах зданий. Анализ литературных и экспериментальных данных показывает, что основным компонентом «высолов» являются сульфаты, а одним из источников этих солей – используемое при производстве кирпича глинистое сырье.

Нами были исследованы солевые налеты, образованные на кирпичной кладке облицовочного кирпича производства ОАО «Славянский кирпич», а также глинистое сырье, используемое для его изготовления.

Изучение фазового состава солевых налетов, образованных на кирпичной кладке, выполнено методом рентгенофазового анализа на приборе фирмы «Shimadzu» XRD-7000. Установлено, что для Краснодарского края характерны солевые налеты, представленные сульфатом натрия (Na_2SO_4).

Были проведены исследования по определению серы в диапазоне (0,01–1)% в глинистом сырье гравиметрическим и рентгенофлуоресцентным методами анализа. Определение серы в глинистом сырье гравиметрическим методом показало низкую воспроизводимость. Относительная погрешность определения превышала 30%. Анализ полученного при гравиметрическом определении серы прокаленного осадка сернокислого бария показал наличие большого количества примесей, таких как Fe, Ca, V и Al.

Определение серы методом рентгенофлуоресцентного анализа в глинистом сырье проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS («Shimadzu»). Был оптимизирован процесс подготовки проб и измерений с помощью программного обеспечения DXP-700E, версия 1.0 компании «Shimadzu». Расчеты, проведенные для 10 образцов глинистого сырья, включая ГСО, показали значение F-критерия, равное 3,28 при табличном значении $F(0,01, 10, 60) = 4,08$. Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость аналитического сигнала и пробоподготовки, не превышало 0,06. Относительная погрешность результатов, полученных с использованием разных способов расчета: внешнего стандарта, калибровочного графика и стандартных добавок не превышала 20%.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа является точным, воспроизводимым, более экологичным, не требует использования реагентов и позволяет определять содержания S в глинистом сырье за относительно короткий период времени.

Малоотходные и ресурсосберегающие методики определения элементов-токсикантов в объектах окружающей среды

Бурылин М.Ю., Галай Е.Ф.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
galaie@mail.ru*

На сегодняшний день с утверждением о том, что экологическая обстановка в мире, нашей стране, нашем регионе вызывает беспокойство, может согласиться любой человек. При этом незаконные сбросы отходов, бытовые стоки, аварии на производствах часто вызывают загрязнение объектов окружающей среды. Один из важнейших факторов загрязнения – это загрязнение элементами-токсикантами.

В современной аналитической химии важнейшую роль в их определении играют методы атомной спектроскопии, которые используются в любой современной лаборатории экологического контроля.

В электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии широко применяют технологию анализа твердых проб: «solid sample» – специальная приставка к электротермическому атомизатору и «slurry sample» – дозирование пробы в виде суспензий. Это существенно сокращает пробоподготовку образца, снижает риск загрязнения и потери определяемого компонента, исключает использование кислот для растворения образца, уменьшая тем самым нежелательное накопление агрессивных отходов. Методики электротермического атомно-абсорбционного анализа суспензий экспрессны и экологичны.

Разработаны методики определения элементов-токсикантов (As, Pb, Cd) в объектах окружающей среды (донные отложения, почва, растительные материалы) методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с дозированием суспензий анализируемых проб в графитовую печь электротермического атомизатора. В ходе проведенных исследований обоснована эффективность действия химических модификаторов на основе металлических форм железа и кобальта в смеси с активным углеродом. При этом использованы методы квантовой химии и термодинамического моделирования. Разработана схема синтеза, которая позволила получить смешанные химические модификаторы, формирующие металлическую фазу активного компонента практически сразу после стадии высушивания анализируемой суспензии в графитовой печи атомизатора. Методом термического анализа и ЭТААС исследованы их свойства и эффективность действия при определении As, Se, Sb, Te, Cd и Pb.

Методики апробированы с использованием государственных стандартных образцов состава материалов. Рабочие концентрационные диапазоны составили (нг/мл): 3,0–20,0 для Pb, 0,05–2,0 для Cd и 10,0–100,0 для As. Относительная погрешность не превышает 10%, значение относительного стандартного отклонения не более 0,14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 16-03-00146).

Оптимизация условий и разработка схемы электротермического атомно-абсорбционного определения Cu, Hg и Pd в природных и питьевых водах после концентрирования модифицированными силикагелями и дозирования их в виде суспензий

Бурылин М.Ю., Анашкин Р.А., Галай Е.Ф., Кокарев Р.К., Ткачева Е.Н.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар,
galaie@mail.ru

Исследована возможность электротермического атомно-абсорбционного определения Cu, Hg и Pd в природных и питьевых водах после концентрирования модифицированными силикагелями и дозирования их в виде суспензий. Предварительное сорбционное концентрирование осуществляли модифицированными силикагелями с ковалентно иммобилированными тиосемирабазидными и азогидразонными группами [1, 2].

Определены параметры программы электротермической атомизации элементов, которые позволяют достичь устранения влияния матрицы силикагеля. Для Hg установлено, что ее термическая стабилизация сохраняется только на стадии высушивания пробы при 125°C. Таким образом была исключена стадия пиролиза, а атомизацию элемента проводили при 500°C, так как при более высоких температурах возрастает неселективный сигнал. Для Cu и Pd установлены максимально допустимые температуры стадии пиролиза: 800 и 1300°C соответственно. Температуры атомизации целесообразно использовать не выше 2100°C, так как при более высоких ее значениях аналитические сигналы элементов искажаются за счет резкого возрастания фона. Значения характеристических масс и относительного стандартного отклонения параллельных измерений для Hg составили 88 и 0,02 пг, для Cu – 7,2 и 0,04 пг, для Pd – 30 и 0,02 пг. Максимально допустимые концентрации суспензий силикагеля не должны превышать 30 мг/см³ при определении Hg и Cu и 20 мг/см³ для Pd.

Обоснована возможность использования градуировочной зависимости, построенной по стандартным растворам определяемого элемента при определении Pd и Cu в сорбенте на основе модифицированного силикагеля. При определении Hg необходимо использовать градуировочную зависимость, построенную по навескам сорбента, содержащего определяемый элемент. Диапазон линейных градуировочных зависимостей (мкг/дм³): 2–120 для Cu, 20–120 для Hg, 10–220 для Pd.

Апробация предложенной схемы проведена определением Pd и Hg в водопроводной и морской воде, Cu – в талой воде марки «Пилигрим» и в минеральной воде марки «Боржоми» по методу «введено-найдено». Найденные содержания элементов достаточно хорошо совпали с введенными количествами. Относительная погрешность во всех случаях не превысила 15%. Пределы обнаружения (3σ) при определении Pd, Hg и Cu с предварительным концентрированием модифицированным силикагелем и последующим ЭТААС определением в суспензии сорбента составили (нг/дм³) 5, 18 и 1,5 соответственно. Фактор концентрирования составил 615.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 16-03-00146).

Библиографические ссылки

1. Konshina D.N. и др. // Separation Science and Technology, 2016. V.51. №7. P. 1103.
2. Konshina, D.N. и др. // Analytical Letters, 2014. V.47. №16. P. 2665.

Сорбционно-масс-спектрометрическое определение лантаноидов в лигнитах с использованием кремнеземов, послойно модифицированных производными хромотроповой кислоты

*Буйко О.В., Кузьмин Н.С., Метелица С.И., Лосев В.Н.
Сибирский федеральный университет, Красноярск
bujko_olga@mail.ru*

Лигниты и зола после их переработки, рассматривающиеся как потенциальный источник получения лантаноидов, представляют собой достаточно сложные объекты анализа, содержащие большие концентрации щелочных, щелочноземельных, цветных и ряд других ионов металлов, приводящие к изменению параметров плазмы и интерференциям при прямом масс-спектрометрическом с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) определении лантаноидов. Для отделения лантаноидов от матричных компонентов наиболее перспективным является предварительное сорбционное концентрирование. Сорбенты на основе кремнеземов характеризуются механической прочностью и устойчивостью в разбавленных растворах кислот и щелочей. Послойное нековалентное модифицирование – достаточно простой способ получения сорбентов. В настоящей работе использованы сорбенты на основе кремнеземов последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и производными хромотроповой кислоты (арсеназо I и арсеназо III), образующие устойчивые комплексы с редкоземельными элементами (РЗЭ).

Кремнеземы, послойно модифицированные арсеназо I и арсеназо III, извлекают РЗЭ из растворов в диапазоне pH 5,0–8,0 и 2,5–8,0 соответственно. Арсеназо I и арсеназо III образуют комплексы с ионами лантаноидов при аналогичных значениях pH в растворе, что подтверждает сохранение их комплексообразующих свойств на поверхности модифицированных кремнеземов. Время установления сорбционного равновесия при извлечении лантаноидов послойно модифицированными кремнеземами не зависит от природы иона металла и реагента и не превышает 10 мин. Сорбционная емкость кремнезема, модифицированного арсеназо I, по отношению к La^{+3} и Sm^{+3} , определенная из горизонтального участка изотермы, составляет 15 мкмоль/г, а кремнезема, модифицированного арсеназо III, – 8 мкмоль/г.

Для концентрирования лантаноидов из растворов после вскрытия лигнитов и золы после их сжигания использовали динамический режим концентрирования. Оптимальная скорость пропускания растворов, содержащих РЗЭ, через колонку, заполненную послойно модифицированными кремнеземами, составляет 2 мл/мин. Количественная десорбция ионов лантаноидов достигается при использовании 1–2 М растворов неорганических кислот (HCl или HNO_3) и скорости пропускания раствора 1 мл/мин. Лантаноиды определяли в десорбированных растворах методом МС-ИСП. Правильность полученных результатов подтверждена независимым атомно-эмиссионным с ИСП методом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00105.

