МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
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
VI ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА

с международным участием



г. Краснодар

26 сентября – 02 октября 2021 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
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
VI ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА

с международным участием

г. Краснодар

26 сентября – 02 октября 2021 г.

УДК 543:054

VI Всероссийский симпозиум
«Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием
Краснодар, 26 сентября–2 октября 2021 г.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Золотов Ю.А., академик РАН – почетный председатель
Мясоедов Б.Ф., академик РАН – почетный председатель
Спиваков Б.Я., чл.-корр. РАН **–** сопредседатель
Цизин Г.И., д.х.н. – сопредседатель
Колотов В.П., чл.-корр. РАН **–** сопредседатель
Темердашев З.А., д.х.н**. –** зам. председателя
Киселева Н.В., к.х.н. **–** ученый секретарь
Винокуров С.Е., к.х.н.
Дмитриенко С.Г., д.х.н.
Калмыков С.Н., чл.-корр. РАН
Лосев В.Н., д.х.н.
Марютина Т.А., д.х.н.
Москвин Л.Н., д.х.н.
Рыбальченко И.В., д.х.н.
Смирнов И.В., д.х.н.
Тананаев И.Г., чл.-корр. РАН
Темердашев А.З., к.х.н.
Федотов П.С., д.х.н.
Хамизов Р.Х., д.х.н.
Шпигун О.А., чл.-корр. РАН

Симпозиум проводится при финансовой поддержке ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ», ООО «Физлабприбор», ООО «Брукер», компании «Merck», ООО «СокТрейд Ко», ООО «Метром РУС», ООО «НПО “Спектрон”», АО «БиоХимМак СТ», ЗАО СКБ «Хроматэк», ООО «Энерголаб», ООО «ЭКРОСХИМ», ООО «АВРОРА», группы компаний «Бентонит».

ISBN 978-5-9905792-3-1

I. ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ 14
Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А. 14
Волков В.В., Кукина О.Б., Суслин М.А. 15
Гутенев К.С., Статкус М.А., Цизин Г.И. 16
Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. 17
Зайцева Е.А., Долгоносов А.М. 18
Зиганшина Д.И., Климова Я.А., Аснин Л.Д. 19
Косяков Д.С. 20
Крылов В.А. 21
Крылов В.А. 22
Кузнецов А.П., Коротков В.А. 23
Кунилова И.В., Сыса П.А., Лавриненко А.А. 24
Курганов А.А., Канатьева А.Ю., Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е. 25
Лекомцев А.С. 26
Лермонтов А.С. 27
Москвин Л.Н. 28
Нестеренко П.Н. 29
Новикова И.В., Алексенко С.С., Новиков Р.И., Смирнова Ж.В. 30
Почивалов А.С., Булатов А.В. 31
Родинков О.В. 32
Савельева Е.И. 33
Цыганкова А.Р. 34
Чибирев Е.О., Конькова Е.К., Гарифзянов А.Р. 35
Шишов А.Ю., Булатов А.В. 36
II. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ 37
Аллаярова Д.А., Гильфанова Э.Л., Шаяхметова Р.Х., Гуськов В.Ю. 37
Архипенко А.А., Петрова К.В., Короткова Н.А., Барановская В.Б. 38
Белозерова А.А., Печищева Н.В., Бурдин М.И., Шуняев К.Ю. 39
Валиева Э.Ф., Сафарова В.И., Хатмуллина Р.М. 40
Гайнуллина Ю.Ю. 41
Гильфанова Э.Л., Аллаярова Д.А., Гуськов В.Ю. 42
Гончаров Н.О., Хромова И.А., Толмачева В.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. 43
Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В. 44
Дженлода Р.Х., Данилова Т.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. 45
Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. 46
Заболотных С.А., Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г., Касиков А.Г., Тимощик О.А. 47
Зейналов Р.З., Рамазанов А.Ш., Джочаева Б.М., Магомедов К.Э. 48
Знаменская Е.А., Постнов В.Н. Родинков О.В. 49
Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Волков В.В., Шуваев Д.И. 50
Иванова Ю.А., Киселева Н.В. 51

Ву Хоанг Иен, Зяблов А.Н. **52**
Климова Я.А., Аснин Л.Д. **53**
Коробицына А.Д., Печищева Н.В., Мельчакова О.В., Шуняев К.Ю. **54**
Коробицына А.Д., Печищева Н.В., Ординарцев Д.П., Ким А.В., Сушникова А.А., Валеева А.А., Шуняев К.Ю. **55**
Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Давыдова Е.Г. **56**
Кучменко Т.А., Бондарева Л.П. **57**
Лаптев А.Ю., Шеболкина О.А., Крашенинина С.В., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н. **58**
Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Оробьева А.С., Метелица С.И. **59**
Лузанова В.Д., Талипова И.И., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н. **60**
Максимова Ю.А., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Серегина И.Ф., Большов М.А. **61**
Махова Т.М., Данчук А.И., Разуваева Л.М., Доронин С.Ю. **62**
Мусина Н.С., Шумаков Я.И., Романова Ю.Н., Марютина Т.А. **63**
Некрасова Н.А., Милютин В.В., Федосеев А.М., Шилов В.П. **64**
Петрова Е.К., Горбовская А.В., Попов А.С., Чернобровкина А.В., Затираха А.В. **65**
Платонов И.А., Новикова Е.А., Карсункина А.С. **66**
Попов А.С., Царенко Е.А., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А. **67**
Статкус М.А., Банникова В.М., Цизин Г.И. **68**
Увайсова С.М., Бабуев М.А. **69**
Хальзова С.А., Зяблов А.Н. **70**
Цизин Г.И., Статкус М.А. **71**
Чернобровкина А.В., Попов А.С., Чикурова Н.Ю., Коваленко И.В., Шемякина А.О., Затираха А.В., Шпигун О.А. **72**
Чикурова Н.Ю., Смоленков А.Д., Староверов С.М., Чернобровкина А.В. **73**
III. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ***74***
Анисимова Д.С., Микуляк А.Ю., Горбунова Е.М. **74**
Генарова Т.Н., Лещев С.М. **75**
Глязнецова Ю.С., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Лифшиц С.Х. **76**
Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. **77**
Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Бакланов И.О., Нечепоренко Д.А. **78**
Мухина И.В., Грибова Е.Д. **79**
Тимофеева И.И., Булатов А.В. **80**
Чибирев Е.О., Конькова Е.К., Гарифзянов А.Р. **81**
Шатрова Ю.Н., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С. **82**
IV. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНАЛИТОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И ДРУГИМИ МЕТОДАМИ ***83***
Белякова С.В., Евтюгин Г.А. **83**
Галкина П.А., Самарина Т.О., Симонова К.В., Хибара А., Проскурнин М.А. **84**

Горбунова М.О., Апяри В.В., Омельченко Г.В., Гаршина М.С., Фурлетов А.А. **85**
Горбунова М.О., Апяри В.В., Гаршина М.С., Фурлетов А.А. **86**
Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. **87**
Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К. **88**
Заболотных С.А., Леснов А.Е. **89**
Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н. **90**
Зиятдинова Г.К., Жупанова А.С., Будников Г.К. **91**
Кононенко Н.А., Шкирская С.А. **92**
Коншина Дж.Н., Коншин В.В., Бокий Е.Н., Бурылин М.Ю., Копейко Е.С. **93**
Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Арсентьева К.С, Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. **94**
Кочеткова М.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В. **95**
Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. **96**
Майстренко В.Н., Яркаева Ю.А. **97**
Меренкова А.А., Ву Хоанг Иен, Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Зяблов А.Н. **98**
Одельский А.В., Овсеенко С.Т., Волков Д.С., Проскурнин М.А. **99**
Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. **100**
Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н., Марютина Т.А. **101**
Серегина И.Ф., Лебедева Л.М., Цюрупа М.П., Даванков В.А., Большов М.А. **102**
Староверов С.М. **103**
Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Рогожин И.Е., Челнокова И.А., Будников Г.К. **104**
Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Решетов П.В. **105**
Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К. **106**
V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ..... *107*
Абакумов А.Г., Якуба Ю.Ф., Агеева Н.М. **107**
Абакумова Д.Д., Темердашев З.А., Абакумов П.Г. **108**
Бабинцева М.В., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Занозина И.И. **109**
Бабинцева М.В., Репина А.С., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Занозина И.И. **110**
Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Меренкова А.А., Зяблов А.Н. **111**
Боровикова С.А., Шолохова А.Ю., Буряк А.К. **112**
Вершинин В.И. **113**
Горбовская А.В., Кваченок И.К., Ужель А.С., Затираха А.В. **114**
Григорьев А.В. **115**
Евтюгин Г.А., Порфирьева А.В. **116**
Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Королев А.А. **117**
Коробова Е.М. **118**
Костина А.С., Темердашев З.А., Руденко А.В., Колычев И.А., Доброштан А.В. **119**

Лифшиц С.Х., Чалая О.Н. **120**
Марютина Т.А., Магомедов Р.Н., Припахайло А.В. **121**
Масленникова О.М., Сибирев А.Л., Шипко М.Н., Степович М.А., Криштоп В.В. **122**
Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Гусельникова Т.Я., Сапрыкин А.И. **123**
Мейчик Н.Р., Кушунина М.А., Николаева Ю.И. **124**
Панюкова Д.И., Осипов К., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. **125**
Пирогов А.В., Маркова Е.С., Попик М.В., Шпигун О.А. **126**
Подольский И.И., Овчаров М.В., Бурмыкин Д.А., Темердашев А.З. **127**
Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В. **128**
Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В. **129**
Родинков О.В., Грега М.Е. **130**
Саранов И.А., Рудаков О.Б., Балаева Ш.А., Рамазанов А.Ш., Рудаков Я.О. **131**
Ставрианиди А.Н., Брыскина Д.Э., Семенова И.П., Шпигун О.А. **132**
Сыпалов С.А., Ульяновский Н.В., Варсегов И.С., Косяков Д.С. **133**
Темердашев А.З., Зорина М.О., Подольский И.И., Бурмыкин Д.А. **134**
Туров Ю.П., Гузняева М.Ю., Головей А.В. **135**
Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И. **136**
Челнокова И.А., Гафиатова И.А., Добрынина Ю.П., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. **137**
Шабуня П.С., Фатыхова С.А., Курченко В.П. **138**
Шарафутдинова Ю.Ф., Ганиева А.Ш., Гуськов В.Ю. **139**
Шемякина А.О., Чикурова Н.Ю., Ставрианиди А.Н., Чернобровкина А.В. **140**
Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Степович М.А. **141**
VI. ПРИБОРЫ, АВТОМАТИЗАЦИЯ, КОМПЬЮТЕРИЗАЦИЯ ***142***
Аникина М.А., Никитченко Н.В., Пименов А.А., Платонов И.А., Колесниченко И.Н. **142**
Антипова К.С., Макеева Д.В., Карцова Л.А. **143**
Байгильдиев Т.М., Плющенко И.В., Вокуев М.Ф., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А. **144**
Булатов А.В., Москвин Л.Н. **145**
Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю., Новаковская Е.А. **146**
Васильева И.А., Густылева Л.К., Каракашев Г.В., Савельева Е.И. **147**
Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В., Осипова А.К. **148**
Голубева А.А., Стекольщикова Е.А., Ставрианиди А.Н. **149**
Горбунова М.В., Васильева А.А., Спицына К.С., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. **150**
Данчук А.И., Махова Т.М., Серина А.Е., Доронин С.Ю. **151**
Догадкин Д.Н., Колотов В.П., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громяк И.Н. **152**
Ихалайнен Ю.А., Плющенко И.В., Родин И.А. **153**

Калинин Б.Д. 154
Кравченко А.В., Колобова Е.А., Карцова Л.А. 155
Крылов В.А., Мосягин П.В., Сапожникова Е.В., Селивёрстов М.Е. 156
Кулемин В.В., Кулюхин С.А. 157
Куликова Л.Н, Борисова А.Р., Эспарза С.А., Половков Н.Ю. 158
Кучменко Т.А., Крылов В.В. 159
Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Саляхова К.Р., Будников Г.К. 160
Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Зейналов Р.З., Магомедова В.С. 161
Махницкая И.Э., Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г. 162
Москвичев Д.О., Карцова Л.А. 163
Новикова С.А., Шириков И.В., Понкин Д.О., Леткин Д.С., Люосев Д.А., Гладышев П.П. 164
Орешкин В.Н., Цизин Г.И. 165
Панчук В.В., Гусев Б.А., Семенов В.Г., Москвин Л.Н. 166
Платонов И.А., Платонов Вл.И., Ледяев М.Е. 167
Плющенко И.В., Фёдорова Е.С., Глухов А.И., Родин И.А. 168
Пожидаев В.М., Федосов Д.Ю., Сергеева Я.Э., Камаев А.В. 169
Разников В.В., Разникова М.О., Сулименков И.В. 170
Сараева А.Е., Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Михайлова А.В., Коротков А.С. 171
Саченко В.Д. 172
Турова П.Н., Ставрианиди А.Н. 173
Федорова Е.С., Матюшин Д.Д., Плющенко И.В., Ставрианиди А.Н., Буряк А.К 174
Финаков Г.Г., Левашова Е.А., Зыкова Г.В. 175
Чердакова Е.Н., Варыгина О.В., Чернова Р.К. 176
Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Буряк А.К. 177
Яркаева Ю.А., Загитова Л.Р., Зильберг Р.А., Назыров М.И., Майстренко В.Н. 178
VII. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ – НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ 179
Вах К.С., Булатов А.В. 179
Гуськов В.Ю., Аллаярова Д.А., Шаяхметова Р.Х., Шарафутдинова Ю.Ф. 180
Елохов А.М., Станкова А.В., Изместьева В.А., Носкова М.А. 181
Зайцева Е.В., Чибирев О.Е., Кукарова М.В., Вахнина К.П., Гарифзянов А.Р. 182
Каспер С.В., Вах К.С. 183
Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. 184
Мирзаянов И.И., Закиров А.М., Гарифзянов А.Р., Чибирев Е.О. 185
Мокшина Н.Я., Минаков Д.А., Пахомова О.А., Соколова А.В. 186
Олейниц Е.Ю., Дейнека В.И. 187
Рудик И.С., Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Чернышова О.В., Волчкова Е.В., Марютина Т.А. 188

Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г., Симбирева Н.А. 189
Соколова Т.А., Доронин С.Ю. 190
Ульяновский Н.В., Воронов И.С., Косяков Д.С. 191
Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю. 192
Шакирова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В. 193
VIII. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА 194
Абрамян Л.А., Васенко Р.С, Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З. 194
Арутюнян Ж.В., Семенова А.С., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З. 195
Балаева Ш.А., Рамазанов А.Ш. 196
Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Старкова Ж.Е., Заикин В.Г. 197
Васенко Р.С., Абрамян Л.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З. 198
Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Мещерякова Е.Е. 199
Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А. 200
Голубицкий Г.Б. 201
Гребенкина А.В., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. 202
Дейнека В.И., Саласина Я.Ю., Дейнека Л.А. 203
Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А. 204
Корягина Н.Л., Савельева Е.И., Хлебникова Н.С. 205
Крылов В.А., Мосягин П.В., Панфилова Е.А., Селивёрстов М.Е. 206
Ленинский М.А., Савельева Е.И., Васильева И.А., Каракашев Г.В. 207
Мелехин А.О., Толмачева В.В., Шубина Е.Г., Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Грудев А.И., Золотов Ю.А. 208
Новикова И.В., Алексенко С.С., Новиков Р.И., Смирнова Ж.В. 209
Овсепян С.К., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А. 210
Осипова А.К., Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В. 211
Подолина Е.А. 212
Полосухина М.А., Калякина О.П. 213
Попов М.С., Шаврина И.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С. 214
Постников П.В., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Денисова Д.О., Мочалова Е.С. 215
Пушкарёв Г.В., Крылов В.А., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришнова Н.Д. 216
Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. 217
Семенова А.С., Довгая П.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З. 218
Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г., Симбирева Н.А. 219
Сумина Е.Г., Краюшкина Е.В., Кутина А.А. 220
Тимченко Ю.В., Ставрианиди А.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А. 221

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю. **222**
Фролова А.В., Байгильдиева Д.И., Родин И.А. **223**
Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А. **224**
Чубукина Т.К., Темердашев З.А., Виницкая Е.А. **225**
Шачнева М.Д., Савельева Е.И. **226**
Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А. **227**
IX. НАНООБЪЕКТЫ В МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ***228***
Аширова В.И., Казимирова К.О., Штыков С.Н. **228**
Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Бухаринова М.А., Гальперин Л.Г. **229**
Галицкая О.А., Романовский К.А. **230**
Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н. **231**
Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Захарченко Е.А., Огнев В.Е, Хлуднева А.О., Тюрин Д.А., Колотов В.П. **232**
Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Шихалиев Х.С., Потапов М.И., Коноплева В.А. **233**
Губин А.С., Сыпко К.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А. **234**
Данчук А.И., Махова Т.М., Доронин С.Ю. **235**
Ермолин М.С., Иванеев А.И., Федотов П.С. **236**
Жилкина А.В., Захарченко Е.А., Тюрин Д.А., Догадкин Д.Н., Огнев В.Е., Хлуднева А.О., Казин В.И., Колотов В.П. **237**
Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Огнев В.Е., Догадкин Д.Н., Казин В.И., Хлуднева А.О., Колотов В.П. **238**
Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С. **239**
Казимирова К.О., Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Аширова В.И., Штыков С.Н. **240**
Капитанова О.О., Смирнов Е.А., Яренков Н.Р., Самоделова М.Е., Еремина О.Е., Шеховцова Т.Н., Веселова И.А. **241**
Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. **242**
Колотов В.П., Жилкина А.В., Захарченко Е.А., Догадкин Д.Н., Огнев В.Е., Тюрин Д.А., Хлуднева А.О. **243**
Кубракова И.В. **244**
Купцов А.В., Волженин А.В. **245**
Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шишов А.Ю., Шкинев В.М. **246**
Махова Т.М., Данчук А.И., Фомина А.Д., Доронин С.Ю. **247**
Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Бейлинсон Р.М., Кириллова Е.А. **248**
Огнев В.Е., Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Колотов В.П. **249**
Просунцова Д.С., Ананьева И.А., Москалева Т.А. **250**
Федотов П.С., Ермолин М.С., Иванеев А.И., Спиваков Б.Я. **251**
Фурлетов А.А., Апяри В.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. **252**
Хамизов Р.Х., Долгоносов А.М. **253**
Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Поздняк А.А., Челнокова И.А., Будников Г.К. **254**

X. ВЫДЕЛЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ 255
Бахия Т., Калмыков С.Н., Хамизов Р.Х., Романчук А.Ю. 255
Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. 256
Бежин Н.А., Довгий И.И., Милютин В.В. 257
Гуторова С.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Тригуб А.Л., Конопкина Е.А. 258
Довгий И.И., Егорин А.М., Токарь Э.А., Тананаев И.Г. 259
Довгий И.И., Бежин Н.А., Милютин В.В. 260
Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Петров В.С., Ненайденко В.Г. 261
Иваненко В.И., Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Корнейков Р.И. 262
Калмыков С.Н., Петров В.Г., Матвеев П.И., Митрофанов А.А. 263
Каптаков В.О., Милютин В.В. 264
Конопкина Е.А., Матвеев П.И., Кирсанова А.А., Борисова Н.Е. 265
Кулюхин С.А., Румер И.А., Красавина Е.П. 266
Кулюхина И.В., Кулюхин С.А., Румер И.А., Красавина Е.П. 267
Лексина У.М., Матвеев П.И., Петров В.Г 268
Макаров А.В., Сафонов А.В., Андрющенко Н.Д., Кулюхин С.А. 269
Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г. 270
Матвеев П.И., Борисова Н.Е., Евсюнина М.В., Хворостинин Е.Ю., Пищенко И.М., Кирсанова А.А., Закирова Г.Г., Лопатин Д.А., Петров В.Г., Калмыков С.Н. 271
Мацкевич А.В., Печерцева Е.А., Фирсин Н., Васильев С.К. 272
Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. 273
Петров В.Г., Матвеев П.И., Устынюк Ю.А., Лемпорт П.С., Смирнова А.А., Евсюнина М.В., Калмыков С.Н. 274
Рахимов А.В., Варот Г., Караиванов Д.В., Кочетов О.И., Мирзаев Н.А., Мирсагатова А.А., Садыков И.И., Философов Д.В., Шитов Ю.А. 275
Степанов С.И. 276
Татарникова Ю.М., Чухланцева Е.В., Старовойтова О.В., Степанова О.В. 277
Фирсова Л.А., Харитонов О.В. 278
Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. 279
XI. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЯТЦ И ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ 280
Бабеня Ю.С., Екатова Т.Ю., Иванова М.К., Казаков А.Г. 280
Белова Е.В., Назин Е.Р., Смирнов А.В. 281
Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е. 282
Белова М.М., Большакова И.А., Серенко Ю.В. 283
Белова М.М., Большакова И.А., Объедков А.С., Калистратова В.В. 284
Большакова И.А., Белова М.М., Объедков А.С., Калистратова В.В. 285
Большакова И.А., Серенко Ю.В., Белова М.М. 286
Гурский В.С., Москвин Л.Н. 287
Зеленин П.Г., Милютин В.В. 288
Казаков А.Г. 289

Калистратова В.В., Белова Е.В., Милютин В.В. 290
Кирсанов Д.О., Савосина Ю.С., Агафонова-Мороз М.С., Легин А.В., Бабаин В.А. 291
Козлов П.П., Клименко О.М., Тюпина Е.А. 292
Кудрина Ю.В., Тадевосян Ю.А., Лех А.Е., Ковалев И.Н. 293
Куликова С.А., Белова К.Ю., Родионова А.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. 294
Лапшина Е.В., Ермолаев С.В., Браво М.Г., ВасильевА.Н. 295
Объедков А.С., Большакова И.А., Калистратова В.В. 296
Объедков А.С., Большакова И.А., Калистратова В.В., Белова М.М. 297
Орлов С.Н., Мысик С.Г., Амосова О.А., Фоменков Р.В., Цапко Ю.В., Цапко А.А. 298
Парецкова С.А., Жабин А.Ю., Томарев А.Н. 299
Прядко А.В., Долженкова Д.И., Тюпина Е.А. 300
Санникова П.А., Мосина Н.Г., Сухорукова О.Л., Юмашева Н.Д. 301
Скворцов И.В., Белова Е.В. 302
Тюпина Е.А., Крупская В.В. 303
Утробин Д.В., Громов О.Б. 304
Фролова А.В., Данилов С.С. 305
Чухланцева Е.В., Степанова О.В., Зайцева Т.А., Старовойтова О.В., Татарникова Ю.М. 306
ШадринА.Ю., Двоеглазов К.Н., Волк В.И., Виданов В.Л., Бойцова Т.А. . 307

Уважаемые коллеги, дорогие друзья!

Известно, что острая потребность в концентрировании микрокомпонентов, а точнее, микроэлементов, возникла, когда в 1950 – 1960 годах обнаружилась значительная нестыковка между, с одной стороны, необходимостью определять малые примеси в ядерных материалах и особенно в материалах для электроники – и, с другой, возможностями (в части чувствительности) имевшихся тогда методов анализа. Именно разработка и широкое практическое использование приемов предварительного концентрирования элементов в варианте, например, так называемых химико-спектральных методов анализа в первую очередь и позволили решать задачи аналитического контроля в микроэлектронике, при получении волноводов и в других областях, где требуются вещества высокой чистоты. Основными методами концентрирования на том этапе были сначала соосаждение (не очень часто), затем жидкостная экстракция, сорбционные методы, дистилляция.

Новый взлет интереса к концентрированию датируется 1990 – 2010 годами. На первое место вышла потребность обнаруживать и определять очень низкие содержания органических, особенно биоактивных, соединений. Определение таких соединений затруднено не только тем, что их концентрации нередко ничтожно малы, но и сложностью матрицы: концентрирование в этом случае - это обычно одновременно выделение («очистка») нужных веществ из многокомпонентной системы, к тому же иногда лабильной. На этой волне потребностей родились и приобрели широкое распространение новые способы концентрирования, нацеленные на сочетание с такими методами определения, как газовая и жидкостная хроматография, газовая и жидкостная хроматомасс-спектрометрия.

В числе созданных и ныне активно применяемых методов твердофазная микроэкстракция, целая серия микрометодов жидкостной экстракции (дисперсионная, в микрокаплю и др.). Некоторые из этих методов развиваются и в России, но в целом, в отличие от работ по методам концентрирования элементов, эти исследования не отличаются большой оригинальностью и масштабом. Используются они, однако, широко.

Неплохо развиты приемы концентрирования из газовой фазы.

Регулярно проводимые в нашей стране симпозиумы по разделению и концентрированию, несомненно, весьма полезны; участие в них стимулирует новые поиски, поощряет стремление освоить ранее не применявшиеся способы. Совершенно естественно взаимодействие на этой площадке аналитиков и радиохимиков, поскольку применяемые методы выделения и концентрирования элементов часто одни и те же. В симпозиумах участвуют не только те, кто развивает, разрабатывает методы разделения и концентрирования, но и специалисты по тем методам определения, для которых концентрирование особенно важно. Это прежде всего гибридные методы, в которых операции концентрирования и определения значительно влияют друг на друга, где они, в этом тандеме, фактически формируют новый метод, по крайней мере новую модификацию метода.

Участникам симпозиума хочется пожелать ярких достижений (на фоне добротной ежедневной работы).

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

Глубокоуважаемые коллеги, участники VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»!

Позвольте мне от имени Межведомственного научного совета по радиохимии при президиуме Российской академии наук и Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» приветствовать Вас на открытии Симпозиума и пожелать всем в эти трудные нынешние времена здоровья, успехов, интересных деловых встреч и новых творческих связей!

Как Вы знаете, в конце истекшего года отмечался 75 летний юбилей создания отечественной атомной отрасли. Этому событию было посвящено Общее собрание членов РАН, на котором с докладами выступили ведущие ученые, члены РАН и руководители Росатома, посвященными итогам развития новой области науки и техники, связанной с освоением атомной энергии. В эти годы основные усилия радиохимиков были направлены на разработку эффективных методов переработки облученного топлива с целью выделения плутония и регенерации обогащенного урана, а также на решение проблемы образующихся высокорадиоактивных отходов и обеспечения безопасности человека и окружающей среды. Огромную роль в решении этих задач сыграли экстракционные методы с использованием различных классов органических соединений, их смесей, а также сорбционные методы, в различных вариантах и способах проведения экстракционных и сорбционных процессов.

На современном этапе развития радиохимии возникли задачи создания новых методов обращения с отработавшим ядерным топлива (ОЯТ) и радиоактивными отходами (РАО). Так, Пурекс-процесс переработки ОЯТ был направлен на выделение высокочистого плутония для военных задач, что приводило к образованию большого количества жидких и твердых РАО. В этой связи разрабатываются новые технологии переработки ОЯТ для рециклирования делящихся материалов – урана и плутония, а также для сокращения объема удаляемых РАО, в том числе путем трансмутации долгоживущих нуклидов. Особенно важной является и проблема фракционирования РАО для разделения америция и кюрия, например, с использованием новых классов высокоэффективных экстрагентов или окислительно-восстановительных процессов для америция. Другой актуальной проблемой остается обеспечение экологически безопасного длительного хранения и захоронения отвержденных РАО, поэтому разрабатываются новые консервирующие матрицы, а также новые природные и инженерные барьеры безопасности.

Важно особо подчеркнуть, что в последние годы для решения задачи обеспечения здоровья населения страны разрабатываются новые радиофармпрепараты для целевой доставки излучателя к пораженной ткани или органу, в том числе с использованием наноматериалов в качестве носителей радионуклидов.

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

Академик Мясоедов Б.Ф.,

Председатель Межведомственного научного совета по радиохимии при президиуме Российской академии наук и Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом»

I. ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

От разделения компонентов к разделению ионов в ультра-высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения при выявлении биомаркеров токсичных химикатов

Браун А.В.[1], *Рыбальченко И.В.*[1], *Родин И.А.*[2]
[1]*27 Научный центр Минобороны Российской Федерации*
Бригадирский переулок, 105005, г. Москва, Россия
[2]*МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Россия*
avbraun@yandex.ru

Обнаружение биологически активных компонентов в смесях сложного состава, к которым относятся биологические жидкости (кровь, моча и т.д.) является наиболее сложной задачей аналитической химии и требует использования современных высокоинформативных методов исследования. Сложный многокомпонентный состав биожидкостей обуславливает высокие требования к пробоподготовке для последующего хромато-масс-спектрометрического определения целевых компонентов анализируемой пробы. Она включает процедуры очистки пробы, извлечения целевых аналитов, концентрирования, дериватизации путем различных сочетаний твердофазной и жидкостной экстракции, замены растворителей, центрифугирования, фильтрования, упаривания и т.п.

Одним из наиболее мощных и универсальных методов исследования структуры веществ является метод жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС(-МС)) высокого разрешения, сочетающий в себе возможность проведения высокоселективного разделения компонентов исследуемых смесей и ионов и высокую чувствительность. Метод нашёл широкое применение при анализе биомедицинских проб, в том числе в рамках выполнения положений Конвенции по запрещению химического оружия.

В настоящее время быстро развивается вариант ультра ВЭЖХ, предусматривающий работу при повышенном давлении в системе (более 500 bar), который позволяет существенно сократить время анализа и добиться высоких значений эффективности разделения, а в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием в варианте высокого разрешения – проводить селективное обнаружение и определение следовых количеств веществ (на уровне нг/мл) с минимальными требованиями к процедурам пробоподготовки.

В докладе представлен обзор существующих методов прямого жидкостного хромато-масс-спектрометрического анализа различных объектов в варианте сочетания ультра ВЭЖХ с МС(-МС) высокого разрешения, а также применения этих методов для анализа биомедицинских проб, содержащих следовые количества биомаркеров отравляющих веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №19-13-00057.

Исследование сорбционных процессов с использованием СВЧ-резонансных систем

Волков В.В.[1], *Кукина О.Б.*[1], *Суслин М.А.*[2]
[1]*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж*
[2]*Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, г. Воронеж*
kotlac@yandex.ru

Разработка новых строительных технологий невозможна без измерения параметров и контроля производственных процессов получения строительных материалов. Контроль сорбции газа этими материалами для получения заданных свойств является актуальной задачей. Формирование пленок на поверхности компонентов материала приводит к различным физико-химическим эффектам, что при формировании структуры приводит к образованию различных типов контактов, включая кристаллизационные и коагуляционные контакты, изменяющих прочность строительных материалов, контроль за образованием этих пленок возможен с использованием СВЧ методов. Разработан микроволновый резонаторный метод измерения сорбции молекул с высокой диэлектрической проницаемостью. Метод заключается в измерении характеристик резонанса цилиндрического объёмного резонатора при сорбции исследуемого материала на твёрдой диэлектрической поверхности внутри резонатора, приводя к повышению диэлектрических потерь. Данный метод позволяет наблюдать за увлажнением поверхностно-активных строительных материалов с образованием водных пленок и измерять их проводимость. (Барабаш Д.Е., Потапов Ю.Б., Чернухин С.П., Волков В.В. Прогностическая оценка работоспособности строительных полимерных эластомеров СВЧ-резонансным методом / Строительные материалы. 2015 № 1 С. 36-40.)

Разделение карбоновых кислот на пористом графитированном углероде в режиме ионной хроматографии

Гутенев К.С., Статкус М.А., Цизин Г.И.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
mstatkus@gmail.com

Концентрирование и разделение гидрофильных органических веществ, присутствующих в водных растворах в ионной и молекулярной формах, является сложной задачей, которую необходимо решать при анализе водных объектов, даже при использовании самых современных хроматографов с высокочувствительными детекторами. Так, актуальным для улучшения разделения/определения ряда гидрофильных компонентов кислотного характера, таких как одно-, двух- и трехосновные карбоновые кислоты, является применение градиентных режимов элюирования растворами муравьиной кислоты при использовании пористого графитированного углерода в качестве неподвижной фазы. Определение этих аналитов необходимо при оценке качества пищевых продуктов и напитков, а также для нормального функционирования некоторых производств.

В докладе представлен краткий обзор литературы по различным хроматографическим методам разделения карбоновых кислот, области применения этих методов, способах детектирования, а также проблем, возникающих при анализе сложных смесей аналитов.

Описана предложенная ранее в нашей группе процедура промывки колонки, которая приводит к повышению селективности и эффективности разделения гидрофильных аналитов. Изучено влияние добавок в составе подвижных фаз, таких как: муравьиная кислота, формиат аммония и их смесь, на силу элюирования аналитов.

Представлены данные об изучении влияния длительности промывки и вида ступенчатого и линейного градиента, а также добавки органического элюента в растворы подвижных фаз на селективность и эффективность разделения карбоновых кислот на углеродном сорбенте Hypercarb.

Приведены оптимальные условия хроматографического разделения карбоновых кислот на колонке Hypercarb в режиме ионной хроматографии с применением линейного градиента муравьиной кислоты и добавки метанола.

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование органических соединений: современные методы и достижения

Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
s.g.dmitrienko@yandex.ru

Миниатюризация методов разделения и концентрирования, равно как и методов определения, – одно из направлений развития современной аналитической химии. В последние несколько десятилетий разработаны новые способы осуществления жидкость-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ) органических соединений, которые не только не противоречат принципам «зеленой аналитической химии», но и позволяют значительно упростить пробоподготовку, уменьшить или полностью исключить применение токсичных растворителей, сократить время анализа, объединить процессы экстракции и введения пробы в прибор в одну стадию.

В докладе обобщены имеющиеся данные по таким современным методам микроэкстракционного концентрирования органических соединений, как дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ, *dispersive liquid-liquid microextraction*) [1], капельная микроэкстракция (КМЭ, *single drop liquid-phase microextraction*) [2], мембранная микроэкстракция в полое волокно (ММЭ, *hollow fiber microextraction*) [2] и гомогенная жидкостная микроэкстракция (ГЖМЭ, *homogeneous liquid-phase microextraction*) [3]. Дана общая характеристика и классификация методов, рассмотрены способы осуществления и экспериментальные параметры, влияющие на эффективность концентрирования органических соединений, приведены примеры практического применения в процессе пробоподготовки различных объектов.

Отмечается, что среди перечисленных наиболее востребованным и быстро развивающимся методом является ДЖЖМЭ, с момента возникновения которой (2006 г.) разработано большое число вариантов, различающихся способом диспергирования экстрагента (ультразвуковое, вихревое, шприцевое диспергирование) и типом используемых растворителей. Обсуждаются особенности осуществления КМЭ путем прямого погружения капли растворителя в анализируемый раствор, КМЭ в свободном пространстве, КМЭ из капли в каплю, непрерывной проточной КМЭ, КМЭ с затвердевшей органической каплей. Рассматриваются двух- и трехфазные варианты ММЭ. Обсуждаются различные варианты ГЖМЭ, которые различаются способом образования фазы экстрагента: высаливанием, высахариванием, изменением pH или температуры, добавлением небольшого количества гидрофобного растворителя. Отмечается, что современный этап развития методов связан с появлением и применением зеленых экстрагентов – ионных жидкостей, растворителей с переключаемой гидрофильностью, глубоких эвтектических растворителей и супрамолекулярных растворителей.

Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7.

Библиографические ссылки

1. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 10. С. 867–884.
2. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 8. DOI: 10.31857/S0044450221080041
3. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Золотов Ю.А. Гомогенная жидкостная микроэкстракция органических соединений. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 11. С. 963–979.

Новый метод характеристики селективности жидких неподвижных фаз в газовой хроматографии

Зайцева Е.А., Долгоносов А.М.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
lil-dante@mail.ru

Выводы теории обобщенных зарядов и другие соотношения квантовой механики применены для решения задачи описания энергии межмолекулярных взаимодействий в газохроматографических системах по структуре молекул с учетом вкладов полярных, неполярных сил и водородной связи. В рамках этой задачи изучены энергетические вклады ван-дер-ваальсовых сил и природа водородной связи как частного случая донорно-акцепторной связи гидридов, описание которой, в свою очередь, является следствием универсального соотношения для ковалентной связи. Все модельные предположения и выводы теории проверены на разнообразных примерах реальных систем: от гомополярных и донорно-акцепторных межатомных связей и ван-дер-ваальсовых комплексов до гетерофазных систем пар-жидкость. Получено хорошее согласие между расчетом и экспериментом.

На базе развитой теории межмолекулярных взаимодействий разработан метод характеристики и классификации хроматографических неподвижных фаз (НФ) – метод трехпараметрической характеристики (ТПХ). Модель, лежащая в основе метода, проверена на непротиворечивость и преемственность по отношению к известным методам классификации. Метод ТПХ принципиально отличается от существующих эмпирических методов способностью к априорному расчету характеристик НФ по их строению. Это свойство позволило обнаружить для широко применяющихся в качестве хроматографических НФ полиэтиленгликолей зависимость характеристик селективности от молекулярной массы макромолекул [1]. Метод ТПХ улучшает и делает более обоснованным способ выбора НФ для разделения заданной группы веществ по принципу «подобное в подобном» и позволяет решать сложные задачи разделения геометрических изомеров. Объяснена инверсия селективности НФ при анализе геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот и предсказаны наиболее селективные фазы для разделения пар геометрических изомеров в зависимости от их структурной формулы [2].

Библиографические ссылки

1. Модель межмолекулярного взаимодействия с образованием водородной связи и ее применение для характеристики селективности хроматографических фаз на примере полиэтиленгликолей / Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. №8. С.1300-1311.
2. Факторы, определяющие селективность неподвижных фаз к геометрическим изомерам жирных кислот в анализе методом ГЖХ / Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. №12. С. 1119-1128.