Разделение аналитических сигналов аргинина и лизина методом ПЛС при их рН-титриметрическом определении в смешанных растворах

*Варыгина О.В., Монахова Ю.Б., Чернова Р.К.,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии.
varigini@mail.ru*

Хеометрические методы широко используются в аналитической практике для разделения аналитических сигналов различной природы. Многомерный подход позволяет существенно расширить возможности количественного анализа смесей различных соединений в случае сильного перекрывания аналитических сигналов или невозможности непосредственного их наблюдения. Раздельное определение лизина и аргинина в их смешанных растворах представляет затруднение.

В настоящей работе показана возможность экспрессного избирательного рН потенциометрического определения лизина и аргинина в их смешанных растворах с применением хеометрической обработки титриметрических данных методом ПЛС. Потенциометрическое титрование аргинина и лизина в водных средах основано на эквивалентном выделении гидроксил - ионов вследствие гидролиза обеих аминокислот. Близкое значение рН 0,01М водных растворов аргинина (11,08) и лизина (10,30) приводит к тому, что на кривой титрования таких смесей отсутствуют выраженные скачки для каждой из указанных аминокислот. Учитывая это, для разделения сигналов аргинина и лизина на кривых рН-потенциометрического титрования смешанных растворов, нами применен хеометрический метод в варианте ПЛС. Исследованы 24 бинарные смеси лизин-аргинин при введении 0.0005–12 мл 1М растворов HCl с шагом 0.05 мл. Матрица титриметрических данных для хеометрического анализа имела размерность 24×2682. Второй блок данных представлял собой молярные концентрации аргинина и лизина размером 2×24 соответственно. Кривые ПЛС были построены для каждой из аминокислот в отдельности. Также строился график «введено-найдено» при определении аргинина и лизина с использованием полной перекрестной проверки. Точность градуировки охарактеризована величиной RMSEC (среднеквадратичная ошибка градуировки) и коэффициентом корреляции R^2 . Для аргинина были получены значения $RMSEC = 4 \times 10^{-4} M$, $R^2 = 0,98$. Аналогичные результаты были получены и для лизина ($R^2 = 0,98$, $RMSEC 4 \times 10^{-4} M$). Для полной проверки построенных ПЛС моделей был выбран метод тест-валидации. Все образцы были разделены десять раз случайным образом на обучающий (19 образцов) и проверочный (5 образцов) наборы данных. Обучающие наборы образцов использовали для построения ПЛС моделей, с помощью которых проводили анализ «новых» смесей. Полная перекрестная проверка применялась для уменьшенных обучающих наборов с целью проверки оптимального числа значимых латентных переменных. При этом число латентных переменных (ПЛС факторов) в уменьшенных наборах данных совпадало с их числом для полных моделей, что свидетельствует об их репрезентативности. Оптимальное число ПЛС факторов соответствовало семи для рабочих и обучающих наборов данных для обоих аналитов. По результатам количественного определения аргинина и лизина в бинарных смесях из одного проверочного набора средние квадратичные ошибки предсказания (RMSEP) составили $9,1 \times 10^{-4} M$ и $9,8 \times 10^{-4} M$ для аргинина и лизина соответственно. Таким образом показано, что метод ПЛС может быть применен для раздельного определения лизина и аргинина на основании моделирования кривых титрования их смесей.

Сорбционное концентрирование некоторых лекарственных веществ разными фракций глауконита

*Варыгина О.В., Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К.,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии,
varigini@mail.ru*

Одним из эффективных природных сорбентов является глауконит, относящийся к магнезиально-железистым гидрослюдам общей формулы $K(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)^{2-3} [Si_3(Si, Al)O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$. Глауконит известен как сорбент на ряд тяжелых металлов и мало исследован как сорбент на биологически-активные вещества, в частности – лекарственные средства.

В настоящей работе исследован глауконит Белоозерского месторождения Саратовской области и его сорбционная способность к ряду лекарственных препаратов. Изучена морфология минерала, его макро- (масс. %: Al_2O_3 – 15,1; SiO_2 – 46,4; Fe_2O_3 – 19,5; K_2O – 14,2; CaO – 4,6), микроэлементный (масс. % 10^{-3} : Mn – 5,63; Co – 4,26; Cu – 2,10; Zn – 4,60 и др.) и фазовый состав, проведен термогравиметрический анализ глауконита. Установлены адсорбционные характеристики сорбента: удельная поверхность – 19,7 м²/г, общий объем пор – 0,013 см³/г, средний диаметр микропор – 3,2 нм. Распределение пор по диаметрам (метод БЭТ) составило соответственно 2,0–10 нм (52%), 10–20 нм (34%), более 20 нм (14%). Дана интерпретация изотермам. В статических условиях на разных фракциях глауконита исследована сорбция лекарственных веществ (цефазолина, тетрациклина, доксициклина, дротаверина, анаприлина, амброксола, α -аминокислот) с учетом состояния сорбатов в растворах (интервал pH 2–6). На примере цефазолина показано значение степени дисперсности фракций на процент сорбции: 44,32% (гранулированный глауконит); 57,69% (глауконит – руда); 79,32% (обогащенный глауконит); 81,37% (мелкодисперсный глауконит с размером частиц 60 мкм). Установлено, что для всех исследованных лекарственных веществ наибольшей сорбционной емкостью обладает мелкодисперсная фракция. Величина сорбционной емкости для исследованных веществ составила: $2,01 \times 10^{-3}$ ммоль/г для: тетрациклина – $2,66 \times 10^{-3}$ ммоль/г; доксициклина – $1,06 \times 10^{-3}$ ммоль/г; амброксола – $1,08 \times 10^{-3}$ ммоль/г; анаприлина – $4,27 \times 10^{-3}$ ммоль/г. Основной сорбционный процесс протекает в первые 5 минут сорбции, что указывает на преобладание физической адсорбции. Построены изотермы сорбции тетрациклина на глауконите при трех температурах, которые описываются уравнением Ленгмюра, и рассчитаны основные термодинамические параметры. Термогравиметрические исследования показали, что используемые в работе фракции глауконита содержат разное количество воды в зависимости от способа подготовки, варьирующее от 2 до 6%. Широкое и подчас нецелевое применение антибиотиков приводит к загрязнению окружающей среды. Так, например, при получении целевого продукта – натриевой соли цефазолина в матричном растворе, содержащем хлорид натрия, остается большой процент цефазолина. Такие растворы требуют доочистки. На примере цефазолина на модельных растворах показано, что с помощью дисперсного глауконита (60 мкм) возможно проводить доочистку солевых растворов цефазолина до 82%. Процент сорбции цефазолина может быть доведен до 95% при увеличении массы сорбента, уменьшении размера наночастиц до 10–30 нм, увеличении времени сорбции. На примерах цефазолина и тетрациклина показана возможность применения глауконита для доочистки сточных вод фармацевтических производств с последующей термической регенерацией сорбента.

Использование газовой экстракции и индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым, для определения бромидов

Горбунова М.О.^{1,2}, Кулягинова М.С.¹, Гаршина М.С.²

¹*Ростовский государственный медицинский университет*

²*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

mg700@mail.ru

Титриметрические, спектрофотометрические и электрохимические методы, которые наиболее часто используются для определения бромидов, характеризуются низкой чувствительностью и селективностью и предусматривают предварительную пробоподготовку. Исключить мешающее влияние компонентов анализируемой пробы и повысить чувствительность определения позволяют приемы, разработанные нами для определения хлора, хлоридов, сероводорода и т.д. [1–3]. В настоящей работе рассмотрена возможность определения бромид-ионов с использованием газовой экстракции брома и реактивной индикаторной бумаги (РИБ), импрегнированной метиловым оранжевым (МО), которая ранее предложена в качестве твердофазного аналитического реагента для определения хлора и хлоридов [3].

Для проведения реакции $2\text{Br}^- + \text{Ox} = \text{Br}_2 + \text{Red}$ выбраны окислитель и его концентрация. Показана возможность использования в качестве окислителя KBrO_3 (в отсутствии хлорид-ионов) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в присутствии хлорид-ионов, чувствительность снижается в 2 раза). На модельных растворах выбраны оптимальные условия и построена шкала эталонов.

Для количественного определения бромидов по интенсивности окраски реакционной зоны РИБ использовали методы цветометрии и спектроскопии диффузного отражения (СДО). Спектры диффузного отражения реакционной зоны РИБ регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR с использованием приставки диффузного отражения DRA – 2500. Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка линейны в диапазоне 0,01–0,2 мг бромидов в пробе при использовании в качестве окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для получения цветометрических характеристик РИБ сканировали и обрабатывали, используя программное обеспечение Adobe PhotoShop. В качестве аналитического сигнала для определения бромидов цветометрическим методом выбрана координата G системы RGB, зависимость которой от концентрации бромидов адекватно описывается возрастающей экспонентой первого порядка. Рассчитаны аналитические характеристики, показана возможность использования разработанной методики в анализе реальных объектов. Предложена схема отдельного определения хлоридов и бромидов при совместном присутствии из одной пробы.

Библиографические ссылки

1. Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. V. 256. P. 699–705.

2. Горбунова М.О., Баян Е.М. Тест-метод определения сероводорода и сульфидов в водах с предварительной газовой экстракцией // *ЖАХ*. 2017. Т.72. № 12. С.1126–1133.