Разделение стереоизомеров дипептидов на хиральных цвиттерионных колонках

Зиганшина Д.И., Климова Я.А., Аснин Л.Д.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермь, Россия
dahsha2012@ya.ru

Цвиттерионные хиральные неподвижные фазы (ХНФ) являются относительно новых добавлением к семейству адсорбентов для хиральной хроматографии [1]. Интерес к ним обусловлен возможностью их использования для разделения многокомпонентных энантиомерных смесей хиральных электролитов. К таковым относятся дипептиды, которые (за исключением глицилсодержащих) существуют в виде четырёх стереоизомеров, образующих две энантиомерные пары LL/DD и LD/DL. Поскольку глицин является ахиральной аминокислотой, то глицилсодержащие дипептиды образуют два энантиомера: L и D. В представленной работе изучаются закономерности разделения стереоизомеров дипептидов на двух новых ХНФ – ZWIX(a+) и ZWIX(a-) – полученных на основе сульфокислотных производных хинина.

Экспериментальные данные получены на хроматографе Ultimate 3000 (Thermo Fisher, Германия) с УФ-детектором при температуре 25 ºС и скорости подвижной фазы 0.4 мл/мин. Размер колонок ZWIX (a+) и ZWIX (a-) был 150 х 3 мм. В качестве подвижных фаз использовали водные растворы метанола с объемной долей спирта от 20 до 80%. Модельными аналитами служили стереоизомеры дипептидов Gly-Leu, Leu-Gly, Leu-Leu, Leu-Phe, Phe-Gly и Gly-Phe.

Не все энантиомерные пары могут быть разделены на данных ХНФ, но в тех случах, когда разделение наблюдалось, переход от колонки (a+) к (a-), как и ожидалось, приводил к изменению порядка выхода энантиомеров. Это связано с тем, что хиральные селекторы этих ХНФ являются энантиомерами по отношению друг к другу. Наилучшее разделение наблюдается для энантиомеров Leu-Phe. В общем стереоизомеры этого дипептида удерживаются прочнее, чем дипептиды, не имеющие остатка фенилаланина. Концентрация метанола в подвижной фазе по-разному влияет на удерживание разных дипептидов и даже для одного дипептида на удерживание разных стереоизомеров. Наблюдались убывающие, возрастающие и колоколообразные зависимости фактора удерживания от концентрации метанола. В докладе обсуждаются причины такого поведения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-26007.

Библиографические ссылки

1. Lämmerhofer M. // Anal. Bioanal. Chem. - 2014. - V. 406. - P. 6095-6103.

Сверхкритические флюидные технологии разделения и концентрирования в аналитической химии

Косяков Д.С.
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия
d.kosyakov@narfu.ru

В обзорном докладе рассматривается комплекс вопросов, связанных с развитием и внедрением в аналитическую практику до сих пор недооцененных исследователями методов разделения и концентрирования веществ с применением сверхкритических (СК) флюидов. Такие особенности веществ в СК состоянии, как высокая плотность, сравнимая с плотностью жидкостей, а также низкая вязкость, характерная для газов, делают их перспективными растворителями и экстрагентами различных классов соединений, отличающимися высокой эффективностью извлечения аналитов за счет интенсификации массообменных процессов. Наибольшее применение находит СК диоксид углерода, который, благодаря небольшим величинам критических параметров, нетоксичности, негорючести, а также доступности, рассматривается как экологически безопасный, «зеленый» растворитель. Для повышения растворяющей способности СК-CO_2 и регулирования селективности извлечения аналитов используются добавки органических растворителей и различных модификаторов. В докладе обсуждаются особенности фазовых равновесий в таких системах, влияние состава флюида на его физико-химические свойства, а также принципы направленного регулирования свойств экстрагентов на основе СК-CO_2. Рассматриваются основные современные техники и оборудование сверхкритической флюидной экстракции и примеры применения данного метода в аналитической практике.

Значительное внимание уделяется сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) как методу высокоэффективного, в том числе препаративного, разделения сложных смесей органических соединений, а также оптических изомеров. СФХ обеспечивает исключительно высокие скорости разделения и селективность, ортогональную традиционным методам обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. Современные подходы к оптимизации СФХ разделений основаны на изучении взаимодействий в системе сверхкритический флюид – неподвижная фаза – аналит и применении принципа линейных зависимостей свободных энергий. Хорошие перспективы связаны с внедрением гибридных методов анализа, основанные на онлайн-сочетании сверхкритической флюидной экстракции и СФХ.

На основе продемонстрированных в докладе преимуществ и недостатков СК экстракции и СФХ, рассматривается место СК технологий разделения и концентрирования, а также дальнейшие перспективы и тренды развития сверхкритических флюидных технологий в аналитической химии, направленные на повышение эффективности и скорости пробоподготовки и анализа, достижения максимальной экологичности аналитического цикла и миниатюризации используемого оборудования.

Работа поддержана грантами РФФИ № 18-29-06018 и 20-03-00416.

Новые методы выделения микроэкстрактов

Крылов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
k658995@mail.ru

Жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ЖЖМЭ) в сочетании с хроматографическими и спектральными методами анализа широко применяется для повышения чувствительности и эффективности определения малых количеств примесных компонентов в самых различных веществах. Среди разновидностей ЖЖМЭ наибольшее применение нашло дисперсионное микроэкстракционное концентрирование. Одним из главных направлений развития ЖЖМЭ является автоматизация. Выделение экстрактов, в большинстве случаев, проводят центрифугированием. К сожалению, центрифугирование осложняет автоматизацию ЖФМЭ. Кроме того, существует риск разрушения емкостей стеклянных концентраторов при центрифугировании. Поэтому по уровню автоматизации ЖЖМЭ пока еще отстает от твердофазной микроэкстракции. Предложены альтернативные методы выделения микроэкстрактов: флотационный и с применением импульсного ввода растворителя-деэмульгатора. Наибольшее применение нашел метод флотации. Принцип метода заключается в образовании комплексов «пузырек газа – частица экстракта» и их всплывании на поверхность жидкости. Достигнув поверхности водной фазы, пузырьки газа схлопываются, легкие экстрагенты (с плотностью меньшей, чем у воды) агрегируются в отдельный верхний слой, тяжелые (с большей плотностью, чем у воды) оседают на дно концентратора. Достоинство обоих способов деэмульсификации состоит в возможности использования больших объемов пробы (до 35 мл в публикациях). Отмечена экспрессность флотационной деэмульсификации. Барботирование газа через эмульсию экстрагента осуществляется механическим путем или с использованием химической реакции образования углекислого газа из карбонатов и кислот непосредственно в самом концентраторе. Оптимальные размеры микропузырьков газа должны составлять 0.1-0.2 мм. Весьма интересной разновидностью флотации является электрофлотация. Образование микропузырьков происходит в этом случае на платиновых электродах, впаянных в стеклянный экстрактор. Применение электрофлотации позволяет достаточно точно управлять размерами микропузырьков и процессом деэмульсификации посредством изменения подаваемого на электроды напряжения. Кроме того, метод свободен от введения внешних газов и других реактивов, которые могут являться источниками загрязнения пробы. В сообщении приводятся результаты применения альтернативных методов (в том числе автоматизированных) в микроэкстракционном концентрировании примесей. Достигнутые пределы обнаружения примесей находятся на уровне 0.0008–0.01 мкг/л.

25 лет развития жидкостно-жидкостной микроэкстракции: достижения и дальнейшие перспективы

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

Наукометрические исследования показывают, что микроэкстракционное концентрирование является одной из наиболее развиваемых областей аналитической химии. Жидкостно-жидкостное микроэкстракционное концентрирование (ЖЖМЭК) по темпам роста превосходит твердофазное. За десятилетие его доля увеличилась с 18% до 60%. Направлениями развития жидкостно-жидкостного микроэкстракционного концентрирования явились повышение эффективности и экспрессности извлечения аналитов, сокращение временных затрат, уменьшение объемов растворителей и использование нетоксичных экстрагентов в соответствии с концепцией зеленой аналитической химии. В сообщении рассмотрена хронология развития ЖЖМЭК. Проанализированы вопросы терминологии ЖЖМЭК.

Разработаны методы капельной, мембранной, трехфазной и дисперсионной микроэкстракции. Обсуждаются варианты осуществления последней наиболее распространенной разновидности ЖЖМЭК: дисперсионное с участием третьего компонента; с ультразвуковым воздействием; с вихревым и пневматическим диспергированием; с температурным пересыщением. Расширено число применяемых экстрагентов. Кроме традиционных растворителей (предельные и ароматические углеводороды, их галогенпроизводные и др.) перспективно использование бинарных смесей органических и неорганических веществ (низкоплавкие эвтектики, ионные жидкости и другие системы на основе воды). В сообщении рассмотрены вопросы оптимизации объемов экстрактов и их связь с методом анализа.

Предложено множество устройств, позволяющих извлекать легкие и тяжелые по плотности экстракты. Выделение экстрактов, в большинстве случаев, проводят центрифугированием. К сожалению, центрифугирование осложняет автоматизацию ЖЖМЭК. Поэтому по уровню автоматизации ЖЖМЭК пока отстает от твердофазной микроэкстракции. Некоторые успехи в автоматизации достигнуты для капельной и пленочной микроэкстракции, перспективно использование мембранного и флотационного извлечения экстрактов.

Расширился круг объектов, анализируемых с применением микроэкстракции. Кроме воды (59%), это пищевые продукты (21%), биологические жидкости (8%), объекты окружающей среды (4%), высокочистые вещества и технические образцы (4%), фармацевтические препараты (3%). Анализ образцов твердых веществ проводится через их растворение в матрицах на водной основе. Достигнутые пределы обнаружения находятся на уровне 0.0002–0.005 мкг/л.

Об истории и современных тенденциях в пробирной плавке

Кузнецов А.П., Коротков В.А.
ООО «Никелевый штейн», Королев
kuznetsov248@mail.ru
ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург
KorotkovVA@nornik.ru

Классические пробирные методы концентрирования драгоценных металлов (ДМ) - плавка на свинцовый сплав и никелевый штейн имеют важное промышленное значение из-за их эффективности и успешного сочетания с современными инструментальными способами измерений. Пробирная плавка особенно востребована при анализе «бедных» объектов с неоднородным распределением в них ДМ. Использование в качестве коллектора олова, меди и её сплавов ограниченно, в первую очередь, из-за сложности разделения ДМ и основы коллектора. Значительный вклад в развитие пробирных методов внесли работы российских ученых В.Я. Мостовича, И.Н. Плаксина, С.М. Анисимова, Л.П. Колосовой, Ф.П. Даниловой, Н.Н. Поповой, Н.Л. Фишковой, монографии под ред. И. Ф. Барышникова и Ю.А. Карпова.

При плавке на свинцовый коллектор используют два основных варианта – с купелированием свинца до серебряного королька и неполным купелированием до сокращенного свинцового сплава. Первый способ применяют при определении Au и Ag, а также Pt и Pd. Второй рекомендован при анализе и на редкие спутники платины. Важной вехой может стать внедрение разработанной компанией «Норильский никель» с привлечением зарубежных фирм автоматизированной пробирной лаборатории, предназначенной для определения ДМ в сульфидных медно-никелевых рудах с плавкой на сокращенный свинцовый сплав. Но об успешности этого проекта из-за сложности задачи говорить рано.

На IX Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов (Красноярск, 1973) был сделан доклад авторов А.П. Кузнецова, Ю.Н. Кукушкина и Д.Ф. Макарова «Использование никелевого штейна в качестве коллектора благородных металлов в анализе “бедных” материалов». В этой пионерской работе (ЖАХ, 1974) сообщили о новом коллекторе, его характерных особенностях и возможностях применительно к анализу медно-никелевых руд и продуктов их переработки на содержание всех ДМ. Предложенный метод пробирно-химического концентрирования обеспечивал высокую надежность определения всех платиновых металлов, включая Rh, Ru, Ir и Os. В ряде случаев Au и Ag в повышенном количестве переходили в тигельный шлак. Исследование показало, что полнота извлечения всех 8-и ДМ достигалась при плавке на металлизированный никелевый штейн (1976 год) или использовании монофлюса (2006, 2013). Исследован фазовый состав коллектора и распределение ДМ по фазам. Установлено, что коллектор представляет собой гомологический раствор сульфидов Ni_3S_2, Cu_2S, FeS и металлизированной фазы, содержащей основную долю ДМ (1982).

В настоящее время плавка на штейн формализована в виде СТП, ОСТ и ГОСТ Р 55558-2013 (Гипроникель) и используется на многих предприятиях России в комбинации с атомно-эмиссионным, масс-спектрометрическим и другими конечными способами.

Выбор метода определения галлия и скандия в золах от сжигания углей и продуктах их выщелачивания

Кунилова И.В., Сыса П.А., Лавриненко А.А.
ИПКОН РАН, г. Москва
ecoreagent@yandex.ru

Зола от сжигания углей содержит сконцентрированные ценные элементы, в т.ч. галлий и скандий. Для разработки технологий их извлечения необходимо концентрирование и определение ценных элементов в твердой и жидкой фазах. В докладе обсуждаются методы прямого определения и после концентрирования с использованием методов осаждения и сорбции, а также эффективность способов устранения влияния мешающих веществ.

Исследование полимеров с внутренней пористостью методами обращенной газовой хроматографии

Курганов А.А., *Канатьева А.Ю., Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е.*
Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия
kurganov@ips.ac.ru

Современная газовая хроматография (ГХ) широко использует высокомолекулярные соединения как в пробоподготовке (например, твердофазная экстракция), так и в качестве неподвижных фаз. Все полимеры, предлагаемые современной полимерной химией, с точки зрения ГХ можно подразделить на два типа: полимеры одной группы не обладают никакой пористостью, тогда как полимеры второй группы имеют отчетливую пористую структуру и сохраняют ее в процессе эксплуатации. Среди полимеров второй группы особый интерес вызывают полимеры с внутренней пористостью (ПВП), которые самопроизвольно формируют пористую структуру при выделении полимера из раствора. В стремлении улучшить диффузионные свойства этих полимеров, были предприняты многочисленные попытки получения стерически затрудненных полимеров. Новые фазы могут быть легко нанесены на стенки капиллярной колонки традиционными методами. Для них можно ожидать уникальной селективности и хорошей термостабильности. Основной недостаток новой фазы связан с эффектом физического старения, вследствие которого матрица постепенно перестраивается, уменьшая долю неравновесного свободного объема. Процесс этот медленный, но заметно ускоряется при повышении температуры. Поскольку в ГХ разделения обычно проводятся при повышенных температурах, то ускоренное старение стационарной фазы приводит к постепенному уменьшению времен удерживания аналитов. Поиск более устойчивых к физическому старению стационарных фаз среди ПВП является актуальной задачей. В этой публикации представлены результаты исследования свойств серии стационарных фаз на основе новых ПВП методами обращенной газовой хроматогафии (ОГХ) для получения таких характеристик как энтальпия и энтропия сорбции модельных сорбатов, диффузионные характеристики и т.п. Особое внимание будет уделено фундаментальным основам ОГХ в приложении к полимерным аналитам и интерпретации получаемых хроматографических данных.

Оценка межмолекулярного взаимодействия на основе расчетных параметров атом-атомных потенциалов

Лекомцев А.С.
Российский университет кооперации, Волгоградский кооперативный институт
Волгоград
a-lek@mail.ru

Расчет процессов адсорбции и сольватации методом атом-атомных потенциалов (ААП) требует знания парных межатомных потенциалов [1]. Как правило, их получают путем оценки параметров межмолекулярного взаимодействия посредством некоторых теоретически обоснованных схем расчета с последующей подгонкой параметров таких потенциалов под экспериментальные адсорбционные данные [2], но соотнесение результатов применения расчетных и подгоночных параметров потенциалов требует отдельного изучения.

Представляя ААП в форме Бакингема-Корнера (1), его коэффициенты можно

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B\exp(qr) \qquad (1)$$

оценить согласно [2]: C_1 – по формуле Кирквуда-Мюллера, C_2 – по формуле Маргенау, B – через остальные коэффициенты и равновесное расстояние r_0 взаимодействующих атомов. Коэффициенты C_1 и C_2 в этих формулах получены на основе значений поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов с учетом их окружения, рассчитанных по общепринятым аддитивным схемам [3]. Однако, результаты в этом случае являются завышенными и требуют подгонки к экспериментальным данным.

В качестве опорных величин можно использовать результаты изучения адсорбции предельных и ароматических углеводородов на поверхности графитированной термической сажи. Данные для этих классов соединений лишены резкого влияния вклада гетероатомов и являются чувствительным индикатором при оценке возможности использования различных вариантов расчетных ААП.

Проведенное нами исследование показало, что параметры адсорбции предельных углеводородов, вычисленные с использованием «расчетных» коэффициентов ААП, хорошо согласуются с соответствующими результатами, полученными на базе «экспериментальных» величин [4]. Расширение указанного подхода на ароматические углеводороды продемонстрировало работоспособность метода. Так, максимальная и средняя энергии адсорбции алкилароматических углеводородов на базисной грани графита, полученные посредством «расчетных» коэффициентов ААП, тесно коррелируют (n =12, R^2 = 0,992) с соответствующими величинами, рассчитанными на базе «экспериментальных» коэффициентов.

Полученные результаты подтверждают возможность использования при изучении сорбционных процессов потенциалов межатомных взаимодействий, рассчитанных на основе аддитивных значений 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.
4. Лекомцев А.С. Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез. Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием. Краснодар, 27 сентября – 3 октября 2020 г. / Краснодар, 2020. – 183 с. С.118.

Фракционирование в поле в потоке (FFF) - аналитические системы разделения макромолекул и био-нанообъектов

Лермонтов А.С.
ООО «Соктрейд Ко», Москва
asl@soctrade.com

В последние несколько десятилетий помимо традиционных объектов аналитической химии – простых молекул, функциональных групп и атомов, появился огромный класс искусственных и природных нанообъектов, которые также нуждаются в разделении и анализе. В связи с этим постоянно совершенствуются и методы их разделения, и методы их анализа. Универсальными методиками, позволяющими разделять широкий круг подобных объектов, являются ГПХ/ЭХ – гель-проникающая/эксклюзионная хроматография с неподвижной фазой и, созданное в 70-х годах прошлого столетия FFF – фракционирование наночастиц в поле в потоке без неподвижной фазы [1].

Для фракционирования организуется поток жидкости глубиной несколько десятков микрон. На наночастицы в данном потоке действуют две силы – одна прижимает частицы ко дну или стенкам канала, а вторая возникает за счет диффузии и стремится увести частицу как можно дальше от стенки. В качестве первой силы в доступных в настоящий момент приборах используется сила давления перпендикулярного потока (AF4, HF5), центробежное поле (CF3), термическое поле (TF3) и электрическое поле (EAFFF). В зависимости от природы силы можно достичь разделения не только по размерам, но и по плотности, заряду или природе макромолекул. Важным отличием от ГПХ, помимо крайне невысоких требований к элюенту, является отсутствие сдвиговых сил и трения, что позволяет сохранить любые агломераты без их разрушения. На выходе из канала фракционирования частицы выходят от мелких к крупным.

Возможность выбора элюента играет большую роль, как для макромолекул, т.к. можно использовать очень сильные растворители, способные растворять, например, СВМПЭ и подобные полимеры, для определения их молекулярно-массового распределения или разветвленности, так и традиционные буферные растворы для предохранения очень чувствительных белков, экзосом или везикул во время их разделения. Возможность регулировки «прижимной» силы позволяет настраивать тонкое разделение или выделение интересующих исследователей объектов.

В докладе приводится краткая история метода, описываются принципы разделения в коммерчески доступных полях, а также приводятся последние данные по разделению различных макромолекул полимеров и биохимических нанообъектов методами фракционирования и их детектированию с помощью различных проточных детекторов.

Библиографические ссылки

1. Лермонтов А.С., Родченкова В.В. Системы проточного фракционирования макромолекул и наночастиц в поперечных полях // Аналитика, т.9, №1, 2019 стр. 76.

Как ориентироваться в многообразии методов разделения

Москвин Л.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
moskvinln@yandex.ru

К настоящему времени предпринималось несколько попыток привести в единую систему бесконечное многообразие методов разделения. Но ни одну из них нельзя признать удачной. Об этом свидетельствует бессистемность рассмотрения методом разделения, как в отечественных, так и в зарубежных учебниках аналитической химии. В представляемом докладе автор предлагает свою версию классификации и приводит аргументы в ее обоснование. В качестве первого критерия систематизации методов разделения предлагаются: агрегатное состояние фаз, образующихся в процессе разделения, использующихся для его осуществления за счет различий в межфазном распределении разделяемых веществ, а в последнем случае являющихся средой, в которой разделение веществ осуществляется под воздействием внешних сил, приложенных к ним. Вторым критерием служат способы осуществления процессов образования новых фаз, процессов межфазного распределения или природа сил, вызывающих пространственное перемещение частиц разделяемых веществ в пределах одной фазы или переход из одной фазы в другую.

По предлагаемым критериям все методы разделения гомогенных смесей веществ делятся на пять групп:

- методы, основанные на образовании выделяемыми веществами новых фаз;
- методы, основанные на различиях в межфазном распределении, с выделением в отдельную группу хроматографических методов;
- мембранные методы, основанные на индуцированных переходах веществ из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу;
- методы внутрифазного разделения, основанные на различиях в скоростях и направлениях пространственного перемещения частиц разделяемых веществ в пределах одной флюидной фазы под действием различных полей;
- комбинированные методы, основанные на различных сочетаниях признаков предыдущих групп.

Каждая из групп методов в приведенной таблице, нуждается в своей классификации по своим, характерным для этой группы признакам, о которых автор говорит в дальнейшем и подробно описывает в статье, приведенной в выпуске ЖАХа.

Технология сухих пятен крови. Современное состояние и перспективы

Нестеренко П.Н.
Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Биохимический анализ крови является повсеместным и наиболее важным видом лабораторного анализа, позволяющим оценить работу живых организмов по содержанию в плазме различных химических веществ, представляющих, главным образом, совокупность метаболитов, отражающих состояние белкового, углеводного, липидного и минерального обмена, а также активность некоторых ферментов. Отбор, и, особенно, хранение и транспортировка образцов крови строго регламентируются соответствующими документами и, обычно, требуют специальных условий, таких как использование изотермических емкостей с хладагентами, поддерживающими температуру от 4 до 8 градусов Цельсия, а также добавления стабилизаторов и ингибиторов ферментов. При отсутствии возможности анализа в отведенные сроки образцы замораживают и хранят при -20^{o}C, при этом важно отметить, что разрешается только однократное размораживание образцов до анализа.

Понятно, что для стран с низкой плотностью населения (Австралия, Россия, Канада) и слаборазвитых стран вопрос отбора, хранения и транспортировки образцов крови является высокоактуальной задачей здравоохранения. Для решения соответствующих проблем используется технология сухих пятен крови (ТСПК). Данная технология с использованием сухих пятен крови на фильтровальной бумаге была предложена в 1960-е годы для определения фенилаланина и диагностики фенилкетонурии у новорожденных детей. С тех пор ТСПК получила широкое распространение для решения задач биохимического анализа

Настоящий доклад посвящен современному состоянию ТСПК и перспектив развития этого метода пробоподготовки для биохимического анализа. Основное внимание будет уделено устройствам для отбора и аппликации проб, свойствам современных пористых носителей для хранения проб и особенностям анализа пятен крови.

Определение аминоспиртов хроматографическими методами

Новикова И.В., Алексенко С.С., Новиков Р.И., Смирнова Ж.В.
Центральная лаборатория по химико-аналитическому контролю за работами в области химического разоружения Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») ГНЦ РФ, Москва
dir@gosniiokht.ru

Аминоспирты (АС) – это исходные материалы в производстве гербицидов, эмульгаторов, детергентов, бактерицидных и косметических средств. Водные растворы АС используются в нефтегазовой промышленности для нейтрализации серосодержащих соединений. Неэффективное удаление и/или ненадлежащая утилизация АС может стать причиной неблагоприятного влияния на окружающую среду и здоровье человека. Загрязнение АС в результате антропогенной деятельности человека делает необходимым контроль их содержания в объектах окружающей среды. Другой аспект важности определения АС – отнесение их к веществам, включенным в Списки Приложения Конвенции о запрещении разработки, производства накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. Так, в процессе трансформации азотсодержащих токсичных химикатов в окружающей среде образуют АС различного строения. Последние являются также и прекурсорами токсичных химикатов (ТХ). Следовательно, необходимо создавать и совершенствовать лабораторные методы определения в различных объектах долгоживущих продуктов деструкции ТХ и их реакционных продуктов, получивших общее название «маркеров» ТХ. Задача их идентификации важна при проведении химико-аналитических исследований по выявлению и расследованию случаев нелегальной деятельности в области производства, применения и хранения ТХ.

Проанализированы публикации за последние 20 лет, посвященные современным методам определения АС, включая результаты авторов. Акцентировано внимание на сочетании методов газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием в разделении и идентификации как интактных продуктов деструкции, так и, преимущественно, их силильных и ацильных производных. Обобщены данные по условиям реакций дериватизации, применяемым реагентам, условиям определения АС методами газовой и жидкостной хроматографии. Отмечены различные способы концентрирования соединений в пробоподготовке воды, почвы, биоматериалов.

Растворители с «переключаемой гидрофильностью» как новые эффективные экстрагенты для микроэкстракционного выделения

Почивалов А.С., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
alexpochival@bk.ru

Микроэкстракционные методы зарекомендовали себя в качестве доступной и эффективной альтернативы традиционным подходам к проведению экстракционных процессов. В последние годы активно развивается метод жидкостной микроэкстракции в экстрагенты с «переключаемой гидрофильностью», способные переходить из гидрофильной формы в гидрофобную при изменении кислотности пробы. Это позволяет добиться высокой скорости массопереноса целевых аналитов за счет *in situ* образования диспергированной фазы экстрагента. В настоящий момент изучено несколько классов кислотных и основных экстрагентов, проявляющих подобные свойства. Первые представлены высшими карбоновыми и фосфорорганическими кислотами, а также глубокими эвтектическими растворителями на их основе, в то время как вторые – вторичными и третичными аминами. Аналитические возможности метода показаны при определении аналитов различной полярности в биологических жидкостях, пищевых продуктах, природных водах и донных отложениях, что отражает актуальность изучаемого направления. В докладе будут рассмотрены основные подходы к реализации микроэкстракционного выделения аналитов в перечисленные выше экстрагенты, в том числе в автоматизированном варианте. Особое внимание будет уделено их преимуществам и недостаткам с обобщением предпочтительной сферы применения и дальнейших перспектив в исследованиях.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-13-00020).

Тенденции развития методов концентрирования летучих органических соединений

Родинков О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
o.rodinkov@spbu.ru

В докладе рассмотрены тенденции развития методов концентрирования летучих органических соединений (**ЛОС**) при анализе различных объектов. Наряду с общими трендами, такими как миниатюризация, автоматизация и гибридизация, есть специфические, характерные для концентрирования ЛОС. Это развитие методов пассивного пробоотбора, осуществление режима равновесного насыщения экстракционной фазы при незначительной степени извлечения аналитов из пробы, развитие методов непрерывного выделения ЛОС из потока анализируемой среды в поток экстрагента. Непрерывные методы концентрирования, прежде всего, мембранные и хроматомембранные позволяют решать многие актуальные проблемы концентрирования ЛОС: предотвращают образование артефактов в процессе хранения и транспортировки проб, минимизируют влияние «человеческого» фактора, создают необходимые предпосылки для автоматизации всего цикла анализа.

По-прежнему популярны сорбционные методы концентрирования ЛОС (твердофазная экстракция) с ориентацией на хроматографический анализ концентратов. Наряду с разработкой новых, в первую очередь, углеродных и наноуглеродных сорбентов, в последние годы предложены разнообразные схемы микроэкстракционного выделения ЛОС и последующей десорбции. В случае наноуглеродных материалов особенно перспективны поверхностно-слойные композиционные сорбенты, в которых микродисперсный сорбент нанесен на поверхность относительно крупнодисперсного носителя с небольшим сопротивлением потоку анализируемой среды. С точки зрения достигаемых пределов обнаружения ЛОС и в рамках концепции «зеленой химии» наиболее эффективны термодесорбция с газохроматографическим и десорбция субкритической водой с жидкостнохроматографическим определением аналитов. Несмотря на ведущую роль хроматографических методов анализа, нередко более рациональным является фотометрическое или электрохимическое определение сконцентрированных ЛОС.

Автор выражает благодарность РФФИ (грант 20-03-00285а) за поддержку работы.

Новые тенденции в разделении и концентрировании при анализе биомедицинских проб

Савельева Е.И.
НИИ Гигиены профпатологии и экологии человека ФМБА России
Ленинградская область
esavelieva59@mail.ru

При определении микроконцентраций ксенобиотиков, их метаболитов и аддуктов с биомолекулами важнейшим процессом является отделение аналитов от макрокомпонентов матрицы, реализуемое с помощью различных видов экстракции. Экстракцию, концентрирование и очистку, а иногда и дериватизацию предпочтительно объединить в одной стадии, в формате микрометодов и в соответствии с принципами зеленой химии. В качестве ключевых тенденций можно выделить миниатюризацию и автоматизацию разделения и концентрирования. Инновации в этой области могут быть связаны с применением новых технологий или новых материалов. Примером новых технологий с использованием новых материалов является экстракция глубокими эвтектическими растворителями, иммобилизованными на электромембранах, гидрофильной целлюлозе, гидрофобных полиэфирах. Плодотворной идеей представляется использование иммобилизации биопроб или фракции целевых аналитов на различных носителях (в простейшем случае на бумаге) для обеспечения хранения и доставки биообразцов в стационарные лаборатории. В качестве нового средства для микроэкстракции можно упомянуть таблетки, покрытые тонким слоем полимера с молекулярным отпечатком или оксида графена. Магнитные сорбенты в форме наночастиц, нанокомпозитов, спонжей, пен, гидрогелей широко используются в разделении и концентрировании при анализе биомедицинских проб. С использованием магнитного адсорбента авторам [1] удалось объединить определение в моче гидроксилированных полиароматических углеводородов и маркера повреждения ДНК – 8- гидрокси -2’-деоксигуанозина. Определение в одном анализе биомаркеров экспозиции и эффекта чрезвычайно актуально для токсикологии. Метод иммуномагнитной сепарации, широко используемый в биологии, в аналитике пока нашел лишь ограниченное применение. При этом многолуночные планшетные методы, используемые биохимиками, взяты на вооружение для организации потокового режима подготовки биопроб с применением различных вариантов микроэкстракции. В работе [2] методы жидко-жидкостной экстракции при анализе биопроб в порядке убывания частоты их применения представлены следующим образом: микроэкстракция в полом капилляре, электромембранная, микроэкстракция растворителем в полупроницаемой магнитной мешалке, однокапельная, дисперсионная, микроэкстракция всплывающей затвердевающей каплей. В этом ряду дисперсионная микроэкстракция, на наш взгляд, выглядит недооцененной и имеет хорошую перспективу применения в анализе биопроб в случае преодоления проблемы загрязнения микрокапли экстрагирующего растворителя белковым осадком.

Библиографические ссылки

1 H. Gan, H. Хию Talanta 201 (2019) 271e279.
2 M. Abdel-Rehim et al. Journal of Chromatography A 1616 (2020) 460790.

Эффективные способы концентрирования и введения концентрата микропримесей в спектральном анализе высокочистых веществ и функциональных материалов

Цыганкова А.Р.[1,2]
[1]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
[2]*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
alphiya@niic.nsc.ru

Основа современного материаловедения – это вещества с низким содержанием технологически важных примесей. С точки зрения исследования собственных физико-химических и химико-аналитических свойств – получение простых высокочистых веществ является важной фундаментальной задачей. При этом открытие уникальных свойств высокочистых веществ, способствует увеличению области практического применения таких соединений.

Развитие методов очистки веществ и развитие инструментальных многоэлементных методов анализа с низкими пределами обнаружения примесей – это тесно связанные научные области. Постоянное ужесточение требований, предъявляемых к составу особо чистых веществ, обуславливает необходимость расширения списка определяемых микропримесей с одновременным снижением их пределов обнаружения. Стоит отметить, что с применением предварительного концентрирования можно достигнуть низких пределов обнаружения на оборудовании предыдущего поколения.

В докладе будут подробно освещены различные эффективные способы концентрирования микропримесей:

• применение различных вариантов реакционной отгонки для широкого круга высокочистых объектов (высокочистые химические реактивы [1], кремний [2,3], германий их оксиды [4,5]; висмут [6], кадмий [7], теллур, оксид молибдена [8], оксид вольфрама [9] и др.);

• с использованием микроволнового излучения;

• применение электротермического испарения концентратов микропримесей

в сочетании с современными многоэлементными спектральными методами – атомно-эмиссионная и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП, МС ИСП). Будет проведено сравнение достигнутых метрологических характеристик для указанных подходов в сочетании с АЭС ИСП и МС ИСП.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

Библиографические ссылки

1. Medvedev, N. S., Tsygankova, A. R., Kukarin, V. F., & Saprykin, A. I. (2014). *Journal of Analytical Chemistry*, 69(6), 590-597.
2. Shaverina, A. V., Tsygankova, A. R., & Saprykin, A. I. (2015). *Journal of Analytical Chemistry*, 70(1), 28-31.
3. Shaverina, A. V., Tsygankova, A. R., Shelpakova, I. R., & Saprykin, A. I. (2013). 49(14), 1283-1287.
4. Petrova, N. I., Tsygankova, A. R., & Saprykin, A. I. (2014). *Journal of Analytical Chemistry*, 69(12), 1199-1205.
5. Guselnikova, T. Y., & Tsygankova, A. R. (2021). *Inorganic Materials*, 57(4), 409-416.
6. Tsygankova, A. R., Makashova, G. V., Shelpakova, I. R., & Saprykin, A. I. (2014). *Inorganic Materials*, 50(14), 1397-1401.
7. Lundovskaya, O. V., Medvedev, N. S., Tsygankova, A. R., Volzhenin, A. V., & Saprykin, A. I. (2021). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 177, 106049.
8. Medvedev, N. S., Malitskii, A. V., Tsygankova, A. R., & Saprykin, A. I. (2018). Journal of Analytical Chemistry, 73(6), 533-538.
9. Ivanov, I. M., Stenin, Y. G., Makarov, E. P., Denisova, T. N., & Tsygankova, A. R. (2008). *Inorganic materials*, 44(12), 1330-1333.

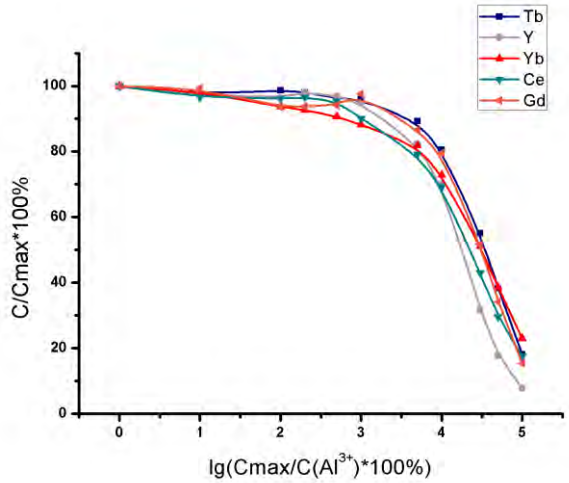
Влияние алюминия на аналитический сигнал РЗЭ при анализе растворов методом АЭС МИП

Чибирев Е.О., Конькова Е.К., Гарифзянов А.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань
EKKonkova@stud.kpfu.ru

В настоящее время самым распространённым методом анализа редкоземельных элементов в минералах и рудах является атомно-эмиссионная спектроскопия индуктивно-связанной плазмы. При этом данный метод является достаточно дорогостоящим и сложным в эксплуатации. Поэтому актуальной проблемой является создание не уступающих по эффективности, но более дешевых вариантов эмиссионной спектроскопии с плазменным источником возбуждения спектров. Одним из них является атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой индуцированной плазмы. Достоинством данного метода является использование азота в качестве плазмообразующего газа вместо аргона, что значительно понижает эксплуатационные расходы. Однако температура азотной микроволновой плазмы заметно ниже, чем аргоновой ИСП, что может приводить к существенному возрастанию матричных помех. Целью данной работы являлось исследование мешающего влияния алюминия на определение редкоземельных элементов методом атомной эмиссионной спектроскопии микроволновой плазмы на приборе Agilent 4100M.

Исследовано влияние концентрации алюминия в интервале от $5*10^{-5}$ до 0,5 моль/л на интенсивность ионных аналитических линий *Э(II)* при анализе растворов, содержащих до 100 мг/л трехзарядных катионов иттрия, церия, гадолиния, тербия, иттербия. В соответствии с методическими указаниями по эксплуатации спектрометра, в исследуемый раствор вводилась азотная кислота (0,1 моль/л).

На рисунке показано относительное изменение аналитического сигнала определяемого элемента в зависимости от концентрации алюминия.



Для каждого из анализируемых металлов наблюдается резкое уменьшение аналитического сигнала с возрастанием концентрации алюминия, при концентрации алюминия 0,5 моль/л сигнал падает в среднем на 90%. Разработаны методические рекомендации для устранения матричного эффекта алюминия при определении РЗЭ.

Глубокие эвтектические растворители не только эффективные экстрагенты

Шишов А.Ю., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург
andrey.shishov.rus@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой смесь двух или более компонентов, температура плавления которой существенно ниже температур плавления исходных веществ. Экологическая безопасность, простота приготовления в лабораторных условиях и низкая стоимость ГЭР привели к тому, что они в последнее время находят все более широкое применение в аналитической химии. Наибольшее распространение ГЭР получили в методах разделения и концентрирования как эффективные экстрагенты для выделения как гидрофобных, так и гидрофильных аналитов из различных объектов анализа. Однако, возможность их применения не ограничивается использованием только в качестве экстрагентов. В данном докладе будет представлена классификация ГЭР по критерию их стабильности в водной фазе. Будут представлены возможности и примеры выделения аналитов из жидких, твердофазных и газообразных проб в фазу ГЭР. Кроме того, будут рассмотрены различные схемы реализации жидкостной микроэкстракции на принципах образования и разрушения ГЭР и способы их автоматизации на принципах проточных методов. Будет продемонстрирована возможность применения эвтектических соединений в качестве эффективных диспергаторв при проведении дисперсионной жидкостной экстракции. Также показана возможность одновременного применения эвтектических растворителей и как экстрагентов, и как как реактивов для дериватизации аналитов для перевода их в аналитическую форма непосредственно в процессе экстракции. Также будет показана возможность модификации различных сорбционных материалов эвтектическими растворителями для метода твердофазной микроэкстракции. В докладе будут затронуты проблемы и ограничения, связанные с применением ГЭР в химическом анализе, а также основные перспективы развития данного направления.