3. Горбунова М.О., Баян Е.М., Шевченко А.В., Кулягинова М.С. Цветометрическое определение хлоридов в воде с использованием газовой экстракции и метилового оранжевого // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. № 3. С. 274–280.

Контроль содержания поваренной соли в молочных продуктах экстракционно-цветометрическим методом

Горбунова М.О.^{1,2}, Баян Е.М.², Кулягинова М.С.¹, Гаршина М.С.²

¹Ростовский государственный медицинский университет

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

mg700@mail.ru

Содержание поваренной соли в молочных продуктах: сырах, брынзах и соленых творожных изделиях, является одним из обязательных нормируемых показателей. Для его определения используется титрование по методу Фольгарда по ГОСТ 3627-81. Метод предусматривает использование нитрата серебра и является достаточно дорогостоящим. Кроме того, определение является весьма длительным, т.к. только для устранения мешающего влияния органической матрицы в процессе анализа требуется около 1,5–2 часов. Таким образом, поиск новых экономичных и экспрессных способов контроля содержания поваренной соли в молочных продуктах является актуальной задачей.

Проводить анализ без предварительного разложения пробы и исключить дорогостоящие реактивы позволяет методика экстракционно-цветометрического определения, предложенная ранее для определения хлоридов в воде [1]. Методика основана на окислении хлоридов перманганатом калия в сернокислой среде, газовой экстракции образующегося хлора и цветометрическом определении с использованием реактивной индикаторной бумаги (РИБ) и сканер-технологий. Для технической реализации анализа используется простая и доступная установка [2, 3], РИБ готовится в лабораторных условиях импрегнацией фильтровальной бумаги кислым раствором метилового оранжевого (МО) [1].

Измельченная проба сыра или другого подсоленного молочного продукта помещается непосредственно в реакционный сосуд, и все процессы (разложение пробы и окисление хлоридов перманганатом калия, газовая экстракция хлора и его взаимодействие с красителем на поверхности РИБ) происходят одновременно. За счет этого время единичного определения сокращается в 5–6 раз и составляет 20 минут.

В результате апробации методики на сырах различных сортов и брынзах показана сходимость результатов с определением массовой доли поваренной соли по ГОСТ 3627-81. Разработанная методика не уступает по точности титриметрическому методу и является более экспрессной и экономичной: затраты на реактивы сокращаются более, чем в 100 раз, что особенно актуально при проведении массовых анализов.

Библиографические ссылки

1. Горбунова М.О., Баян Е.М., Шевченко А.В., Кулягинова М.С. Цветометрическое определение хлоридов в воде с использованием газовой экстракции и метилового оранжевого // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 274–280.

2. Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. V. 256. P. 699–705.

3. Горбунова М.О., Баян Е.М. Тест-метод определения сероводорода и сульфидов в водах с предварительной газовой экстракцией // ЖАХ. 2017. Т.72. № 12. С.1126–1133.

Анализ высокочистого оксида германия методом ДПТ-АЭС с концентрированием примесей в микроволновой печи

*Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И.
ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3
tguselnikova@niic.nsc.ru*

Разработка комбинированных методик, сочетающих предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить метрологические характеристики, устранить мешающие влияния матричных компонентов, использовать представительные навески проб и достичь пределов обнаружения (ПО) аналитов на уровне 10^{-6} – 10^{-10} % мас.

Традиционный способ отгонки основы диоксида германия [1] заключается в растворении навески пробы в предварительно очищенной соляной кислоте с последующей отгонкой в виде летучего GeCl_4 . К недостаткам указанного способа можно отнести необходимость предварительной очистки реактивов; риск загрязнения пробы при использовании открытой системы для отделения основы; длительность процедуры. Применение парафазного разложения и отгонки в стандартных автоклавах закрытого типа XP-1500 plus в микроволновой печи Mars 5 с использованием фторпластового вкладыша [2] позволит устранить или нивелировать перечисленные недостатки. Перевод германия в газовую фазу реализуется без контакта проб с раствором кислот, что позволяет использовать реактивы марки ос.ч. без дополнительной очистки.

В качестве галогенирующих агентов были использованы растворы марки ос.ч: HCl , HF . Для оксида германия наиболее перспективно использование соляной кислоты, остаточное содержание германия после цикла отгонки не превышает 2% от исходного количества (содержание германия в концентрате определяли методами ИСП-АЭС и МП-АЭС по образцам сравнения на водной основе, приготовленным из одноэлементного раствора ($C_{\text{Ge}}^0 = 1 \text{ мг/мл}$). Отгонку проводили при температуре 180°C .

Для изучения поведения аналитов во время отгонки выполнен эксперимент «введено-найдено», содержание введенных примесей на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. Концентрат после отгонки упаривали на графитовом порошке, содержащем 4% мас. NaCl . Анализ проводили на спектральной установке с ДПТ в качестве источника возбуждения, в которую входят: модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм, оснащенной 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС; генератор Везувий. Регистрацию спектров при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205–344 нм. Образцы для построения градуировочных графиков готовились на основе графитового порошка с введенными примесями из растворов многоэлементных стандартов.

В результате выполненных экспериментов было показано, что аналитическая открываемость аналитов не ниже 80% и для большинства близка к 100%. В концентрате сохраняется 45 элементов-примесей с пределами обнаружения в интервале $5 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ % мас.

Библиографические ссылки

1. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – №. 1. – С. 7–10.
2. Шаверина А.В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. канд. хим. наук. Институт неорганической химии, Новосибирск, 2016.

Селективное выделение флоротаннинов в схеме разделения и концентрирования биомассы бурых водорослей вида *Fucus vesiculosus*

Дружинина А.С., Боголицын К.Г., Овчинников Д.В., Каплицин П.А., Пиковской И.И., Ставрианиди А.Н., Шпигун О.А.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск

annadruzhinina27@yandex.ru

Бурые водоросли являются уникальным по составу сырьем для получения целого ряда биологически активных веществ, в том числе флоротаннинов – полимеров, структурным звеном которых является флороглюцин (1,3,5-триоксибензол). Полифенольная составляющая бурых водорослей представляет собой весьма разнородную группу молекул и может содержать десятки индивидуальных компонентов, различающихся структурой и степенью полимеризации. Молекулярная масса флоротаннинов может варьироваться от 126 Да до 650 кДа, хотя наибольшую долю составляют соединения с массой 10–100 кДа.

Фармакологическая значимость полифенолов связана с их структурой и, в особенности, со степенью полимеризации. Однако стоит заметить, что взаимосвязь между молекулярной массой и антиоксидантной активностью флоротаннинов бурых водорослей до сих пор является предметом изучения.

Целью работы является фракционирование полифенольной составляющей бурых водорослей вида *Fucus vesiculosus* по молекулярным массам с последующим определением компонентного состава и антиоксидантной активности полученных фракций.

Обогащенный полифенольными компонентами экстракт, выделенный в ходе комплексной переработки биомассы бурых водорослей по разработанной нами схеме, фракционировался с использованием хроматографической колонки, заполненной сорбентом Sephadex LH-20, путем последовательного использования растворителей с уменьшающейся полярностью. Для полученных фракций были определены молекулярно-массовое распределение и антиоксидантная активность, проведен хромато-масс-спектрометрический анализ.

В ходе исследований установлено, что состав полифенольных фракций формируется из олигомерных и полимерных компонентов. Методом хромато-масс-спектрометрии удалось определить содержащиеся во фракциях олигомерные фенолы в диапазоне масс 374–1118 а.е.м, путем MS²-анализа была получена картина фрагментации данных соединений.

Показана тенденция изменения антиоксидантной активности в зависимости от молекулярной массы для олигомерных компонентов, в то время как для высокомолекулярных соединений антиоксидантная активность практически не изменяется.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, уникальный идентификатор RFMEFI59417X0013.

Сравнительная оценка методик экстракционно-фотометрического и ионометрического определения хрома (VI) в воде при проведении вещественного анализа

Дубровина В.А., Симонова Т.Н., Титаренко С.Н.
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк
v.dubrovina@donnu.ru

Проведение вещественного анализа экотоксикантов, в частности хрома, в природных и промышленных объектах является актуальной задачей аналитической химии. Формы хрома(VI, III) обладают различной токсичностью, подвижностью, биологической доступностью, способны к физико-химической трансформации. В условиях природных вод хром существует преимущественно в виде хрома(VI). Для определения хрома(VI) в присутствии хрома(III) используют методы разделения в сочетании с чувствительным детектированием методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрофотометрии и др.

В соответствии с принципами «зеленой» химии для определения хрома(VI) предложена альтернативная экстракционно-фотометрическая методика с дифенилкарбазидом ДФК с применением доступных, экологически безопасных водорастворимых экстрагентов [1, 2]. Методика отличается достаточной чувствительностью, селективностью, воспроизводимостью и апробирована при анализе шахтных, сточных вод Донецкого региона.

Проведено сравнение предложенной методики экстракционно-фотометрического определения хрома(VI) с ДФК с ионометрической с использованием халькогенидного ионселективного электрода «ХС-Cr-001» (таблица).

Таблица – Характеристики методик экстракционно-фотометрического и ионометрического определения хрома(VI)

Характеристика методики	Экстракционно-фотометрическая с ДФК	Ионометрическая
Интервал определяемых концентраций, мкг/л	2,5–50	5,2–5200
Предел обнаружения, мкг/л	0,5	5,2
Сходимость, S_r	0,06	0,11
Экономичность, применение реактивов	Стандартный раствор хрома, растворы H_2SO_4 , H_3PO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, полиэтиленгликоля, ДФК	Стандартный раствор хрома, разбавленная H_2SO_4
Время анализа, мин	25	5

Экстракционно-фотометрический метод позволяет определять содержание аналита ниже ПДК, отличается лучшей сходимостью. Ионометрический метод экспрессный, более экономичный.