Работа поддержана грантом РНФ 21-13-00020. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре методы анализа состава веществ СПбГУ.

II. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Адсорбция оптически активных веществ на энантиоморфных кристаллах цитозина

Аллаярова Д.А., Гильфанова Э.Л., Шаяхметова Р.Х., Гуськов В.Ю.
Башкирский государственный университет, г.Уфа
suhareva470@mail.ru

В настоящее время всё большее внимание уделяется проблеме получения оптически активных веществ из рацематов. Среди используемых методов, выделяются хроматографические способы разделения, с использованием хиральных неподвижных фаз. Возможности классических хиральных неподвижных фаз, основанных на молекулярной хиральности, близки к исчерпанию. Поэтому представляет интерес поиск новых подходов к хиральному распознаванию. В связи с этим в представленной работе исследована способность энантиоморфных кристаллов цитозина к хиральному распознаванию при адсорбции энантиомеров лимонена.

Для получения энантиоморфных кристаллов цитозина было использовано созревание Виедмы. Для реализации последнего применялись две методики, с применением метального и водного растворителей. В первой методике раствор цитозина, нагретый до 60 °С, медленно охлаждался до комнатной температуры при интенсивном размешивании. Во втором случае пересыщенный (с добавлением 25%-ного избытка цитозина) раствор размешивался в присутствии стеклянных шариков для создания «эффекта мельницы». Исследование проводилось методами адсорбции энантиомеров ментола из растворов с хроматографическим контролем, MD-расчётов адсорбции лимоненов на {001} грани кристалла цитозина, а также обращенной газовой хроматографии. По полученным данным были построены изотермы адсорбции. Отличие изотерм энантиомеров друг от друга определялось с помощью t-критерия.

На основании данных по адсорбции энантиомеров лимонена установлена способность энантиоморфных кристаллов цитозина к хиральному распознаванию. Из четырех подготовленных неподвижных фаз только образцы, приготовленные из метанола, показали способность к хиральному распознаванию. В случае образцов, полученных из воды, при кристаллизации образуется ахиральный моногидрат цитозина. Данные MD-расчётов также показывают способность кристаллов к хиральному распознаванию. Компьютерное моделирование адсорбции лимоненов и изотермы адсорбции ментолов позволили установить, что хиральное распознавание исчезает при формировании второго слоя адсорбата. Возникновение способности кристаллов цитозина к селективной адсорбции энантиомеров обусловлено появлением латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что супрамолекулярная хиральность энантиоморфного кристалла оказывает влияние не на отдельную молекулу энантиомера, а на систему из множества молекул, объединённую в адсорбционный слой с локализацией молекул на адсорбционных центрах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10079).

Сорбционное концентрирование целевых примесей в оксиде неодима

Архипенко А.А., Петрова К.В., Короткова Н.А., Барановская В.Б.
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук
alexandra622@mail.ru

Использование материалов на основе редкоземельных металлов (РЗМ) увеличивается с каждым годом. Их уникальные свойства востребованы в производстве лазерных, оптических, магнитных материалов и в ряде других областей науки и техники. Эффективность производства и применения материалов на основе РЗМ кардинально зависит от точности результатов химического анализа, применяемого на всех этапах процесса от сырья до готовой продукции. Наряду с высокочувствительными инструментальными методами: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП), атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с ИСП и дуговым возбуждением (ДВ), необходимо применение их комбинированных вариантов с предварительным отделением и концентрированием примесей. Особенно актуальна эта задача для установления качества РЗМ материалов по целевым компонентам.

Данная работа посвящена исследованию и разработке метода АЭС-ДВ с предварительным сорбционным концентрированием примесей в оксиде неодима, предназначенного для производства магнитных материалов. Выбор аналитического метода обусловлен чувствительностью, многоэлементностью, доступностью, а также высокими метрологическими характеристиками результатов анализа материала в твёрдой фазе. К оксиду неодима предъявляют требования по содержанию таких целевых примесей как редкоземельные элементы (РЗЭ) - La, Ce, Pr, Sm, Eu, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Ag, Al, Cu, Fe, Ga, Mn, Mo, Ti, V. Часть элементов может быть определена напрямую, но для РЗЭ необходимо применение предварительного отделения и концентрирования. В данной работе показана эффективность применения S-, N-содержащих сорбентов для выделения РЗЭ, Mo и Cu. Достигнута степень извлечения 92-99%. АЭС-ДВ применён для прямого анализа сорбата в твёрдой фазе. Изучены условия применения данного метода: выбраны электроды, сила тока, соотношение буферной смеси и анализируемого сорбента. Оценены метрологические характеристики метода.

Сорбционное разделение молибдена и вольфрама с использованием оксида марганца (IV)

Белозерова А.А., Печищева Н.В., Бурдин М.И., Шуняев К.Ю.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург
aa_belozerova@mail.ru

Молибден и вольфрам вследствие близости их химических свойств часто сопутствуют друг другу в рудных месторождениях и вторичных сырьевых источниках, их разделение является сложной задачей.

В настоящее время гидратированные оксиды и гидроксиды металлов, например, гидратированные оксиды титана, циркония, олова, железа и др. широко используются для сорбции ионов металлов из растворов, поскольку просты в применении и эффективны. Одним из таких сорбентов является оксид марганца (IV) и материалы на его основе [1]. Известно, что оксид марганца (IV) способен сорбировать вольфрам и молибден. В работе [2] показана и теоретически обоснована возможность сорбционного разделения вольфрама и молибдена на оксиде марганца (IV).

Целью данной работы было изучить возможность разделение вольфрама и молибдена с использованием оксид марганца (IV), полученного при введении в раствор соли перманганата калия и избытка соли марганца (II) при этом процесс осаждения оксида марганца (IV) и сорбцию вольфрама и молибдена проводили одновременно, в отличие от работы [2], где предварительно полученный оксид марганца (IV) помещали в растворы, содержащие вольфрам и молибден. Содержание ионов вольфрама и молибдена в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре «SpectroBlue».

Были установлены оптимальные условия разделения вольфрама и молибдена на оксиде марганца (IV) (pH, время сорбции, количество исходных реагентов). При оптимальном pH были построены изотермы сорбции вольфрама и молибдена, которые были обработаны при помощи адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха. Наиболее точно процесс сорбции вольфрама и молибдена описывает модель Фрейндлиха.

В результате проведенных исследований было установлено, что молибден лучше сорбируется на оксиде марганца (IV), в отличие от работы [2], где сорбция вольфрама на оксиде марганца (IV) выше. Результаты исследований могут быть использованы при разработке методик разделения вольфрама и молибдена, как в аналитических целях, так и в целях получения чистых соединений молибдена без примесей вольфрама.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Библиографические ссылки

1. S. M. Husnain, U.Asim, A.Yaqub, F.Shahzad, N. Abbas. Recent trends of MnO_2-derived adsorbents for water treatment: a review// New Journal of Chemistry. – 2020. –Issue 16. – P. 1-67.
2. Y. Song, X. Chen, Z. Zhao, J. Zhang, L. He. Theoretical Basis for the Separation of W and Mo with Manganese Dioxide: A Speciation-Based Approach // Metallurgical and materials transactions B. –2016. –V. 47B.–P. 675 -685.

Хромато-масс-спектрометрическое определение серосодержащих соединений в атмосферном воздухе с термодесорбцией

Валиева Э.Ф.[1], Сафарова В.И.[2], Хатмуллина Р.М.[2]
[1]Башкирский государственный университет 450074, Уфа, ул. Заки Валиди, 32
[2]Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан
Управление государственного аналитического контроля (ГБУ РБ УГАК)
450104, Уфа, ул. Российская, 21
elmira_valieva_94@mail.ru

Оценка уровня загрязненности атмосферного воздуха, получение информации о качественном и количественном его составе относится к наиболее трудным задачам аналитической химии, так как воздух представляет собой очень неустойчивую и сложную смесь разнообразных неорганических и органических веществ. Дополнительная сложность при исследовании воздушной среды создается вследствие протекания в атмосфере различных физико-химических процессов, приводящих к изменению структуры и свойств соединений, а, следовательно, и их содержанию. Большое значение при этом имеет продуманная и заранее опробованная процедура отбора проб, так как очень важно не только получить представительную и хорошо воспроизводимую пробу, но и обеспечить наименьшие потери определяемых микропримесей при их улавливании, а затем максимально извлечь аналиты из «ловушки» (например, в случае использования для улавливания различных сорбентов).

Для определения серосодержащих органических соединений, таких как меркаптаны, сульфиды и дисульфиды в атмосферном воздухе наиболее эффективным методом является хромато-масс-спектрометрический анализ. Так как ПДК таких соединений в атмосферном воздухе достаточно низкие, например, у метилмеркаптана эта величина составляет 0,006 мг/м^3, то необходимо предварительное концентрирование пробы.

Для исследования проб воздуха, загрязненного серосодержащими органическими соединениями, использовали метод, основанный на предварительном концентрировании аналитов из воздуха на твердый сорбент с последующей их термодесорбцией. Для этого использовали специальные трубки, заполненные последовательно различными сорбентами (угольными Carbograph, Carboxen и полимерным-Tenax TA). Предварительными испытаниями было показано, что использование многослойного сорбента способствует улавливанию более широкого спектра соединений и наименьшим потерям легколетучих соединений за счет проскока. Газохроматографическое разделение осуществляли на капиллярной колонке Supelco SPB-5 (60м*0,32мм*1,0мкм). Идентификацию определяемых веществ проводили по масс-спектрам, количественный анализ – по градуировочным характеристикам. Улавливание аналитов из воздуха на твердый сорбент осуществляли с помощью аспиратора «Хроматэк ПВ-2». Извлечение пробы из сорбционной трубки проводили с помощью двухстадийного термодесорбера, который позволяет достичь высокой чувствительности метода и повысить эффективность разделения компонентов пробы за счет предварительного концентрирования веществ, сорбированных из газовой фазы.

Использование многослойных сорбционных трубок позволило провести анализ проб атмосферного воздуха, загрязненного вследствие аварийной ситуации, чрезвычайно токсичными серосодержащими органическими веществами – меркаптанами, сульфидами, дисульфидами.

Разработка капиллярной колонки на основе хиральных кристаллов гуанина, полученных в условиях созревания Виедмы

Гайнуллина Ю.Ю.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. Заки - Валиди, 32
umashkova@mail.ru

Капиллярная газовая хроматография (КГХ) — один из наиболее молодых хроматографических методов. Важным этапом в развитии КГХ явился переход от стеклянных колонок к кварцевым, что существенно упростило экспериментальную технику и расширило области использования метода, поскольку кварцевая поверхность более инертна по сравнению со стеклянной. Бурное развитие капиллярной хроматографии объясняется рядом ее преимуществ по сравнению с традиционным методом, основным из которых является более высокая разделительная способность. В связи с этим, разработка новых капиллярных колонок, способных разделять оптически активные вещества, является актуальной задачей. В данной работе разработана методика нанесения хиральных кристаллов гуанина, полученных в условиях созревания Виедмы, на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. Для этого использовали созданный нами – «переходник» – устройство, состоящее из специальных нанотрубок, функция которого заключается в равномерном нанесении неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капилляра. Ранее [1] с помощью «переходника» были разработаны капиллярные колонки на основе циаунуровой кислоты и 3,4,9,10 – перилентетракарбоновой кислоты.

Проведено исследование энантиоселективности полученной капиллярной колонки по отношению к некоторым энантиомерам. Самый высокий фактор селективности имеет рацемат 2 – бромгептана (T = 80 °C, α = 1.16 и R_s=1.15).

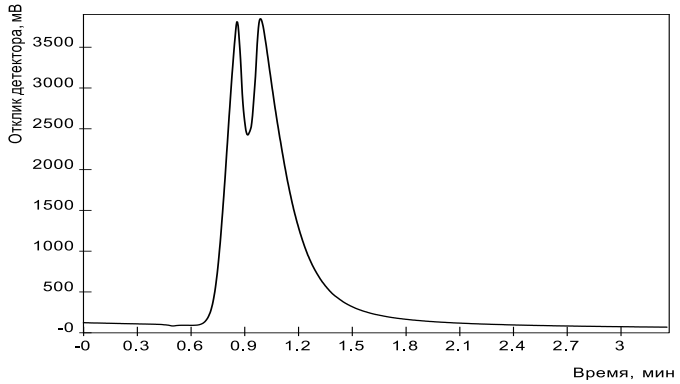


Рис. 1. Хроматограмма разделения 2-бромгептана при T = 80 °C, α = 1.16 и R_s=1.15 на фазе на основе гуанина

Библиографические ссылки

1. Тимофеева Д.В., Сидорова Т.В., Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю. Разработка методики нанесения супрамолекулярных структур на поверхности капиллярных колонок с последующим разделением галогеналканов и спиртов. Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. № 4. С. 804-809.

Изотермы адсорбции энантиомеров лимоненов на энантиоморфных кристаллах цитозина, полученных по методике созревания Виедмы

Гильфанова Э.Л., Аллаярова Д.А., Гуськов В.Ю.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
elmira.gilfanova2013@yandex.ru

Жизнь строится с использованием L–аминокислот в качестве строительных блоков. В фармацевтической, пищевой и агрохимической промышленности существует интерес к производству чистых энантиомеров. Имеется достаточное количество доказательств того, что в лекарственных препаратах часто только один энантиомер обеспечивает желаемый физиологический эффект. Во многих случаях другой энантиомер не оказывает влияния или даже вреден. Наиболее универсальным методом для определения энантиомерной чистоты соединений является хроматография. Создание новых неподвижных фаз и определение механизма хирального распознавания для решения проблемы представляется актуальным. В настоящей работе исследована адсорбция энантиомеров лимонена на новой неподвижной фазе -энантиоморфных кристаллах цитозина.

Исходным адсорбентом являлись кристаллы цитозина. Индуцирование хиральности происходило в условиях созревания Виедмы. Перемешивание раствора проводили при комнатной температуре в метаноле с добавлением к насыщенному раствору цитозина 25 %-ного избытка. Полученный раствор после перемешивания оставили на 2 суток, далее кристаллический осадок фильтровали и кристаллы сушили до постоянной массы.

Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором. Скорость газа-носителя гелия составляла 3-5 мл/мин. Использовалась стальная колонка длиной 1 м. Рабочая температура варьировалась от 60 до 180˚С. В качестве тест-адсорбатов использовались энантиомеры лимоненов. Из полученных экспериментальных данных рассчитаны равновесная величина адсорбции, парциальное давление, а также построены изотермы адсорбции.

В результате исследований установлено, что при температурах 60-90 и 180˚С изотермы адсорбции лимоненов совпадают, а при 100, 120˚С различаются. Данные подтверждаются расчетом t-критерия. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при 100 и 120 ˚С, полученные из метанола в условиях созревания Виедмы, относятся к III типу по классификации БЭТ.

Таким образом, в работе показано различие изотерм адсорбции энантиомеров лимонена на неподвижной фазе на основе энантиморфных кристаллов цитозина.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10079).

Сорбционное концентрирование нитроимидазолов на магнитном сверхсшитом полистироле и их последующее определение методом ВЭЖХ

Гончаров Н.О., Хромова И.А., Толмачева В.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
nikita.goncharov@chemistry.msu.ru

Нитроимидазолы – синтетические антимикробные препараты, которые используют в ветеринарии для борьбы с различными заболеваниями, вызванными простейшими и бактериями. Установлено, что данные соединения и их метаболиты обладают генотоксическими, канцерогенными и мутагенными свойствами. По этой причине их использование в ветеринарии было запрещено во многих странах, а наличие остатков этих препаратов не допускается на уровне определения методов. Однако нитроимидазолы продолжают использовать по причине их высокой эффективности и низкой стоимости, поэтому существует необходимость разработки чувствительных и надёжных методов определения соединений данной группы в пищевых продуктах, кормах, а также в объектах окружающей среды. В связи с многокомпонентностью этих матриц и низкими концентрациями нитроимидазолов стадии их определения предшествует стадия концентрирования.

В настоящей работе изучена возможность использования магнитного сверхсшитого полистирола для выделения и сорбционного концентрирования нитроимидазолов – метронидазола, орнидазола ронидазора и тинидазола – методом магнитной твердофазной экстракции перед их последующим определением в элюате методом ОФ ВЭЖХ. Изучено сорбционное поведение этих соединений в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора и концентрации сорбатов. Установлено, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 5 – 10 мин, максимальная сорбция нитроимидазолов наблюдается при pH ~5-7.

Разделение и определение соединений проводили в обращённо-фазовом варианте ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» с ультрафиолетовым детектором при длине волны 310 нм. Ввод пробы осуществляли с помощью петли-дозатора объёмом 20 мкл. Использовали хроматографическую колонку Luna 5μm C18(2) 100 Å (150×3 мм, 5 мкм, "Phenomenex"). В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильную смесь с добавлением муравьиной кислоты. Скорость потока составляла 0.4 мл/мин. В выбранных условиях продолжительность хроматографического анализа смеси четырех нитроимидазолов не превышает 10 мин.

Проведено сопоставление метрологических характеристик определения нитроимидазолов методом ВЭЖХ без и после сорбционного концентрирования. Правильность и воспроизводимость результатов определения соединений подтверждена методом "введено – найдено".

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации и Совету по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации за финансовую поддержку исследований (проект МД-1448.2021.1.3. (075-15-2021-207)).

Определение хлор- и фосфорорганических пестицидов методом ГХ-МС в природных водах после предварительной сорбционной очистки

Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В.
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», Орёл, Россия
gribanovEN@gmail.com

Хлорорганические (ХОП) и фосфорорганические (ФОП) пестициды нашли широкое применение в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений. Попадая в почву, они мигрируют в природные водоемы и реки, представляя угрозу для здоровья человека и животных из-за своих токсичных свойств. Для контроля содержания ХОП и ФОП наиболее часто используют газовую хроматографию с масс-селективным детектированием (ГХ-МС), отличающуюся высокой точностью и достаточной экспрессностью определения аналитов. Несмотря на широкие возможности ГХ-МС, количественное определение действующих веществ пестицидов на уровне микро- и наноконцентраций в объектах сложного химического состава затруднено из-за мешающего влияния компонентов матрицы. «Матричный эффект» частично или полностью нивелируют путем предварительной сорбционной очистки анализируемых проб, что требует поиска новых эффективных и экономически доступных сорбционных материалов.