Библиографические ссылки

1. Simonova T.N., Dubrovina V.A., Vishnikin A.B. Speciation of chromium through aqueous two-phase extraction of complexes of Cr(III) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and Cr(VI) with 1,5-diphenylkarbazide // J. Serb. Chem. Soc. – 2016. – V. 81, № 6. – P. 645–659.
2. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Денисова Л.И. Экстракционно-фотометрическое определение хрома(VI) с дифенилкарбазидом в воде с применением двухфазных водных систем // Химия и хим. технология. – 2013. – Т.53, № 8. – С. 22–25.

Экстракционно-люминесцентный метод определения хлорофилла «а» в природных водах

Ермакова Я.С.¹, Корпакова И.Г.¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар
ynyla@mail.ru; korpakova@ice-group.ru

В настоящее время при определении концентрации хлорофилла «а» в воде наиболее широкое распространение получил спектрофотометрический метод. Методика основана на фильтровании проб воды через мембранные фильтры, что не всегда доступно в полевых условиях. При концентрации хлорофилла «а» < 0.2 мкг/л, погрешность методики составляет от 30 до 100%. Для уменьшения величины погрешности при определении хлорофилла «а» целесообразно использовать более чувствительный люминесцентный метод.

В данной работе представлены результаты экспериментов по выбору оптимальных условий экстракции хлорофилла «а» из воды.

В качестве стандарта для проведения экспериментов использовали стандартный раствор хлорофилла «а» в хлороформе, приготовленный из реактива фирмы SIGMA-ALDRICH «С5753-1 мг». В делительные воронки с 1000 см³ дистиллированной воды добавляли одинаковые концентрации стандарта хлорофилла «а» и экстрагировали тремя разными растворителями: гексаном, четыреххлористым углеродом и хлороформом. Эксперимент проводили в трех повторностях. Интенсивность люминесценции полученных экстрактов измеряли на спектрофлуориметре RF-5301 PC (фирма Shimadzu), при $\lambda_{\text{возб}} = 418$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 675$ нм. При экстракции гексаном интенсивность люминесценции экстракта составила 90 нм, четыреххлористым углеродом – 112 нм, хлороформом – 128 нм, т.е. более полное извлечение хлорофилла «а» достигается при экстракции исследуемых образцов хлороформом.

Для выбора условий экстракции использовали пробы воды с известными добавками хлорофилла «а». Эксперимент проводился в трех повторностях. Каждую пробу экстрагировали на механическом встряхивателе 4 раза по 20 минут. После первой экстракции извлечение хлорофилла «а» в среднем составило 56%, после второй – 21%, третьей – 5%, четвертой – 3% (таблица). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при трехкратной экстракции хлороформом можно извлечь до 82% хлорофилла «а», содержащегося в исследуемой пробе.

Таблица – Извлечение хлорофилла «а» хлороформом на различных этапах экстракции

Этапы экстракции	Проба 1	Проба 2	Проба 3
1	55%	53%	59%
2	20%	23%	20%
3	7%	4%	5%
4	3%	3%	2%

Одновременное электрохимическое определение кверцетина и рутина на политимолфталейн-модифицированном электроде

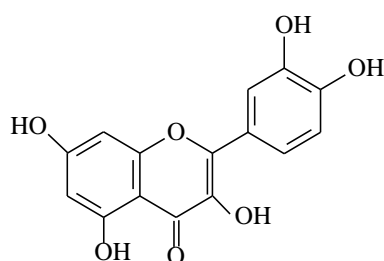
Жупанова А.С., Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)

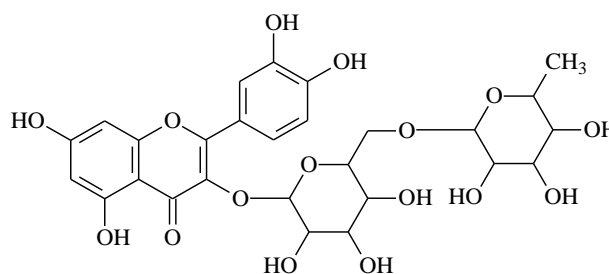
федерального университета, Казань

Zhupanova.Nastya@mail.ru

Кверцетин и его гликозиды, в том числе рутин, являются наиболее распространенными представителями природных фенольных антиоксидантов – флавоноидов. Они содержатся в растительном сырье и обладают рядом полезных для человека свойств: противоокислительными, противораковыми, антибактериальными и противовоспалительными. Кроме того, кверцетин и рутин выступают в качестве действующих веществ широкого круга лекарственных препаратов, применяемых для профилактики и лечения различных заболеваний. Поэтому оценка содержания этих флавоноидов в различных объектах и разработка новых способов их одновременного определения представляет практический интерес.



кверцетин



рутин

Для одновременного определения рутина и кверцетина разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродными нановолокнами и политимолфталейном методом послойного нанесения. Суспензию углеродных нановолокон в петролейном эфире получали ультразвуковым диспергированием. Найдены условия получения полимерной пленки политимолфталейна. Установлено, что варьирование условий электрополимеризации тимолфталейна (концентрация мономера, окно поляризации, число циклов сканирования, скорости изменения потенциала) позволяет управлять откликом рутина и кверцетина на созданном электроде. Максимальные токи и наибольшая разность потенциалов (136 мВ) окисления аналитов регистрируются на электроде, полученном электрополимеризацией 0.10 мМ тимолфталейна при 10-кратном циклировании потенциала при скорости его изменения 75 мВ/с в диапазоне от 0 до 1.7 В на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0.

Изучено электрохимическое поведение кверцетина и рутина на предложенном электроде в условиях циклической вольтамперометрии. Оценено влияние pH фонового электролита и скорости сканирования потенциала. Найдены параметры электроокисления аналитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00220-мол_а).

Антиоксиданты специй и способы их извлечения

Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Специи растительного происхождения используются в кулинарии, фитотерапии и медицине, а также в ароматерапии. Среди биологически активных веществ специй можно выделить широкий круг различных классов органических соединений, в частности, фенольные соединения, терпены, каротиноиды и т.д., многие из которых проявляют антиоксидантные свойства. Поэтому специи растительного происхождения являются одним из экзогенных источников антиоксидантов (АО) в рационе человека. Специи добавляются в пищу в различных формах: чаще всего в виде растительного материала или соответствующих экстрактов, реже в виде отдельных компонентов, выделенных из растительного сырья с помощью предварительной экстракции.

При получении экстрактов специй или извлечении отдельных соединений необходимо варьировать условия и тип экстракции. Применительно к АО эта задача решается в зависимости от классов АО, которые необходимо извлечь. Выбор подходящего способа экстракции позволяет выделить целевые АО из растительного сырья, а также провести их концентрирование, что особенно актуально для минорных компонентов. Для выделения активных компонентов чаще всего используют сухие, замороженные или лиофилизированные образцы специй. При выделении различных классов АО варьируют полярность экстрагентов. Наибольшее распространение получила жидкостная экстракция. В последнее время для повышения степени извлечения целевых компонентов и их стабилизации активно применяют ультразвуковую, микроволновую и ферментную обработку сырья. Это позволяет значительно сократить время и расход экстрагента, а также использовать достаточно мягкие условия для извлечения аналитов, следуя концепции «зеленой химии». Жидкостная экстракция под давлением повышает растворимость экстрагируемых соединений, скорость массопереноса и снижает при этом вязкость и поверхностное натяжение растворителя. Основными преимуществами этого метода являются малые объемы пробы и экстрагента, меньшее время и высокая эффективность экстракции, а также автоматизация процесса.

В последнее десятилетие для извлечения целевых аналитов все большее внимание уделяется нетоксичным растворителям, что успешно реализуется в условиях суб- и сверхкритической экстракции. В качестве экстрагентов хорошо зарекомендовали себя субкритическая вода и сверхкритический CO₂. Последний позволяет извлекать термически лабильные аналиты и легко удаляется из конечного экстракта, не загрязняя его, что исключает стадию очистки экстракта, необходимую в других способах экстракции. Переход от органических растворителей к нетоксичным водным средам в экстракции АО из специй может быть осуществлен с помощью водных мицеллярных сред на основе поверхностно-активных веществ, важным преимуществом которых является способность сольбилизовать как полярные, так и неполярные соединения, что особенно важно для обобщенной характеристики свойств полученных извлечений и их дальнейшего использования.

Таким образом, дальнейшее совершенствование способов экстракции АО из специй с применением «зеленых» экстрагентов, в том числе биоразлагаемых, в сочетании с ультразвуковой, микроволновой и другими видами обработки, остается актуальной задачей. В практическом отношении в этой области можно ожидать новых решений, которые позволят получить извлечения с высокими антиоксидантными параметрами.

Экстракционно-вольтамперометрическое определение общего содержания капсаициноидов в красном перце

Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Будников Г.К.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань
Ziyatdinovag@mail.ru*

Плоды красного перца активно используются в кулинарии, пищевой и фармацевтической промышленности. Жгучесть перцев обусловлена присутствием в них капсаициноидов – N-ванилиламидов жирных кислот. Наиболее распространенными в природе представителями капсаициноидов являются капсаицин и дигидрокапсаицин, которые составляют примерно 80-90% от общего количества присутствующих капсаициноидов. Концентрации капсаициноидов в перцах варьируются в зависимости от сорта, условий роста и стадии вегетации. Поэтому определение капсаициноидов в перце представляет практический интерес.