Цель настоящей работы состояла в исследовании сорбции хлор- и фосфорорганических пестицидов природным цеолитом Хотынецкого месторождения и разработке методики их определения.

На первом этапе исследования нами определена степень извлечения часто применяемых в сельском хозяйстве хлор- и фосфорорганических пестицидов (α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, гексахлорбензол, ДДТ, ДДЕ, ДДД, фенитротион, хлорпирифос, диметоат, пиримифос-метил, малатион) цеолитом из растворителей различной природы (вода, ацетон, гексан, ацетонитрил). Установлено, что степень извлечения (*R, %*) ФОП минералом из растворителей, изучаемых в работе, <5%, а степень извлечения ХОП составляет от 7% до 12% для воды и ацетонитрила, 1% - 7% для ацетона и гексана. Влияние времени на *R* пестицидов цеолитом показало, что при контакте фаз <10 минут данный параметр независимо от растворителя не превышает 5%. Сравнительный анализ хроматограмм холостых проб природной воды, полученных методом ГХ-МС с предварительной очисткой пробы цеолитом и без очистки, показал значительное снижение количества и интенсивности мешающих пиков. Таким образом, возможно применения цеолита для нивелирования матричного эффекта на стадии очистки пробы воды до инструментального определения.

На основе полученных данных разработана и апробирована методика определения хлор- и фосфорорганических пестицидов методом ГХ-МС в природных водах. Методика включает в себя предварительную сорбционную очистку проб природным цеолитом, экстракцию действующих веществ пестицидов *н*-гексаном, упаривание экстракта с последующим концентрированием в ацетоне и определение аналитов в концентрате газовой хроматографией с масс-селективным детектором. Правильность методики проверена методом добавок. Пределы обнаружения для всех действующих веществ пестицидов составляют ~0.002 мг/л, а s_r не более 0.02. Методика проста в исполнении, имеет высокую точность, правильность и воспроизводимость результатов. Реактивы и материалы, используемые в ходе анализа, экономически доступны, а природный цеолит может заменить дорогостоящие синтетические или импортные сорбенты.

Концентрирование ионов платины и палладия на силикагеле, модифицированном Cyphos® IL 101, в ультразвуковой суспензионной колонке

Дженлода Р.Х., Данилова Т.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, г. Москва
dzhenloda@geokhi.ru

Методы разделения и концентрирования играют важнейшую роль в анализе платиносодержащих объектов. Несмотря на высокую чувствительность современных спектральных методов, прямое определение платиновых металлов в различных объектах затруднено из-за мешающего влияния матричных компонентов.

Сорбционные методы широко используют в практике аналитической химии платиновых металлов. Перспективно развитие и использование новых сорбционных материалов, отличающихся простотой синтеза, селективностью, возможностью десорбции. Важно также создание новых способов концентрирования, позволяющих интенсифицировать процессы сорбции кинетически инертных комплексов платиновых металлов, особенно в динамическом режиме.

В настоящей работе исследована возможность использования новых динамических сорбционных систем на основе силикагеля, модифицированного ионной жидкостью Cyphos® IL 101 в ультразвуковых суспензионных колонках (УСК). УСК позволяют удерживать в потоке жидкости суспензию мелкозернистого сорбента без применения фильтров. Ультразвуковое воздействие, создаваемое в колонках, влияет на кинетику сорбции веществ за счет возникающих микротурбулентных акустических течений [1].

Показано, что при использовании в качестве сорбента силикагеля, модифицированного ионной жидкостью Cyphos® IL 101, возможно количественное извлечение платины(IV) и палладия(II) из модельных хлоридных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов. Установлено, что в условиях УСК повышается эффективность десорбции металлов.

Предложенный способ концентрирования может быть использован для разработки автоматизированных систем анализа платиносодержащих объектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00551-а.

Библиографические ссылки

1. Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Темердашев З.А., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Суспензионные колонки с удерживаемыми в ультразвуковом поле зернистыми сорбентами для выделения и определения редкоземельных элементов в винах // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1264-1270.

Суспензионные ультразвуковые колонки для пробоподготовки при анализе различных объектов

Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, г. Москва
dzhenloda@geokhi.ru

Ультразвуковое (УЗ) излучение успешно применяется в аналитической химии при пробоподготовке. Значительно реже акустические поля используются в процессах разделения и анализа частиц, но эта область является перспективной для неорганического и биоорганического анализа. Комбинация ультразвукового источника и соответствующей проточной системы позволяет разработать схемы разделения частиц, частично или полностью удерживаемых в поле стоячей ультразвуковой волны.

В сорбционных процессах стоячие ультразвуковые волны могут играть две роли: удерживать мелкие зерна сорбента в ультразвуковой суспензионной ячейке (УСК) в динамическом режиме и одновременно ускорять сорбционный процесс.

В работе показано, что удерживаемые в ультразвуковом поле суспензии сорбентов оказались эффективной средой для выделения веществ из образцов окружающей среды. Возникающие в УЗ поле микроакустические течения создают необходимые условия для ускоренного протекания сорбционного процесса благодаря интенсификации массопереноса в системе сорбат-сорбент. Известно также, что УЗ воздействие может оказывать значительное влияние на кинетику сорбции ионов металлов из водных растворов комплексообразующими и ионообменными материалами, используемыми в аналитической химии и технологии.

В работе предложен способ сорбционного концентрирования веществ в динамическом режиме с использованием УСК. Оценена возможность применения данного способа для выделения и концентрирования металлов и биоорганических соединений перед их последующим определением.

Рассмотрена возможность использования УСК для выделения и концентрирования элементов из водных образцов и вин. Показано преимущество данного способа пробоподготовки перед существующими методиками, используемыми для элементного анализа вин.

Впервые показана перспективность применения комбинированного действия акустического и магнитного полей на выделения ДНК из образцов и последующего качественного и количественного определения методом ПЦР-РВ.

Кислотно-основные свойства модифицированных диоксидов кремния

Заболотных С.А.[1], *Батуева Т.Д.*[1], *Чеканова Л.Г.*[1], *Касиков А.Г.*[2], *Тимощик О.А.*[2]
[1]*«Институт технической химии УрО РАН», Пермь*
[2]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты*
zabolotsveta@mail.ru

Сорбция является одним из основных методов для разделения и концентрирования веществ из водных растворов. Для улучшения характеристик сорбентов на их поверхность часто прививают модификаторы, содержащие функционально-активные группы, способные к комплексообразованию с металлами раствора, а в качестве основы используют кремнеземы. В данной работе в качестве сорбентов для извлечения из водных растворов ионов редких металлов предложены кремнеземы, выделенные из отвальных шлаков медно-никелевого производства и отличающихся разной величиной удельной поверхности, способ получения которых описан в работе [1]. Поверхность диоксидов кремния модифицировали гидразидами (ГД) и диметилгидразидами (ДМГД) трет-карбоновых кислот Versatic $CH_3R_1R_2CC(O)OH$ фракций $C_{10\text{-}19}$. Для оценки возможности применения сорбентов изучены их кислотно-основные свойства: константы ионизации и протонизации, pH изоэлектрической точки (ИЭТ).

Значения условных констант ионизации функциональных групп сорбентов определены потенциометрическим методом. Установленные значения pH ИЭТ предложенных сорбентов представлены в таблице. Введение заместителей гидразидов или диметилгидразидов уменьшает значения pH, при которой заряд поверхности сорбентов на основе SiO_2 IV и SiO_2 V меняется с отрицательного на положительный, по отношению к исходным кремнеземам. Это должно положительно повлиять на сорбцию ионов металлов, существующих в растворе в виде анионов. Показано, что сорбенты проявляют амфотерные свойства; возможно использование их для концентрирования, как катионов, так и ацидокомплексов металлов.

На основании результатов изучения кислотно-основных свойств новых сорбентов выбраны 6 образцов для дальнейших исследований.

Таблица. Значения pH ИЭТ исходных и модифицированных сорбентов

Сорбент	**pH ИЭТ**	**Сорбент**	**pH ИЭТ**	**Сорбент**	**pH ИЭТ**
SiO_2 II*	6,16	SiO_2 II + ГД	5,98	SiO_2 II + ДМГД	6,18
SiO_2 IV**	7,22	SiO_2 IV + ГД	6,10	SiO_2 IV + ДМГД	6,46
SiO_2 V***	8,34	SiO_2 V+ ГД	6,22	SiO_2 V + ДМГД	7,35

$S_{уд}$,м²/г,: *475, **174,***85

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-69-46066.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Библиографические ссылки

1.Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г. Влияние условий получения аморфного кремнезема золь-гель методом на его свойства // Труды Кольского научного центра. Апатиты, 2019/1. С. 368-375.

Сорбент на основе бентонитовой глины Левашинского месторождения Республики Дагестан для концентрирования катионных ПАВ

Зейналов Р.З., Рамазанов А.Ш., Джочаева Б.М., Магомедов К.Э.
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»
actron@yandex.ru

Синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и др. Многие синтетические моющие средства, в отличие от мыл, не подвержены естественному биохимическому разложению и не задерживаются фильтрующими установками, что приводит не только к загрязнению рек и других водоёмов, но к проникновению ПАВ, катионных в частности, в источники питьевой воды, что непосредственно влияет на здоровье человека. В связи с чем проблема мониторинга за состоянием окружающей среды в целом, и гидросферы, в частности, остается острой. Применяемые методы анализа не всегда удовлетворяют современным требованиям по точности и чувствительности обнаружения следовых количеств ПАВ. Использование методов предварительного концентрирования, с применением бентонитовых глин, позволяет выделить катионные ПАВ из объема раствора сложного химического состава, снизить предел обнаружения аналита, устранить или значительно уменьшить влияние макрокомпонентов.

Цель настоящей работы состояла в изучении условий сорбции катионного ПАВ - цетилпиридиния (ЦП) из водных сред бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Определена плотность и влажность глины, установлен гранулометрический состав, который позволил отнести ее к среднедисперсной группе глин.

Проведен рентгено-флуоресцентный и рентгенофазовый анализ образцов глины подвергшихся различной обработке. Установлено, что процесс отмучивания и кислотной обработки приводит к значительному обогащению исследуемой глины монмориллонитом.

В работе изучена зависимость количества сорбированного катиона ЦП бентонитовой глиной от pH в статическом режиме. Установлен диапазон кислотности среды, при которой наблюдается максимальная степень извлечения ЦП сорбентом.

Изучена зависимости сорбции ЦП исследуемой бентонитовой глиной от времени в статическом режиме при оптимальном значении pH. Установлено время достижения сорбционного равновесия.

В работе также изучена зависимость количества сорбата в фазе бентонитовой глины от начальной концентрации ЦП в статическом режиме при оптимальных условиях. На основании полученных данных построена изотерма сорбции, определена статическая сорбционныя емкость глины по ЦП.

Бентонитовая глина Левашинского месторождения Республики Дагестан представляет собой материал перспективный для предварительного концентрирования микроколичеств катионных ПАВ из вод различного происхождения с последующим их определением методом спектрофотометрии.

Выбор сорбента для концентрирования алифатических спиртов из влажного воздуха для последующего газохроматографического определения

Знаменская Е.А., Постнов В.Н., Родинков О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
rodinkov@rambler.ru

Определение загрязнителей в воздухе обычно включает их концентрирование. К наиболее эффективным методам концентрирования алифатических спиртов относится сорбция – твердофазная экстракция (ТФЭ). В рамках ТФЭ перспективным является применение поверхностно-слойных сорбентов, состоящих из мелкодисперсного сорбционно-активного материала, расположенного в порах относительно крупнодисперсного носителя. Установлено, что для концентрирования средних спиртов особенно эффективны поверхностно-слойные сорбенты на основе кремнеземных носителей (силикагель, аэросилогель), в которых сорбционно-активным материалом являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [1].

Цель работы – выбор сорбента и условий сорбционного концентрирования алифатических спиртов для их экспрессного газохроматографического определения в воздухе. Критериями сравнения исследуемых сорбентов служили удельная поверхность, гидрофильность и удельные объемы удерживания бутанола-1. В таблице сопоставлены свойства синтезированных поверхностно-слойных сорбентов на основе аэросилогелей (АСГ) и силикагеля (КСК).

Сорбент	Удельная поверх-ность, $м^2/г$	Гидро-филь-ность, %	Удельные параметры удерживания бутанола, л/г	
			Объем удерживания	Объем до проскока
МУНТ АСГ-800	250	5,9	83 ± 28	29 ± 15
МУНТ АСГ-900	330	5,4	157 ± 25	76 ± 17
МУНТ КСК-2	290	13	152 ± 16	54 ± 19

Как следует из представленных результатов, при сорбционном концентрировании спиртов наиболее эффективным является сорбент МУНТ АСГ-900. Доказана эффективность этого сорбента для сорбционного концентрирования с помощью метода «введено-найдено».

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (грант 20-03-00285а).

Библиографические ссылки

1. Rodinkov O., Postnov V., Spivakovskyi V., Vlasov A., Bugaichenko A., Slastina S., Znamenskaya E., Shilov R., Lanin S., Nesterenko P. Comparison of Adsorbents Containing Carbon Nanotubes for Express Pre-Concentration of Volatile Organic Compounds from the Air Flow // Separations. 2021 (8) 50.

Сорбция углекислого газа в процессах твердения безобжиговых строительных материалов

Золотухин С.Н.[1], *Кукина О.Б., Волков В.В., Шуваев Д.И.*
[1]*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж*
u00136@vgasu.vrn.ru

Разработка новых строительных технологий без углеродного следа и повторного применения строительных материалов, образующихся при сносе зданий и сооружений, являются актуальными задачами, стоящими перед исследователями. При формировании структуры в строительных композитах по безобжиговым технологиям происходят сорбционные процессы между компонентами системы и углекислым газом, приводящие к образованию при повышенных давлениях кристаллизационных и коагуляционных контактов, обеспечивающих прочность искусственного строительного камня, что в разрабатываемом подходе к созданию новых безобжиговых технологий получения строительного композита контролируется изменением энергии дегидратации прессованных дисперсных материалов. С изменением толщины водных пленок наблюдается изменение энергии дегидратации, что может свидетельствовать об увеличении количества и роста прочности. Одной из причин монолитности прессованных строительных материалов необходимо считать сорбционные процессы на химически активных поверхностях материалов. Прессование способствует созданию толщин водных пленок, соответствующих величинам, соответствующим теории структурообразования композитов в дисперсных средах. Результаты исследований физико-механических характеристик некоторых составов безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала показали, что сорбция углекислого газа на границе раздела между частицами компонентов системы приводит к образованию новых фаз, заполняющих места термодинамической нестабильности и приводит к зонированию структуры. При этом наноразмерные частицы способствуют уменьшению расстояния между фазами до 10^{-7} м (Золотухин С.Н, Кукина О.Б., Абраменко А.А. Волков В.В., Еремин А.В., Волокитина О.А. Безобжиговые строительные материалы из отвального фосфогипса // Монография Beau Bassin, Mauritius. Lap Lambert Academic Publishing. 2020. 150 с.).

Эффективность сорбента на основе модифицированного оксидом магния силикагеля при твердофазном извлечении вязкостных присадок из смазочных материалов

Иванова Ю.А., Киселева Н.В.
Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий
350040, Российская Федерация, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
uyliu@mail.ru

Вязкостно–температурные характеристики смазочного масла являются одними из определяющих показателей его качества. Для улучшения этих параметров в состав смазочного масла вводят специальные добавки – вязкостные присадки. В настоящее время для повышения вязкости и улучшения вязкостно-температурных характеристик применяются присадки на основе полиалкилметакрилата, которые являются слабополярными высокомолекулярными веществами. Для определения вязкостных присадок требуется их предварительное извлечение из смазочного материала. Для этих целей наибольшее распространение получил метод твердофазной экстракции. Наиболее применяемым для этих целей сорбентом является немодифицированный силикагель, но для извлечения полимерных присадок из масляной основы данный сорбент неэффективен. В связи с этим актуальным является поиск сорбентов других типов.

Целью данного исследования было изучение сорбционных материалов на основе модифицированного оксидом магния силикагеля («Florisil») для твердофазного извлечения вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из смазочного материала для последующего их хроматографического определения. Эффективность сорбента по отношению к аналитам изучали с использованием выходной динамической кривой сорбции. Были рассчитаны “Объемы до проскока” на сорбенте «Florisil» для вязкостных присадок “Максойл В” и ПМАД, при использовании в качестве растворителя гексана они составили 1.40 и 1.00 $см^3$ соответственно. Показано, что оптимальным элюентом, обеспечивающим полноту извлечения вязкостных присадок с сорбента, является ацетон, степени извлечения вязкостных присадок “Максойл В” и ПМАД составили 65 и 98 % соответственно при объеме элюента-ацетона 2.5 $см^3$.

На основе проведенных исследований оценена эффективность применения сорбента на основе модифицированного оксидом магния силикагеля для извлечения вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из базовой основы смазочных материалов. Изучены основные сорбционные характеристики сорбента по отношению к товарным вязкостным присадкам, растворенным в растворителях с различной полярностью, рассчитаны числа теоретических тарелок по отношению к товарным полимерным присадкам «Максойл В» и ПМАД. Показано, что степень извлечения высокомолекулярных вязкостных присадок на сорбенте «Florisil» выше, чем на немодифицированном силикагеле.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-33-90175) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Изучение сорбции сорбата калия и бензоата натрия молекулярно-импринтированными полимерами

Ву Хоанг Иен[1,2], *Зяблов А.Н.*[1]
[1]*ФГБОУ «Воронежский государственный университет», Воронеж*
[2]*Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Вьетнам*
yenvh@hufi.edu.vn

Консерванты используются в пищевых продуктах с целью увеличения срока хранения продуктов. Некоторые из них, например: соль, сахар, сорбиновая и бензойная кислота и их соли, нитраты, нититы и др. широко применяются в пище поскольку обладают эффективным противомикробным свойством [1].

Контроль использования консервантов и их содержания в пищевых продуктах очень важен, и разработка экспресс-методов их анализа, в частности с применением сенсорных систем, является одной из актуальных задач. В последнее десятилетие наблюдается большой интерес к новому классу материалов-молекулярно-импринтированным полимерам (МИП) или полимерам с молекулярными отпечатками. МИП обладают распознающей способностью и, соответственно, потенциально высокой избирательностью по отношению к соединениям структурным аналогам молекулам-шаблонам, используемым при синтезе. [2, 3]. Для успешного применения МИП в качестве селективных материалов сенсоров необходимо исследовать свойства полученных материалов. Целью работы было изучение сорбции бензоата натрия (Е211) и сорбата калия (Е202) полимерами и их полимерами сравнения.

В работе получены молекулярно-импринтированные полимеры на основе сополимера диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4′ диаминодифенилоксида. В качестве шаблонов при синтезе МИП использовали бензоат натрия и сорбат калия [4, 5].