Капсаициноиды могут окисляться на различных электродах, что позволяет использовать эти реакции для их определения. Повышение чувствительности и селективности определения достигается с помощью химически модифицированных электродов на основе углеродных наноматериалов, наночастиц металлов и их оксидов, ионных жидкостей, а также их сочетаний. Одним из перспективных направлений в этой области является разработка новых способов электрохимического определения капсаициноидов с использованием электродов, модифицированных полимерными пленками на основе фенольных соединений.

Предложен новый подход для определения капсаициноидов (капсаицина, дигидрокапсаицина и нонивамида), основанный на их окислении на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном многостеночными углеродными нанотрубками (МУНТ) и пленкой электрополимеризованной галловой кислоты. Показано, что использование электрода с полимерным покрытием приводит к увеличению токов окисления аналитов по сравнению с СУЭ и МУНТ/СУЭ за счет концентрирования аналитов на электродной поверхности.

Для количественного определения использовали метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.010–1.0 и 1.0–50 мкМ для капсаицина, 0.025–0.75 и 0.75–75 мкМ для дигидрокапсаицина и 0.025–5.0 and 5.0–75 мкМ для нониваида с пределами обнаружения 2.9, 5.9 и 6.1 нМ соответственно. Полученные аналитические характеристики существенно превосходят описанные ранее для других химически модифицированных электродов. Показана селективность отклика разработанного электрода на капсаициноиды.

Разработанный способ успешно применен для экстракционно-вольтамперометрического определения общего содержания капсаициноидов в красном перце. Для извлечения капсаициноидов из растительного сырья использовали предварительную экстракцию этанолом. Варьирование объема экстрагента показало, что максимальное извлечение капсаициноидов достигается при соотношении сырье:экстрагент 1:20 и времени экстракции 15 мин. Результаты вольтамперометрического определения капсаициноидов в красном перце хорошо согласуются с данными стандартного УФ-спектроскопического метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00507-а).

Новые электрохимические сенсоры на основе углеродных наноматериалов и электрополимеризованных индикаторов фталеинового ряда для определения структурно родственных фенольных соединений

*Козлова Е.В., Морозова Е.В., Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, Казань
Kozlova.Ekaterina1992@mail.ru*

Селективное определение структурно родственных органических соединений при совместном присутствии является актуальной задачей функционального анализа, что обусловлено их свойствами, в частности, биологической активностью. На практике структурно близкие соединения часто применяются в качестве добавок или заменителей необходимых компонентов в пищевой и фармацевтической промышленности. В таких случаях определение соответствующих соединений играет ключевую роль в контроле качества продукции. Учитывая сложность химического состава объектов анализа и диапазоны концентраций целевых аналитов в них, методы определения должны обладать высокой чувствительностью и селективностью, а в то же время быть экономичными, доступными и простыми в исполнении. Методы электроанализа удовлетворяют этим требованиям и могут успешно применяться для решения подобного рода задач. Для этих целей чаще всего применяют химически модифицированные электроды на основе наноматериалов, различных полимеров, самоорганизующихся структур.

Созданы новые электроды-сенсоры для определения структурно родственных фенольных соединений при совместном присутствии. Найдены условия получения модифицирующих слоев на поверхности электродов (углеродных наноматериалов и электрополимеризованных пленок на основе тимолфталеина и пирокатехинового фиолетового). Оценено влияние характеристик суспензий наноматериалов (углеродных нановолокон и нанотрубок) и условий электрополимеризации на свойства модифицированных электродов. Поверхность сенсоров охарактеризована методами циклической вольтамперометрии, электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Данные электронной микроскопии показывают, что полимерные покрытия имеют пористую губчатоподобную структуру, обеспечивающую значительное увеличение эффективной площади поверхности созданных электродов.

Установлены электрохимические параметры окисления важнейших фенольных антиоксидантов на предложенных электродах и разработаны способы их определения при совместном присутствии, в частности, кверцетина и рутина на электроде, модифицированном углеродными нановолокнами и политимолфталеином, и галловой и эллаговой кислот на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками и поли(пирокатехиновым фиолетовым).

Предложенные способы, характеризующиеся простотой технологии их изготовления, доступностью, надежностью получаемых результатов и экономичностью можно рекомендовать для использования в рутинном анализе в качестве альтернативы хроматографическим методам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00220-мол_а).

Селективное вольтамперометрическое определение кверцетина в лекарственном растительном сырье

Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань

Kozlova.Ekaterina1992@mail.ru

Контроль качества лекарственного растительного сырья (ЛРС) является важной задачей фармацевтического анализа. Помимо общих показателей (влажности, содержания различных примесей, радионуклидов, тяжелых металлов, эфирных масел и т.д.) для каждого вида ЛРС существуют свои маркерные соединения, по содержанию которых также судят о качестве объекта анализа. К таким маркерным соединениям относится и кверцетин (3,3',4',5,7-пентагидроксифлавонон), который присутствует в растительных объектах в виде агликона и гликозидов. Кроме того, ЛРС, как правило, содержит и другие сходные по структуре фенольные соединения. Поэтому разработка способов селективного определения кверцетина в ЛРС представляет актуальную задачу, для решения которой можно использовать химические модифицированные электроды.

Разработан новый электрод для определения кверцетина, основанный на послыонной модификации стеклоуглеродного электрода (СУЭ) многостеночными углеродными нанотрубками и полигалловой кислотой (полиГК/МУНТ/СУЭ). Пленку полигалловой кислоты получали методом потенциодинамического электролиза 10 мкМ галловой кислоты в среде фосфатного буферного раствора pH 6.0 в течение пятнадцати циклов в диапазоне от -0.20 до 1.00 В при скорости изменения потенциала 100 мВ/с.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что кверцетин необратимо окисляется на электроде, модифицированном полигалловой кислотой, на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4 с участием двух электронов и двух протонов с образованием *o*-хинонового фрагмента в кольце В. Найдены условия количественного определения кверцетина в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Показано, что наилучшие параметры аналитического сигнала кверцетина регистрируются при амплитуде импульса 50 мВ и времени импульса 25 мс. Диапазоны определяемых содержаний кверцетина составляют 0.075–25 и 25–100 мкМ с пределом обнаружения 54 нМ. Полученные аналитические характеристики превосходят описанные для других химически модифицированных электродов. Установлена высокая селективность электрода к кверцетину, в том числе в присутствии структурно родственных фенольных соединений (рутина, галловой, феруловой, *n*-кумаровой и синаповой кислот, ванилина и сиреневого альдегида) и аскорбиновой кислоты, что является главным преимуществом предложенного сенсора по сравнению с существующими.

Предложенный подход успешно применен для определения кверцетина в водных и спиртовых извлечениях из ЛРС (листьев толокнянки (*Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng.) и цветков ноготков (*Calendula officinalis* L.)). Полученные результаты хорошо согласуются с данными спектрофотометрического метода, а значения *t*- и *F*-критериев свидетельствуют об отсутствии случайных погрешностей и равнозначности методов.

Способ характеризуется высокой чувствительностью и селективностью, доступностью и надежностью получаемых результатов. Электрод может быть изготовлен по screen-printed технологии, что позволяет рассматривать его как альтернативный в рутинном анализе для быстрого скрининга фитопрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00507-а).

Сорбция гидрохлорида цефепима на глауконите

Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Кузнецова О.Р.

ФБГОУ ВП «Воронежский государственный университет», Воронеж,

takrys@yandex.ru

Одним из современных направлений фармакологических исследований является изучение свойств природных алюмосиликатов с точки зрения их использования в качестве эффективных носителей лекарственных препаратов (в частности, антибиотиков) пролонгированного действия. Сорбенты такого типа должны иметь высокую адсорбционную способность, сохранять биологическую активность препарата при адсорбции для достижения терапевтического эффекта. Цефепим, входящий в группу антибиотиков – цефалоспоринов, обладает широким спектром действия, благоприятной фармакинетикой, а самое важное, низкой токсичностью. Данная работа посвящена исследованию закономерности сорбции гидрохлорида цефепима на глауконите.

В качестве объекта исследования выбран глинистый алюмосиликат – глауконит со слоистой структурой месторождения юго-запада Воронежской антеклизы. Его фазовый состав представлен смешаннослойными минералами ряда иллит-сметтит с соотношением слоев 20:80 и высоким содержанием железа. В межслоевом пространстве размещены молекулы воды и обменные катионы K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Исследование равновесия в системе глауконит (фракция 0,02–0,06 мм) – водный раствор гидрохлорида цефепима проводили при температуре 295 К в статических условиях методом переменных концентраций. Интервал используемых концентраций цефепима – 0,01–1,00 ммоль/дм³. рН раствора составил 3,50–4,00, при котором цефепим присутствовал в растворе преимущественно в виде катиона.

Выявлены и объяснены закономерности сорбции гидрохлорида цефепима на глауконите. Для количественного описания равновесия сорбции в интервале концентраций, отвечающих образованию монослоя антибиотика, были использованы линейаризованные уравнения моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха–Петерсона, а для описания всей изотермы применяли теорию Брунауэра-Эммета-Теллера.

Установлено, что процесс сорбции включает в себя локализацию катиона цефепима у отрицательно заряженных центров глауконита в результате ионного обмена с внекаркасными катионами и образование ассоциатов. Сорбция антибиотика по механизму ионного обмена с максимальной вероятностью описывает модель Ленгмюра. Полимолекулярный характер сорбции с ростом концентрации раствора определяет формирование ассоциатов цефепима в результате образования водородной связи между силанольными группами сорбента и уже закрепленными на нем активными центрами антибиотика. Рассчитан равновесный коэффициент распределения цефепима в структуре глауконита.

Применение аддитивных схем расчета для оценки параметров атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия

Лекомцев А.С.

Российский университет кооперации, Волгоградский кооперативный институт
Волгоград, a-lek@mail.ru

В процедурах расчета методом атом-атомных потенциалов (ААП) процессов адсорбции и сольватации требуется большое количество парных межатомных потенциалов [1]. Обычно их получают путем подгонки параметров потенциалов под экспериментальные адсорбционные данные [2], однако это крайне затратный во всех отношениях путь. В качестве более простой альтернативы можно использовать некоторую стандартную, теоретически обоснованную, схему расчета параметров таких потенциалов.

Представляя ААП в форме Бакингема-Корнера,

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$

можно оценить его коэффициенты согласно [2]: C_1 – по формуле Кирквуда-Мюллера, C_2 – по формуле Маргенау, B – через остальные коэффициенты и равновесное расстояние r_0 взаимодействующих атомов.

Необходимые для расчета коэффициентов C_1 и C_2 значения поляризуемости и диамагнитной восприимчивости отдельных атомов с учетом тонких эффектов, связанных с их окружением, могут быть получены посредством общепринятых аддитивных схем расчета Эйзенлора и Паскаля [3].

В качестве опорных экспериментальных величин использовались данные [2] по адсорбции предельных, непредельных и ароматических углеводородов на поверхности графитированной термической сажи. Такое варьирование природы углеродных атомов, входящих в состав молекул углеводородов разных классов, лишено резкого влияния вклада гетероатомов и является весьма чувствительным индикатором при оценке возможности использования различных расчетных ААП.

Проведенные расчеты показали, что вычисленные значения коэффициентов в ААП удовлетворительно согласуются с соответствующими экспериментальными величинами для взаимодействия атомов углерода базисной грани графита с атомами водорода и углерода различных классов углеводородов.

Сравнение величин экспериментальных и расчетных потенциалов межатомного взаимодействия показывает их хорошее совпадение на расстояниях, имеющих физический смысл, т.е. превышающих равновесное расстояние взаимодействия пары атомов.

Полученные результаты подтверждают возможность использования при расчетах сорбционных процессов потенциалов межатомных взаимодействий, рассчитанных на основе полученных по общепринятым аддитивным схемам значениям поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов с учетом их окружения.

Библиографические ссылки

1. Эварестов Р.А., Бандура А.В. Рос. хим. ж., 2007, 51, 5, 149.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение растворимых форм свинца (II) в биоорганических системах

Мазняк Н.В.¹, Лосев В.Н.¹, Нестеренко П.Н.²

¹*ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79.*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3.*

NMaznyak@sfu-kras.ru

Разработка методов разделения, выделения и концентрирования форм токсичных элементов, в том числе свинца, из биообъектов с последующим элементселективным детектированием является актуальной задачей. Эти объекты анализа являются сложными системами, в которых ионы металлов координированы с биоорганическими молекулами или находятся в виде растворимых соединений с неорганическими и органическими лигандами. Анионы буферных систем организма участвуют в солибилизации ксенобиотиков, определяют избирательность поглощения металлов в организме, особенности их распределения между тканями и органами и пути их выведения. Для концентрирования ионов металлов из биообъектов благодаря своей универсальности, избирательности, технологичности и способности количественно извлекать токсичные элементы целесообразно использование сорбционного метода с последующим их определением высокочувствительным методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии.

Цель работы – разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения растворимых форм свинца выделенных экстракцией из биотканей лабораторных крыс в фосфорсодержащие электролиты (ФБР) с применением сорбентов на основе кремнезема (SiO_2) и магнитного нанокompозита ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$), химически модифицированных иминодиуксусной кислотой (ИДК).

Для выделения растворимых форм свинца из биотканей предложена избирательная экстракция фосфатным буферным раствором (ФБР) при pH 7,4. Электротермическому атомно-абсорбционному определению свинца мешают трудно атомизируемые соединения фосфора, образующиеся при разложении фосфатного буфера и приводящие к возникновению эффекта перекомпенсации неселективного поглощения.

Сорбенты SiO_2 -ИДК и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -ИДК количественно извлекают свинец в диапазоне pH 3-8. Сорбционному извлечению свинца из ФБР-экстрактов при pH 3,5 не мешают Fe(II) , Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) , $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$. Мешающее влияние Fe(III) устраняли его восстановлением гидроксиламином до Fe(II) . Количественная десорбция достигается при использовании 1М HNO_3 . Отделение свинца на стадии сорбционного концентрирования от фосфатного раствора приводит к отсутствию явления перекомпенсации фонового сигнала. Показана перспективность применения проточных динамических систем с ультразвуковой гель-фильтрацией и отделении сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -ИДК от раствора при наложении внешнего магнитного поля.

Разработанная сорбционно-атомно-абсорбционная методика использована при определении содержания свинца в тканях лабораторных крыс (почка, печень, селезенка) при их экзогенной интоксикации свинцом. Правильность методики подтверждена анализом стандартных образцов состава и сравнением с результатами, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Применение хемометрики в рентгенофлуоресцентном анализе

Молчанова Е.И.¹, Коржова Е.Н.², Елишин К.А.¹

¹Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Россия
moleli59@gmail.com

²Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия, rfa@chem.isu.ru

Хемометрика – это научная дисциплина, находящаяся на стыке химии и математики, предметом которой являются математические методы изучения химических явлений. В работе [1] предложено при определении ограниченного числа аналитов пробах сложного химического состава с неизвестной матрицей объединить алгоритмы DataMining (задачи кластеризации и регрессии) для компенсации влияния компонентов вмещающей среды. Известно, что при исследовании задач, не имеющих общепризнанного алгоритма решения, эффективным является использование нейронных сетей. Нейросетевые технологии не требуют программирования, а предусматривают работу по обучению нейронной сети на специально подобранных примерах. На этапе обучения формируются основные отношения между входными параметрами, которые впоследствии будут использоваться при решении задач на сети.

На примере рентгенофлуоресцентного анализа аэрозолей [1] с помощью алгоритма ResilientPropagation обучили несколько вариантов нейросети с разной структурой (рис. 1 а, б).

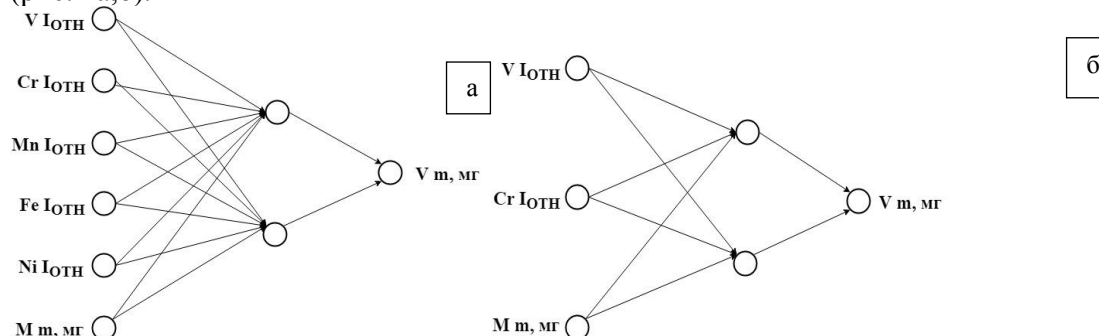


Рисунок 1 – Граф нейросети для определения ванадия

На рис. 2 а,б сопоставлено распределение среднеквадратичной погрешности для представленных структур нейросети.

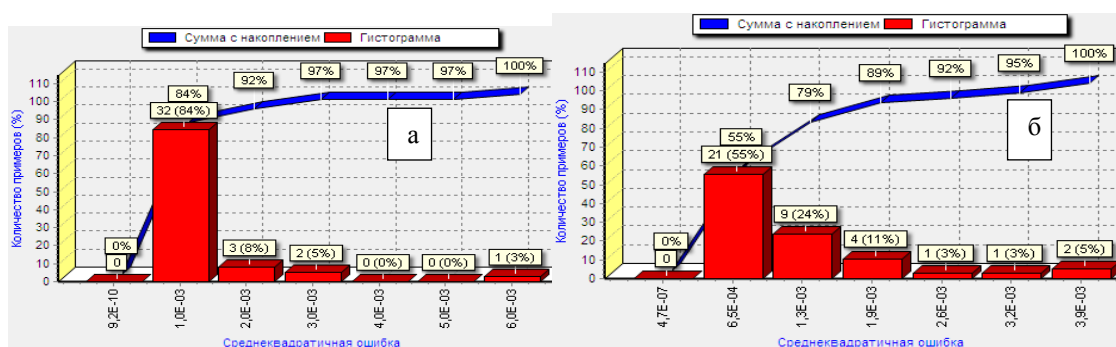


Рисунок 2 – Распределение погрешности

Величина среднеквадратичной погрешности для случая «а» обусловлена недостаточным количеством примеров в обучающем множестве. Уменьшение числа нейронов во входном слое позволяет заметно снизить погрешность прогноза «б».

Остаточная погрешность (V_0) определения V по уравнению Лукас-Туса с введением поправок на V , Cr , Mn , Fe и Ni равна 10,4%. При использовании технологий кластеризованной регрессии и нейросетей V_0 для V составил 6,9 и 7,4% соответственно.