Для изучения сорбции сорбата калия и бензоата натрия полимерами применяли метод прямой кондуктометрии на кондуктометре ССТ-3320Т при постоянном перемешивании раствора [6]. Кинетика сорбции сорбата калия и бензоата натрия полимерами изучалась в режиме одноступенчаткой адсорбции на модельных системах - водных растворах сорбата калия и бензоата натрия при комнатной температуре.

Изучение изотерм сорбции сорбата калия и бензоата натрия позволяет определить виды изотерм и способности сорбции МИП-Е202 и МИП-Е211 и их полимерами сравнения. Установлено, что МИП на основе полиимида с отпечатками сорбата калия и бензоата натрия обладают лучшей сорбционной способностью, чем их полимеры сравнения.

Библиографические ссылки

1. Shazia Khanum Mirza, U.K. Asema, Sayyad Sultan Kasim. To Study The Harmful Effects Of Food Preservatives On Human Health. // Journal of Medicinal Chemistry and Drug Discovery. 2017. Vol. 02. No 02. P. 610-616.
2. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение. // Успехи химии. 2006. Т.75. № 10. С.998-1017.
3. Turiel E., Martín-Esteban A. Molecularly imprinted polymers for sample preparation: a review. // Analytica Chimica Acta. 2010. Vol. 668. P.87–99.
4. Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др. Патент РФ, № 137946, 2014.
5. Зяб*лов А. Н., Дуванова О. В. и др.* Патент РФ, № 1138636, 2014.
6. Зяб*лов А. Н., Дуванова О. В. и др.* Патент РФ, № 156900, 2014.

Особенности массопереноса энантиомеров глицил-лейцина в хиральной колонке Chirobiotic R

Климова Я.А., Аснин Л.Д.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермь, Россия
yana-klimova-1995@mail.ru

За последние время проведено много исследований, которые привели к улучшению понимания механизмов массопереноса в хроматографических колонках. Однако особенности динамики адсорбции в хиральных средах еще недостаточно изучены. Необычные формы кривых Ван-Деемтера (выпуклые вверх) для стереоизомеров дипептида Leu-Leu были получены в работе [1] на колонке Chirobiotic R (250 x 4,6 мм), заполненной силикагелем с привитым макроциклическим антибиотиком ристоцетином А. Представляло интерес провести подобные измерения с другими дипептидами, чтобы выяснить насколько это явление является общим и прояснить его природу. В качестве объектов исследования были выбраны энантиомеры Gly-Leu, по отношению к которым неподвижная фаза Chirobiotic R проявляет стереоспецифичность: первым элюируется Gly-L-Leu, вторым – Gly-D-Leu. Динамику адсорбции энантиомеров Gly-Leu изучали в подвижной фазе H_2O/MeOH (20/80, л/л), модифицированной небольшим количеством (0,0002 М) ацетата аммония. Параллельно измеряли коэффициент молекулярной диффузии Gly-Leu в указанной подвижной фазе. Экспериментальные данные по зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H), от скорости подвижной фазы (u) имели вид выпуклых вверх кривых, как и в случае Leu-Leu [1] и не могли быть описаны классическим уравнением Ван-Деемтера ($H = A + B/u + Cu$; A, B, C - постоянные), но хорошо аппроксимировались уравнением ван Деемтера-Гиддингса, где вместо постоянной A, ответственной за вихревую диффузию, используется функция $A(u)$, рассчитываемая на основании теории сопряжения механизмов молекулярной и вихревой диффузии [2]. Результаты аппроксимации показали необычно высокие значения коэффициентов B (на порядок выше теоретически предсказанных), а также необычно высокий вклад вихревой диффузии в размывание хроматогорафических пиков. Значения кинетического параметра C отличались для энантиомеров Gly-Leu, но по порядку величины были обычными для хиральной хроматографии. Обсуждаются возможные причины такого поведения, а также механизм взаимодействия стереоизомеров Gly-Leu и привитого хирального селектора, приводящий к энантиоселективной кинетике адсорбции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-26007.

Библиографические ссылки

1. Klimova Y. A., Asnin L. D. Enantioselective adsorption dynamics of leucyl-leucine in a Chirobiotic R column // J. Chromatogr. A. – 2021. – V. 1635. – Art. 461771.
2. J.C. Giddings, Dynamics of Chromatography, Marcel Dekker, New York, NY, 1965.

Сорбционные свойства механоактивированного диоксида титана по отношению к галлию, германию и хрому

Коробицына А.Д., Печищева Н.В., Мельчакова О.В., Шуняев К.Ю.
ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург
annakorobitsyna@mail.ru

Собственные минералы германия и галлия немногочисленны, что вызывает необходимость импорта сырья и их извлечения из руд других металлов, отходов и вторичного сырья, в которых они присутствуют в низких концентрациях. Хром является загрязнителем окружающей среды вследствие деятельности различных видов промышленности (производство железа, сварка металлов и другие). Для германия, галлия и хрома применяются распространенные, эффективные и экологичные сорбционные технологии концентрирования и удаления металлов из водных растворов.

В настоящей работе проведено исследование сорбции галлия, германия и хрома на механоактивированном диоксиде титана. Показано улучшение сорбционных свойств диоксида титана модификации рутил с помощью механоактивации (МА) материала в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице. Удельная площадь поверхностидо МА составляла 0,78 $м^2/г$, после – 8,96 $м^2/г$. Средний размер кристаллитов рутила после МА в течение 150 мин равен 15 нм.

Исследована способность МА диоксида титана сорбировать галлий (III), германий (IV) и хром (VI) из водных растворов. Установлено, что степень сорбции германия и галлия на МА рутиле при ультразвуковой обработке достигала 97 % (pH 4–10) и 99 % (pH 3–4), соответственно. Она более чем в два раза выше, чем при использовании исходного немеханоактивированного рутила. В случае с хромом степень сорбции на МА TiO_2 достигала 98% под воздействием УФ-излучения в течение 3 часов в ацетатной буферной среде при pH 5, тогда как при аналогичных условиях, но без МА сорбента, степень сорбции хрома составляла 35 %.

Получены изотермы сорбции галлия, германия и хрома. Максимальная теоретическая сорбционная емкость для германия составила 38,7 мг/г, для галлия – 27,4 мг/г, для хрома – 3,84 мг/г.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.

Исследование сорбционных материалов для извлечения Cr (VI) из водных растворов

Коробицына А.Д., Печищева Н.В., Ординарцев Д.П., Ким А.В., Сушникова А.А., Валеева А.А., Шуняев К.Ю.
ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург
annakorobitsyna@mail.ru

Хром (VI) оказывает на организм человека общетоксическое, мутагенное и канцерогенное действие. Основным источником Cr (VI) в поверхностных водах являются сточные воды химической и металлургической промышленности. Разработка недорогих и эффективных методов удаления хрома (VI) из воды является актуальной задачей. Адсорбция - распространенный метод удаления хрома из водных растворов.

В данной работе мы проводили исследование адсорбции хрома (VI) из водных растворов на трех синтезированных нами наноструктурированных сорбентах: механоактивированный диоксид титана, механоактивированный графит и монтмориллонит (ММ), модифицированный катионным ПАВ и магнитными частицами Fe_3O_4. Были определены оптимальные условия адсорбции хрома из его раствора 50 мг/л на исследуемых материалах: pH, время сорбции, массовое соотношение сорбент/раствор, тип воздействия на раствор во время сорбции (нагрев, перемешивание, освещение ультрафиолетом). Были найдены условия, позволяющие удалить более чем 97 % хрома из раствора с использованием каждого из сорбентов.

Изучена возможность десорбции хрома с поверхности изучаемых материалов, которая необходима для регенерации сорбентов и возможности использования их для концентрирования хрома, например, при определении его концентрации на уровне ПДК в питьевой воде либо в биологических жидкостях методом ИСП-АЭС. Установлено, что практически 100% десорбция достигается только с модифицированного ММ с помощью 2 М раствора NaOH.

Получены изотермы адсорбции, которые были проанализированы на соответствие теоретическим моделям, в частности, модели Дубинина-Радушкевича (Д-Р). Величина энергии адсорбции (*E*), которую позволяет вычислить модель Д-Р, может объяснить характер адсорбции. Считается, что преобладает физическая адсорбция, если значение энергии меньше чем 8 кДж/моль, что происходит ионный обмен – если значение энергии находится между 8 и 16 кДж/моль и что происходит химическое взаимодействие, если энергия более 16 кДж/моль [1]. Установлено, что для сорбентов, полученных путем механоактивации, величина энергии адсорбции хрома соответствует химическому взаимодействию, тогда как для модифицированного ММ – ионному обмену. Вероятно, это объясняет возможность десорбции хрома только с последнего сорбента.

Использование модели Ленгмюра позволило рассчитать максимальную теоретическую емкость сорбентов. Для механоактивированного диоксида титана она составила около 4 мг/г, для механоактивированного графита – 37 мг/г, для модифицированного ММ – 39 мг/г.

Результаты исследований свойств диоксида титана получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 21-73-20039), двух других сорбентов - по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.

Библиографические ссылки

1. Benzaoui, T.; Selatnia, A.; Djabali, D. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017, 36(1–2), 114–129. DOI: 10.1177/ 0263617416685099.

Закономерности сорбции иминокислот на Н-сульфокатионообменнике КУ-2-8

Котова Д.Л.[1], *Крысанова Т.А.*[1], *Давыдова Е.Г.*[2]
[1]*ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж*
[2]*ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет", Воронеж*
takrys@yandex.ru

Выявлены закономерности сорбции диполярных ионов пролина (Pro) и гидроксипролина (Hyp) на Н-сульфокатионообменнике, показана их взаимосвязь с температурой и характером межмолекулярных взаимодействий в растворе и в фазе ионообменника. Определено увеличение коэффициента сорбционного равновесия и снижение коэффициента распределения с ростом степени заполнения сорбента. Отмечена большая селективность катионообменника к более гидрофобному пролину. Различия в избирательности катионообменника к иминокислотам возрастают с увеличением их концентрации в растворе. Изменение температуры проведения сорбционного процесса от 295 до 278 К проявляется в росте селективности катионообменника к иминокислотам, в большей степени характерное для пролина.

Определены термодинамические характеристики сорбции иминокислот на Н-сульфокатионообменнике. Процесс сорбции Pro и Hyp в выбранном диапазоне концентраций экзотермичен и зависит от степени заполнения сорбента иминокислотой. Различие в структуре иминокислот отражается в большем значении энтальпии процесса при сорбции гидроксипролина. Наблюдается убывание экзотермичности по мере увеличения степени заполнения сорбента иминокислотой. Резкое изменение энтальпии до степени заполнения $X \leq 0{,}4$, а затем незначительное ее изменение с последующим ростом сорбционного параметра показывают, что механизм закрепления первых ионов иминокислот отличается от связывания последующих. На основании квантово-химического расчета гидратных структур иминокислот с участием сульфокатионообменника выявлено, что механизм сорбции пролина и гидроксипролина связан с переносом катиона H_3O^+ к карбоксильной группе иминокислоты, то есть осуществляется процесс протолиза, а не ионного обмена. Упрочнение водородных связей в гидратном комплексе катиоонообменник – пролин отражается в большей селективности сорбента к данной иминокислоте.

Ионообменное разделение алифатических аминокислот из минеральных водных растворов

Кучменко Т.А., Бондарева Л.П.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж
larbon@mail.ru

Надежным методом разделения и концентрирования как неорганических, так и органических веществ, в частности аминокислот, длительное время остается ионообменная сорбция. Традиционным способом разделения аминокислот является лигандообменная хроматография. При выборе катиона для лигандообменной хроматографии необходимо учитывать, насколько прочно он связывается с ионообменником, являющимся неподвижной фазой. Обычно используемый в качестве ионита сульфированный полистирол удерживает медь (II) недостаточно прочно, в связи с чем, она легко вытесняется другими катионами. По этой причине катионами меди (II) заряжают хелатообразующие ионообменники, которые достаточно прочно удерживают эти ионы. В этом случае разделение смеси веществ, происходит за счет различия в константах комплексообразования веществ и коэффициентах распределения комплексов.

В работе изучены перспективы использования комплексообразующих ионообменников различных типов для разделения алифатических аминокислот. Разделение проводили на слабокислотных карбоксильных катионитах, иминокарбоксильных полиамфолитах, среднекислотных фосфорнокислых катионитах и аминофосфоновом полиамфолите в H^+, Na^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} -формах из растворов с различным водородным показателем в статических и динамических условиях. Использованы алифатические аминокислоты с двумя функциональными группами у одного атома углерода (простейшая аминокислота – глицин и его производные – α-аланин, D, L-лейцин, валин и D, L-метионин), имеющие близкие термодинамические свойства и различную длину углеводородного радикала. Последнее приводит к различию в сродстве к полимерной матрице и особенностям молекулярного поглощения глицина, который не является поверхностно-активным соединением, и аминокислот, обладающих свойствами ПАВ.

Полиамфолиты во внутрисолевой форме из слабокислых или слабощелочных растворов сорбируют аминокислоты в результате координационного взаимодействия с карбонильным кислородом. Из кислых растворов сорбция происходит вследствие ионного обмена с переносом протона от функциональной группы ионообменника к карбоксильной группе аминокислоты. Из щелочной или нейтральной среды – в результате образования ионной связи с карбоксильной группой и координационной с аминогруппами полимера. Полиамфолиты в большем количестве поглощают биполярные ионы в отличие от катионообменников, на которых преимущественно сорбируется ион. Сорбционные емкости увеличиваются от карбоксильных к иминокарбоксильным и фосфорнокислым и далее к аминофосфоновому ионообменнику.

Обнаружено существенное различие во влиянии водородного показателя раствора на взаимодействие аминокислот с металлическими формами карбоксильных или фосфорнокислых комплексообразующих ионообменников. Влияние pH сказывается, в первую очередь, на изменении природы образующихся комплексных соединений в фазе сорбента и равновесном растворе и соотношении их констант устойчивости. При определенных условиях в фазе ионообменника возможно образование новых сорбционных центров, которые проявляют себя при сорбции аминокислот с формированием смешаннолигандных соединений: в состав сорбционного комплекса могут одновременно входить в качестве лигандов аминокислоты и неподвижные функциональные группы сорбента.

Применение комплексообразующих сорбентов для гидрофильной хроматографии углеводов

Лаптев А.Ю., Шеболкина О.А., Крашенинина С.В., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
andrey.u.l@mail.ru

В последние годы гидрофильная ВЭЖХ все шире применяется для решения задач по разделению и определению разнообразных полярных и ионных соединений. Механизм удерживания в гидрофильной хроматографии включает комбинацию нескольких типов взаимодействий, включая донорно-акцепторные, ван-дер-ваальсовые, гидрофобные, электростатические, образование водородных связей и др. Селективность разделения в этом случае определяется соотношением вкладов этих взаимодействий в удерживание, что в первую очередь зависит от свойств сорбента. Поэтому разработка новых сорбентов для гидрофильной ВЭЖХ является перспективным направлением улучшения эффективности и селективности определения различных полярных органических соединений и неорганических ионов. В качестве сорбентов в гидрофильной ВЭЖХ широко используют немодифицированный силикагель и силикагель, модифицированный амино- [1], диольными-, амидными или цвиттер-ионными группами. К настоящему времени в гидрофильной хроматографии не используются комплексообразующие сорбенты, реализующие механизм координационных взаимодействий аналогично лигандообменной хроматографии.

В данной работе изучали возможность использования в гидрофильной ВЭЖХ силикагеля с размером частиц 6 мкм и привитыми группами иминодиуксусной кислоты (ИДК) в свободной форме (H^+ форме) [2] и в форме комплексов с ионами металла (Pb^{2+} и La^{3+} формах) для разделения моно-, ди-, и трисахаридов. Удерживание углеводов изучали при различных температурах, соотношениях ацетонитрил - вода в подвижной фазе (ПФ), добавок других полярных растворителей в элюент.

Оптимальное разделение модельной смеси моно-, ди-, и трисахаридов (рамноза, манноза, сахароза, мальтоза, лактоза, мальтотриоза) на изученных сорбентах достигается при использовании смеси вода – ацетонитрил 20:80 об.% в качестве ПФ, что обеспечивает высокую эффективность и хорошую селективность разделения. При комнатной температуре на колонке ИДК-H^+ наблюдается разделение аномерных форм сахаров, но селективность их разделения снижается с повышением температуры. При высокой температуре взаимное превращение аномеров ускоряется, и пики сливаются в один. Насыщение сорбента ионами переходного металла (сорбент ИДК-Pb^{2+}) позволило улучщить форму хроматографических пиков за счет ускорения мутаротации аномеров сахаров. Отмечено более сильное удерживание сахаров по сравнению с ИДК-H^+. Колонка с сорбентом ИДК-Pb^{2+} имеет более высокую эффективность разделения 27000 тт/м (30°С, 1 мл/мин) и разрешающую способность. Разделение модельной смеси в изократических условиях занимает менее 14 минут.

Библиографические ссылки

1. П.Н. Нестеренко, В.И. Савельев. Высокоэффективная жидкостная хроматография смеси моно-, ди- и трисахаридов с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетон-этилацетат-вода. *Журн. аналит. химии.* 1990, Т. 45. № 6. С. 1134-1139.
2. П.Н. Нестеренко, О.А. Шпигун. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов на сорбентах с привитой иминодиуксусной кислотой. *Координационная химия.* 2002. Т.28. № 10. С.772-782.

Неорганические оксиды, модифицированные полимерными полиаминами, как платформа для создания селективных сорбентов для концентрирования и определения элементов

Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Оробьева А.С., Метелица С.И.
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Красноярск

Создание сорбентов с заданными физико-химическими и аналитическими характеристиками до настоящего времени является актуальной задачей. Методы получения сорбентов должны характеризоваться простотой операций и использованием доступных матриц и реагентов. Для решения этой задачи предложен новый подхода к синтезу сорбентов, основанный на последовательном закреплении на поверхности неорганических оксидов различных функциональных слоев, селективных к извлекаемому компоненту.

Неорганические оксиды (оксиды кремния, алюминия, титана и циркония) как матрицы для синтеза сорбентов характеризуются высокой механической прочностью частиц, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием собственной окраски и явления набухания.

В качестве первого функционального слоя использованы полимерные полиамины (полигексаметиленгуанидин, поли(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин, полидиаллилдиметиламмоний, полибрен, полиэтиленимин), которые прочно закрепляются на поверхности неорганических оксидов и не десорбируются разбавленными растворами неорганических кислот. Аминированные неорганические оксиды за счет положительного заряда поверхности извлекают анионные формы элементов, например, Cr(VI), As(V), Se(VI) и органические реагенты, имеющие в своем составе отрицательно заряженные кислотные сульфо- и/или карбоксильные группы. Закрепление на поверхности аминированных неорганических оксидов сульфо- и/или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов позволяет создать на поверхности второй слой, обладающий селективными свойствами по отношению к выделяемому элементу. Эффективное закрепление сульфопроизводных органических реагентов достигается в диапазоне pH 2-9, а карбоксипроизводных – pH 5-9. При закреплении на поверхности аминированных неорганических оксидов сохраняются хромофорные и комплексообразующие свойства органических реагентов. Неорганические оксиды, модифицированные полиаминами, могут рассматриваться как универсальная платформа для дальнейшего создания селективных сорбентов с заданными свойствами, поскольку свойства сорбентов определяются природой закрепленного органического реагента.