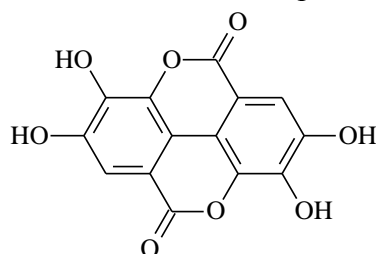
Библиографические ссылки

1. Заводская лаборатория. Диагностика материалов / 2016. Т. 82. № 10 С.22–25.

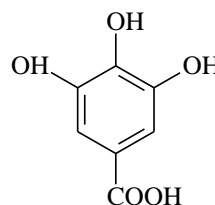
Электрод, модифицированный поли(пирокатехиновым фиолетовым), для определения галловой и эллаговой кислот при совместном присутствии

*Морозова Е.В., Козлова Е.В., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, Казань
evgeniya_morozova97@mail.ru*

Эллаговая и галловая кислоты являются важными биологически активными фенольными соединениями природного происхождения, которые обладают антиоксидантными, противомикробными, антисклеротическими и антиканцерогенными свойствами. Эллаговая кислота представляет собой димер галловой кислоты и содержится во фруктах и орехах. Эллаговая и галловая кислоты входят также в состав растительных объектов, в том числе граната, зеленого чая и многих лекарственных трав. Поэтому актуальной задачей является селективное определение этих кислот при совместном присутствии. Для этих целей хорошо зарекомендовали себя хроматографические методы и капиллярный электрофорез.



Эллаговая кислота



Галловая кислота

Поскольку галловая и эллаговая кислоты проявляют электрохимическую активность, то для их индивидуального определения применяют электрохимические методы. Предложен новый подход для одновременного определения эллаговой и галловой кислот, основанный на их окислении на электроде, модифицированном функционализированными одностеночными углеродными нанотрубками и пленкой электрополимеризованного пирокатехинового фиолетового, известного как индикатора.

Оценено влияние концентрации нанотрубок на вольтамперометрический отклик галловой и эллаговой кислот. Показано, что максимальные токи наблюдаются при концентрации 1 мг/мл. Варьирование условий полимеризации пирокатехинового фиолетового (природы фонового электролита, концентрации мономера, диапазона поляризации, числа циклов и скорости сканирования потенциала) показало, что наилучшая форма пиков и разность потенциалов окисления (150 мВ) галловой и эллаговой кислот регистрируется на электроде с полимерным покрытием, полученным 10-кратным циклированием потенциала в диапазоне от -0.2 до 1.1 В при скорости сканирования 50 мВ/с из 50 мкМ пирокатехинового фиолетового на фоне 0.1 М H₂SO₄.

На основе полученных данных разработан способ определения эллаговой и галловой кислот при совместном присутствии, который характеризуется простотой, экспрессностью, экономичностью и надежностью получаемых результатов. Кроме того, предложенный метод не требует специальной пробоподготовки образцов, что значительно снижает время анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00220-мол_а).

Разработка флуориметрической методики разделения и анализа смесей синтетических пищевых красителей одного цвета

Николаева А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
ivanovaaa@tpu.ru

На сегодняшний день существуют различные методы анализа синтетических красителей в продуктах питания [1]: спектрофотометрия, электрохимия, хроматография и капиллярный электрофорез. Но среди перечисленных методов разделение смеси красителей возможно только с помощью низко чувствительного капиллярного электрофореза или с помощью длительного и дорогостоящего хроматографического метода анализа. В связи с этим исследования в области разделения и обнаружения синтетических пищевых красителей в смеси по-прежнему актуальны.

Целью научной работы является разработка флуориметрической методики разделения и совместного определения понсо 4R (E124) и желтого солнечного заката (E110) одинакового оранжевого оттенка в безалкогольных напитках.

Совместное определение двух красителей проведено на анализаторе жидкости "Флюорат-02-Панорама" в синхронном режиме сканирования (рисунок).

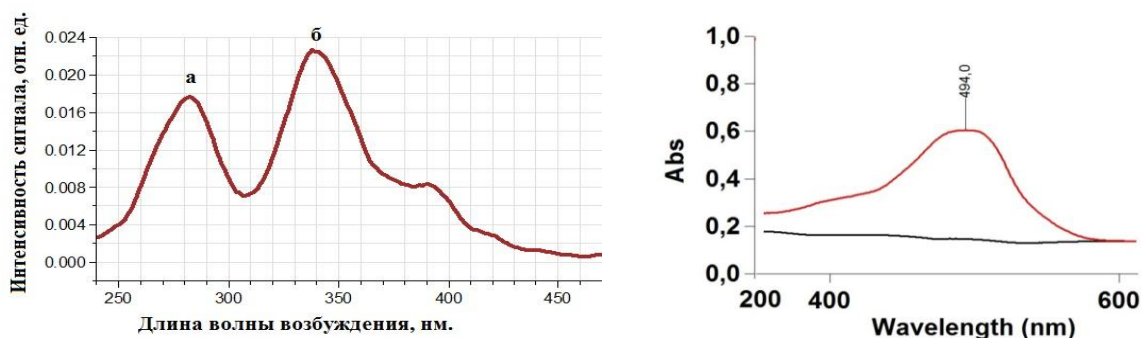


Рисунок – (слева) Синхронный режим разделения смеси красителей а) желтого солнечного заката (E110) и б) понсо 4R (E110); (справа) Спектр поглощения смеси красителей E110 и E124 ($\lambda = 494$)

Предлагаемая флуориметрическая методика позволяет разделить и проанализировать смесь красителей одного цвета, отличается высокой чувствительностью и селективностью по сравнению с известным спектрофотометрическим методом анализа.

Библиографические ссылки

1. Yamjala K., Nainar M.S., Ramiseti N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review // Food chemistry. – 2016. – Vol. 192. – P. 813–824.

Одновременное отделение осаждением вольфрама, молибдена, железа и хрома для ИСП-АЭС определения содержания сурьмы и мышьяка в легированных сталях

Окунева Т.Г.¹, Майорова А.В.², Пупышев А.А.¹

¹Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург

pupyshov@gmail.com

²Институт металлургии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург

imeturovan@mail.ru

В легированных сталях строго регламентируется содержание As и Sb на очень низком уровне. Спектральные помехи от линий матричных элементов Fe, Cr, W и Mo

не позволяют проводить такие прямые ИСП-АЭС определения с достаточной точностью. Поэтому разработка простого, экспрессного и экономичного способа предварительного отделения данных матричных компонентов от аналитов является актуальной задачей.

В литературе имеются сведения о возможности отделения макроколичеств W, Mo, Cr и Fe осаждением с помощью фторида натрия или ацетата свинца. Нами изучена возможность одновременного осаждения макрокомпонентов с помощью этих способов.

Выявлено, что осаждение матричных элементов с помощью NaF приводит к успешному отделению макроколичеств Cr и Fe в виде кристаллического осадка состава «Na₃FeF₆-Na₃CrF₆». Однако в анализируемом растворе в большом количестве остаются W и Mo, а из-за спектральных помех от линий данных элементов точное определение содержания аналитов невозможно (см. рис.).

Отделение с помощью Pb(CH₃COO)₂ и NaOH приводит к полному осаждению матричных элементов в виде осадка состава «Na₃FeF₆-Na₃CrF₆-PbMoO₄-PbWO₄» и удастся совсем устранить спектральные помехи на аналитические линии As и Sb.

Следовательно, осаждение матричных элементов с помощью NaF можно рекомендовать при ИСП-АЭС анализе сталей с высоким содержанием Cr (ГОСТ 5632-2014). При одновременном присутствии в составе сталей легирующих компонентов W, Mo и Cr необходимо применять осаждение макрокомпонентов с помощью Pb(CH₃COO)₂ и NaOH. Оптимизированы условия отделения макрокомпонентов (pH, объемы и концентрации осадителей), позволяющие ингибировать соосаждение аналитов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0396-2015-0087.

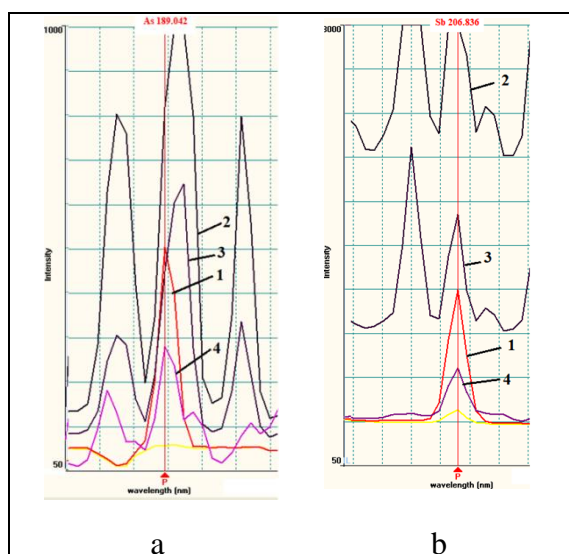


Рисунок. Вид аналитических спектральных линий (a – As 189.042 нм; b – Sb 206.836 нм) для: градуировочного раствора (As, Sb – 1.0; Fe, Mo, W, Cr – 100 мг/дм³) – 1; исходного раствора стандартного образца состава легированной стали, полученного разложением в кислотах (HF + HCl + HNO₃) – 2, и данного раствора с последующим осаждением мешающих элементов реагентами NaF – 3, Pb(CH₃COO)₂ и NaOH в присутствии CH₃COOH – 4.

Развитие методов концентрирования в анализе газовых сред

Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
rodinkov@rambler.ru

В настоящее время развиваются три общие схемы анализа газовых сред:

- 1) лабораторный анализ of line с предварительным пробоотбором анализируемой среды, который, как правило, совмещен с концентрированием аналитов;
- 2) анализ on line или in situ с помощью газоанализаторов непрерывного или периодического действия;
- 3) экспресс-анализ on site, осуществляемый с помощью индикаторных трубок, функционирующих в режиме активного или пассивного пробоотбора.

Выбор метода концентрирования обусловлен природой аналитов, агрегатным состоянием, в котором они находятся в анализируемой среде, и методом их конечного определения. Наиболее распространенные сегодня методы концентрирования и определения различных аналитов приведены ниже.

Таблица – Основные методы концентрирования и определения при анализе газовых сред

Группа аналитов	Методы концентрирования	Методы определения
Постоянные газы	Вымораживание, адсорбция	Газовая хроматография, эмиссионная спектрометрия
Газообразные углеводороды	Адсорбция	Газовая хроматография
Летучие органические соединения	Адсорбция, жидкостная абсорбция, включая пассивный пробоотбор	Газовая хроматография, спектрофотометрия, вольтамперометрия
Малолетучие органические соединения	Адсорбция, выделение на фильтрах аэрозолей	Газовая и жидкостная хроматография, люминесцентная спектрометрия
Высокореакционноспособные неорганические вещества	Абсорбция, жидкостная и твердофазная хемосорбция	Спектрофотометрия, вольтамперометрия, ионометрия, ионная хроматография
Металлы и нелетучие соединения металлов	Выделение на фильтрах аэрозолей	Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, вольтамперометрия
Металлорганические соединения и летучие гидриды	Адсорбция, жидкостная и твердофазная хемосорбция	Газовая хроматография, атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрофотометрия

В докладе рассмотрены современные тенденции развития методов концентрирования при анализе газовых сред, прежде всего, атмосферного воздуха, воздуха жилых помещений и рабочей зоны, выдыхаемого воздуха, чистых газов и некоторых газообразных технологических сред.

Исследование закономерностей электрофоретического разделения фторид-иона и ионов органических кислот

Сурсякова В.В.¹, Шакирова А.А.², Рубайло А.И.^{1,2,3}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

²Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

³ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск
viktorija_vs@list.ru

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является одним из современных методов определения ионного состава различных объектов. Типичная область применения КЭ – определение неорганических анионов, среди которых большое значение имеет определение фторид-иона. Повышенное содержание фторид-иона в объектах окружающей среды являются индикатором ее техногенного загрязнения в результате деятельности металлургических производств, таких как алюминиевые заводы, ряд которых расположен в Красноярском крае, в том числе и в г. Красноярске. Однако определению фторид-иона методом капиллярного электрофореза могут мешать ионы органических кислот. Это мешающее влияние до настоящего времени не исследовано и не найдены оптимальные условия для их электрофоретического разделения.

В рамках данной работы на основе созданного ранее авторами проекта набора инструментов ElphoSeparation [1] теоретически и экспериментально произведена оценка того, какие из около 500 широко распространенных соединений ионного характера оказывают мешающее влияние на электрофоретическое определение фторид-иона, и подобраны условия, при которых это мешающее влияние минимально. Для оценки эффективности разделения использован новый параметр, предложенный авторами в 2015 г. – ширина пика в единицах электрофоретической подвижности [2]. При оптимизации разделения особое внимание уделено тому, чтобы пики аналитов не перекрывались с системными пиками [3, 4]. Подход апробирован для анализа реальных объектов окружающей среды.

Измерения проводили на приборе КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН – системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, USA).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-43-243006 p_мол_a.

Библиографические ссылки

1. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. Strategy for non-target ionic analysis by capillary electrophoresis with ultraviolet detection. // Anal. Bioanal. Chem. 2017. 409, №4. 1067–1077.
2. Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. New peak broadening parameter for the characterization of separation capability in capillary electrophoresis // J. Sep. Sci. 2015. 38. № 4. 690–696.
3. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. System peaks in capillary zone electrophoresis of anions with negative voltage polarity and counter-electroosmotic flow // Electrophoresis. 2011. 32. № 2. 210–217.
4. Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Системные пики и оптимизация условий разделения анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Журн. аналит. химии. 2012. 67. № 9. С.871–877.

On-line концентрирование и электрофоретическое определение никотиновой кислоты в растворимом кофе

*Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г., Степаненко А.С., Воронова О.Б.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
Краснодар, ул. Ставропольская 149
ekaterina-pydyk@mail.ru*

Растворимый кофе как продукт растительного происхождения содержит ряд биоактивных компонентов, среди которых в незначительных количествах содержатся витамины. Так, одна из форм витамина РР (В₃) – никотиновая кислота (НК) не является характерным компонентом зеленых зерен, однако образуется в процессе их обжаривания как продукт деградации тригонеллина. Исходя из «технологической» природы образования НК, ее содержание в растворимом кофе может быть весьма важным для оценки его качества.

На основе высокочувствительного метода ВЭЖХ разработан ряд методик определения НК в пищевых продуктах, однако, в большинстве случаев предполагающих проведение трудоемких операций по очистке пробы и of-line концентрированию аналита. Применение метода капиллярного электрофореза (КЭ) для определения микрокомпонентов, к числу которых относится НК, часто ограничено низкой концентрационной чувствительностью УФ-детектирования. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование различных вариантов on-line концентрирования аналитов в капилляре до их детектирования (стэкинг, свипинг и др.). Цель данной работы – оценка возможности определения никотиновой кислоты в растворимом кофе методом капиллярного зонного электрофореза с применением стэкинга с большим объемом образца.

Определение НК в растворимом кофе проводили в среде боратного буфера с использованием системы Agilent^{3D}CE G1600A, оснащенной немодифицированным кварцевым капилляром. Подобраны оптимальные условия разделения НК: концентрация и рН буфера, значение напряжение в системе; и условия концентрирования аналита: количество вводимой пробы, время обращения полярности и значение этого напряжения. Детектирование проводили при длине волны 254 нм. Время анализа с учетом кондиционирования капилляра и концентрирования НК составило 25 мин.

Для расчета содержания НК в продукте по разработанной методике получено линейное изменение площади пика аналита от содержания его добавки в образце растворимого кофе в диапазоне 0,1–1,0 мкг/мл. Проанализированы образцы порошкообразного, гранулированного и сублимированного растворимого кофе, содержание НК в которых составило в среднем 500 мкг/г, а фактор эффективности ее концентрирования в растворимом кофе – 90. Таким образом, введение большого объема пробы в капилляр и удаление из него матрицы путем обращения полярности позволило методом КЗЭ определить микрокомпонент растворимого кофе – НК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №17-03-01254.

Особенности применения инструментальных схем определения органических примесей в технологических водных средах энергетики

Цанко Ю.В.

*ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», ИЯЭ (филиал) СПбГПУ, г. Сосновый Бор
stayer@niti.ru*

Сложность поведения и многообразие состава органических примесей в водных технологических средах энергетики создает ряд трудностей в определении однозначных критериев нормирования их содержания и в настоящее время ограничивается диагностическим уровнем определения косвенных показателей (окисляемость, нефтепродукты). При этом, как показывает практика, органические соединения формируют основную массовую долю примесного состава водных теплоносителей, как в тепловой, так и в атомной энергетике, что, несомненно, требует поиска однозначного подхода в их контроле, обеспечивающего безопасность, надежность и назначенный ресурс теплоэнергетического оборудования.

Среди методов инструментального определения органических соединений в химико-технологической практике на объектах энергетики приобрели различные схемы на основе определения показателя «общий органический углерод». Несмотря на высокую экспрессность анализа и прямую связь его результата с наличием органических соединений в пробе, такие схемы могут принципиально различаться в принципе формирования аналитического сигнала, что в ряде случаев приводит к неоднозначности получаемого результата. Полученные в НИТИ при испытаниях стендовых ядерных энергетических установок экспериментальные данные свидетельствуют о недостаточности использования действующих диагностических показателей ВХР только в варианте определения ООУ и необходимости использования аддитивного подхода в определении органических примесей. Такой подход подразумевает применение последовательных этапов определения примесей органического происхождения с учетом степени их влияния на такие важные показатели как удельная электропроводность и, связанный с ним, содержание коррозионно-активных компонентов (фториды, хлориды, сульфаты, нитраты и т.д.) в составе органических форм. Основой такого подхода является использование нескольких этапов комплексного анализа по мере необходимости интерпретации результатов, полученных в условиях проведения оперативного контроля интегральными методами – дифференциальной кондуктометрии с прямым УФ-окислением анализируемой среды (в условиях бескоррекционных ВХР и водоподготовительных установок) или УФ-окислением Н-катионированной пробы в условиях коррекционных (аминных, аммиачных) ВХР. Последующие этапы позволяют повысить информативность анализа за счет применения мембранных и ионохроматографических способов разделения углекислого газа и ионных примесей, что в условиях достаточной простоты автоматизации может применяться в химико-технологическом контроле на промышленных объектах энергетики. В докладе представлены данные обосновывающие такой подход на примере водных технологических сред стендовых ЯЭУ и лабораторных экспериментов. Предлагаемый подход позволяет без существенного усложнения уже используемого оборудования на АЭС и ТЭС существенно повысить надежность аналитического контроля органических примесей.

Подписано в печать 20.08.2018. Формат 60x90 1/8.

Усл. печ. л. 35,01. Тираж 400. Заказ 30.

**Типография ООО «Мегастронг»
350000 г. Краснодар, ул. Селезнева, 204**