Выбор сульфопроизводного органического реагента (N-гетероциклических оснований, производных нитрозонафтолов, антрахинона, хромотроповой кислоты, 8-оксихинолина и ряда других) определяется целью применения сорбента. Закрепление специфических реагентов, образующих окрашенные или люминесцирующие соединения с извлекаемым ионом металла использовано при разработке методик их сорбционно-люминесцентного, сорбционно-фотометрического и тест-определения.

Для группового концентрирования использовались сорбенты модифицированные реагентами избирательными к определенной группе элементов: цветные и тяжелые, благородные металлы, редкоземельные элементы. Предложены схемы одноколоночного и двухколоночного вариантов сорбционного разделения, концентрирования и последующего определения ионов металлов, в том числе химических форм элементов методами атомной и масс-спектрометрии.

Адсорбционные свойства широкопористого цеолита 13X и их использование в ВЭЖХ

Лузанова В.Д., Талипова И.И., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
viktorialuzanova.1998@gmail.com

В настоящее время наблюдается огромный интерес к использованию субнанопористых сорбентов для концентрирования и разделения различных классов соединений. Особенности структуры кристаллических алюмосиликатов или цеолитов определяют их адсорбционные свойства, включая молекулярно-ситовые, и дополнительную способность к ионному обмену с катионом, удерживаемом во внутренней полости нанопор с размером 0,5 – 1,2 нм. Эти свойства определяют чрезвычайно высокую селективность цеолитов, которая определяется значениями кинетических диаметров сорбатов. Применение цеолитов в качестве наполнителей колонок широко используется в газо-адсорбционной хроматографии для разделения газов и низкомолекулярных органических соединений. Использование сорбционных материалов на основе цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) рассмотрено лишь в единичных работах. Трудности применения цеолитов в этой области связаны с влиянием сольватации поверхности цеолита элюентом и изменением эффективного размера “окон” в стенках цеолитов, а также особенностями диффузии разделяемых соединений в “застойных зонах” жидкости внутри субнанопористой структуры. Представляет интерес изучение хроматографических свойств широкопористых цеолитов в качестве неподвижных фаз для ВЭЖХ.

В работе использовали колонки размером 250×4,6 мм и 100×4,6 мм, заполненные цеолитом 13X со средним размером частиц 5 мкм. В качестве наполнителя колонок использовали сорбент Ц-202-98 13X (ВНИИНП, Москва). Данный сорбент был охарактеризован с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота (BET), рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. В данном сорбенте имеется два вида пор с размером 0,7 и 1,2 нм, а удельная поверхность составляет 618 $м^2$/г. Методом рентгеновской дифракции установлено, что данный сорбент имеет структуру фожазита.

В условиях ВЭЖХ изучено хроматографическое удерживание модельных соединений. На первом этапе был изучен молекулярно-ситовой эффект. В качестве сорбатов для этой цели использовали ароматические углеводороды (бензол, *о*-, *м*-, *п*-ксилолы, резорцин, пирокатехин) с различными кинетическими диаметрами. На втором этапе изучалась зависимость удерживания в метаноле соединений с кинетическими диаметрами 0,23 – 0,70 нм от их полярности. Найдено, что наиболее сильно удерживается вода. Изучено влияние температуры на удерживание воды на цеолите и определены теплоты адсорбции. Показана возможность прямого определения содержания примесей воды в различных органических растворителях с использованием рефрактометрического детектора. Например, в образце ацетонитрила (Реахим, х.ч.) найдено 1,2 % воды, что несколько выше нормируемого, согласно техническим условиям, содержания менее 1%.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-03-00584а).

Концентрирование хлорокомплексов благородных металлов на новых N-содержащих гетероцепных сорбентах

Максимова Ю.А.[1,2], *Дубенский А.С.*[1,2], *Павлова Л.А.*[3], *Серегина И.Ф.*[1], *Большов М.А.*[1,4]
[1]*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*
[2]*ГИН РАН, Москва*
[3]*ИНЭОС РАН, Москва*
[4]*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва*
yu.a.maksimova@gmail.com

Определение низких содержаний благородных металлов (БМ) в природных и техногенных объектах по-прежнему остается сложной аналитической задачей, несмотря на наличие высокочувствительных инструментальных методов. Анализ таких сложных матриц, как горные породы, бедные руды и техногенное сырье, обязательно включает стадию концентрирования для удаления макрокомпонентов матрицы. Несмотря на многообразие опубликованных работ, посвященных сорбционному концентрированию БМ, всё ещё не решены основные проблемы: относительно невысокая ёмкость ряда используемых сорбентов, либо невозможность количественной групповой десорбции аналитов из фазы сорбентов с высокой ёмкостью.

Для решения первой проблемы перспективно использовать гетероцепные азотсодержащие сорбенты на основе поливинилпиридина, которые за счёт структурных особенностей и значительного набухания в водных средах обладают высокой доступностью сорбционных центров и достаточной ёмкостью. Также данный тип сорбентов отличает высокая устойчивость в солянокислых средах (вплоть до 10-12 М по соляной кислоте), что важно при работе с растворами разложения сложных объектов. Проблемы с десорбцией могут быть решены при изучении механизмов удерживания БМ в фазе сорбента с целью направленного подбора реагентов для извлечения аналитов. Данная работа посвящена изучению новых азотсодержащих гетероцепных сорбентов для обратимого извлечения хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из растворов разложения геологических и техногенных объектов. В качестве сорбционных материалов в работе были использованы сорбенты марок ВПКДХ и ПВБХ-ВП на основе поливинилпиридина. Сорбционное извлечение БМ проводили в виде хлорокомплексов аналитов в динамическом режиме с использованием микроколонки. Показано, что наиболее эффективно вся группа БМ извлекается на сорбенте ПВБХ-ВП-16Та из 0,1−1 М солянокислой среды, а для Pd, Os, Pt и Au этот диапазон оказывается значительно шире (до 3 М). Подобраны условия количественной сорбции всей группы БМ на указанном сорбенте в динамическом режиме. В статическом режиме определена сорбционная ёмкость сорбента ПВБХ-ВП-16Та по осмию и золоту: 78 и 240 мг/г сорбента.

На основании изучения спектров поглощения продуктов взаимодействия хлоро- и аквахлорокомплексов БМ с модельными реагентами (аналогами повторяющихся звеньев сорбента) выдвинуты предположения о механизмах удерживания аналитов в фазе сорбента. Основываясь на предложенном механизме удерживания БМ, выбрана смесь тиомочевины и тиоцианата калия в солянокислой среде для десорбции аналитов. Подобраны условия обратимого количественного извлечения Pd, Ir, Pt, Au, в этих же условиях степень извлечения Ru, Rh, Os составляет более 85 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00354 А.

Извлечение некоторых 4-нитрофенилазосоединений из водных сред глауконитом

Махова Т.М., Данчук А.И., Разуваева Л.М., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I
tatianaahrimova@mail.ru

Актуальна проблема обеспечения населения качественной питьевой водой, очищенной от ряда органических полютантов, например, фенолов и его нитро- и других производных. Сорбционные методы наиболее часто применяют для очистки воды от различных органических токсикантов. Среди известных природных минералов (алюмосиликатов), обладающих хорошими сорбционными свойствами, широко применяют глауконит – экологически безопасный и распространенный сорбент. В Саратовской области имеются значительные запасы глауконита, поэтому применение его в качестве сорбента для очистки сточных и питьевых вод является целесообразным для решения региональных экологических задач.

В настоящей работе приводятся результаты исследования сорбционных свойств глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к азопроизводным фенола и нитрофенолов. Подготовку глинистого минерала осуществляли ситовым методом, выделяли обогащённую фракцию глауконита (200 – 500 мкм), полученную из глауконитового песка методом магнитной сепарации и содержащую глауконита до 85%. Морфологические и структурные характеристики этого алюмосиликата изучали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU и методом Брюнера–Эммета–Теллера. Исследованные образцы имели слоистую поверхность, состоящую из чешуек различной формы с толщиной от 10 до 50 нм, расстояние между чешуйками составило 10 – 200 нм. Этот природный алюмосиликат ранее был применен как эффективный сорбент для концентрирования ряда ионов тяжёлых металлов, например Cu(II), Pb(II), Fe(III), Mn(II) и др., а также лекарственных соединений (тетрациклина, дротаверина и амборксола), при этом данные о сорбции фенолов глауконитом Саратовской области в литературе не представлены.

Для оценки сорбционных свойств глауконита по отношению к ряду фенолов в качестве модельного выбран *4*-нитрофенол (*4*-НФ). Проведенные исследования показали, что глауконит Белоозерского месторождения не эффективен для извлечения *4*-НФ при времени контакта сорбента и модельных растворов сорбата 120 минут, pH ~ 3, поскольку степень извлечения исследуемого аналита составила от 10 до 30 % в зависимости от исходной его концентрации. Для улучшения сорбционных свойств глауконита предложена методология: 1) перевод фенола и его производных реакцией с *4*-нитроанилином в *4*-нитрофенилазосоединения; 2) проведение сорбции полученных дериватизатов глауконитом в статическом режиме. Установлены оптимальные условия сорбции таких аналитических форм, при которых значения степеней извлечения исследуемых аналитов достигали интервала (86 – 92)% при pH ~ 5. Время сорбции составило 60 минут при варьировании массы сорбента от 0,300 до 0,500 г. Спектрофотометрически установлены величины сорбционных емкостей глауконита по отношению к *4*-нитрофенилазосоедиениям в интервале концентраций (2 – 20) мг/л. Дана интерпретация изотерм сорбции с учётом кинетики установления равновесия и применением уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлена возможность применения глауконита Белоозерского месторождения в качестве потенциального сорбента и тест-средства для извлечения фенолов и нитрофенолов из водных сред и последующего их определения в виде *4*-нитрофениазосоединений.

Улавливание легких фракций нефти из нефтезагрязненных почв, грунтов и донных отложений на стадии пробоподготовки

Мусина Н.С., Шумаков Я.И., Романова Ю.Н., Марютина Т.А.
ГЕОХИ РАН, г. Москва
musinanatalya@gmail.com

Эксплуатация объектов нефтегазовых комплексов часто сопровождается разливами, утечками, а иногда крупномасштабными авариями. Для мониторинга состояния почв в районах промышленных производств, нефтедобычи и нефтепереработки, а также разработки рекультивационных работ по восстановлению нефтезагрязненных участков и контроля полноты их выполнения необходимо знать точную концентрацию нефтепродуктов. В существующих на сегодняшний день методиках определения массовой концентрации нефтепродуктов (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98, ПНД Ф 16.1:2.21-98, ПНД Ф 16.1.2.2.2.2.3.3.64-10) в почвах, грунтах и донных отложений на стадии пробоподготовки (высушивание до сухого состояния) теряется большая часть легких углеводородных компонентов, которая не позволяет оценить реальный масштаб нефтяного загрязнения.

В настоящей работе авторами предложен оригинальный способ пробоподготовки почв, загрязненных нефтепродуктами, позволяющий уловить легкие углеводородные компоненты, исключая стадию высушивания. Способ пробоподготовки апробирован на модельных образцах почв и грунтов, загрязненных бензиновой и дизельной фракциями. Подобраны оптимальные параметры проведения процесса извлечения легких фракций из почв и грунтов и концентрирования их на сорбенте. Изучена сравнительная эффективность применения различных сорбентов для концентрирования легких углеводородов нефти, определена их сорбционная емкость и оценена возможность регенерации.

Предложенный способ пробоподготовки ляжет в основу разработки специального метода контроля и количественного определения концентрации нефтепродуктов в загрязненных почвах, грунтах и донных отложений при разливах легких нефтей и нефтепродуктов.

Извлечение РЗЭ и актинидов из различных сред на твердом экстрагенте, содержащем тетраоктилдигликольдиамид

Некрасова Н.А., Милютин В.В., Федосеев А.М., Шилов В.П.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва
nnekrassova@gmail.com

Для извлечения РЗЭ и актинидов из азотнокислых растворов могут быть использованы твердые экстрагенты (ТВЭКСы) на основе органического экстрагента тетраоктилдигликольамида (ТОДГА). В литературе имеются данные о сорбции РЗЭ(III), U(VI), Th(IV) и Pu(IV) на ТОДГА-содержащих сорбентах из азотнокислых растворов. Сведения о сорбции актинидов в различных степенях окисления и в других средах ограничены.

В настоящей работе были определены сорбционные характеристики ТОДГА-содержащего ТВЭКСа марки AXIONIT MND40T по отношению к актинидам в различных степенях окисления, а также к РЗЭ (Nd) в азотно-, соляно- и хлорнокислых растворах. Производитель сорбента – АО «Аксион РДМ», г. Пермь, содержание экстрагента в сорбенте – 40% масс.

При сорбции из раствора 3М HNO_3 величины статической емкости (СЕ) уменьшаются в следующем ряду: Pu(IV) > Nd(III) > Th(IV) > Np(IV)~ U(IV) ~ Np(V) > Pu(III) > Pu(VI) ~ U(VI).

В солянокислой среде (3М HCl) ряд сорбционной способности актинидов изменяется: наибольшая сорбция характерна для Nd(III), а наименьшая – для Th(IV) и Np(V), промежуточные значения СЕ наблюдаются для Pu(IV), Np(IV) и U(IV). В хлорнокислой среде (3М $HClO_4$) наибольшая сорбция наблюдается для Nd(III), умеренная – для U(IV) и Np(IV), сорбции Th(IV), Np(V) и U(VI) в данной среде практически не наблюдается.

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии очевидной взаимосвязи между степенью окисления металла и природы кислоты на его сорбцию. В большинстве случаев емкость сорбента уменьшается в следующих рядах: An(IV) > An(III) > An(VI) и HNO_3 > HCl ~ $HClO_4$. Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить ряд способов разделения различных актинидов за счет изменения их степени окисления и состава раствора.

Новые анионообменники с повышенной гидрофильностью привитого полимерного ионообменного слоя

Петрова Е.К., Горбовская А.В., Попов А.С., Чернобровкина А.В., Затираха А.В.
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
ek_popkova@mail.ru

В настоящее время в ионной хроматографии (ИХ) все большую популярность набирают анионообменники на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) с ковалентно закрепленными функциональными слоями. Ковалентное закрепление обеспечивает лучшую стабильность сорбентов и их альтернативную селективность по сравнению с анионообменниками с электростатически закреплёнными слоями. Однако, большинство описанных на сегодняшний день вариантов введения мономерных функциональных групп в структуру сополимера не обеспечивают достаточного экранирования его гидрофобной поверхности и снижения неионообменных взаимодействий между матрицей и сильнополяризуемыми анионами (нитрат, иодид, роданид, перхлорат и др.), что приводит к низкой эффективности и значительному удерживанию таких анионов. В связи с этим интерес представляет поиск вариантов экранирования матрицы высокогидрофильными полимерными функциональными слоями. Перспективным подходом является кватернизация привитого полиэтиленимина (ПЭИ) с помощью глицидола, способного полимеризоваться в щелочной среде с образованием разветвленных гидрофильных структур, которые могут обеспечить дополнительное экранирование полимерной матрицы.

В данной работе на основе аминированного ПС-ДВБ с ковалентно привитым разветвленным ПЭИ получен ряд сорбентов с различной степенью гидрофилизации и кватернизации глицидолом. Исследовано влияние на емкость, селективность и степень гидрофилизации анионообменников условий синтеза: количества глицидола, температуры реакционной смеси, продолжительности синтеза, повышения pH реакционной среды, а также порядка и времени добавления реагентов.

На синтезированных неподвижных фазах изучено удерживание неорганических анионов, анионов одно- и двухосновных органических кислот, серосодержащих анионов, оксоанионов и галогенуксусных кислот в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности элюента. Впервые показана возможность изменения порядка элюирования двухосновных органических кислот относительно сульфата при увеличении количества глицидола при синтезе сорбента. Установлено, что анионообменники, полученные при повышенном pH, характеризуются большей гидрофильностью за счет полимеризации глицидола по сравнению с сорбентами, синтезированными без добавления КОН в реакционную смесь. На анионообменнике с повышенной степенью гидрофилизации удается элюировать за 5 мин иодид с хорошей формой пика и высокой эффективностью (13000 тт/м), а роданид и перхлорат – за 10,5 мин при использовании 30 мМ КОН в качестве элюента (размер колонки 100 × 4 мм). Продемонстрирована возможность практического применения полученных сорбентов для анализа реальных объектов на содержание стандартных и сильнополяризуемых анионов.

Значительное повышение гидрофильности функционального слоя позволило использовать полученные анионообменники в режиме гидрофильной хроматографии. Селективность сорбентов и вклад различных типов вторичных взаимодействий оценивали с помощью теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз, а также с помощью модельных классов соединений, таких как витамины, аминокислоты, сахара и азотистые основания.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 20-13-00140.

Создание поверхностно-слойных сорбционных систем с варьируемой порозностью

Платонов И.А., Новикова Е.А., Карсункина А.С.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, г. Самара
karsunkina.alesya@mail.ru

Одним их наиболее распространенным способом концентрирования является динамическая сорбция, в которой используются объемно-пористые сорбенты с низкой скоростью массообмена, что препятствует большому объему пропускаемого воздуха. Один из возможных путей повышения эффективности массообмена сорбционных процессов без увеличения газодинамического сопротивления сорбционного слоя состоит в применении поверхностно-слойных сорбентов.

Исходя из этого, целью данной работы является изучение возможности создания поверхностно-слойных сорбционных систем с варьируемой порозностью для определения органических соединений в атмосферном воздухе.

В качестве материала-основы для нанесения поверхностного слоя сорбента был взят материал, порозность которого можно варьировать. На поверхности были созданы различные адсорбционные слои за счет травления и оксидирования при различных температурах с последующим нанесением полимерного материала в виде полиметилсилоксана (ПМС) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Для дальнейших исследований были получены образцы, отличающиеся не только поверхностным слоем сорбента, но также геометрическими параметрами и порозностью.

Количество нанесенного ПМС и ПЭГ на необработанные образцы больше, чем на образцы травленные и оксидированные. Это может быть связано как с большей адгезией ПМС ПЭГ к более гладкой поверхности образца, так и с изменением порозности вследствие уменьшения диаметра проволоки на стадии травления и оксидирования.

Далее полученные сорбционные системы были исследованы на предмет возможности определения с помощью них органических соединений в воздухе. Поверхностно-слойные сорбционные системы на основе ПМС были исследованы по отношению к гексану. Степень извлечения гексана из пропускаемой газовой смеси практически одинакова для всех образцов и составляет более 96 %. При уменьшении толщины пленки степень извлечения при десорбции также увеличивается. Поверхностно-слойные сорбционные системы на основе ПЭГ были исследованы по отношению к этанолу. Получены аналогичные зависимости для степени извлечения при концентрировании и десорбции, что и для ПМС.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых сорбционных систем, характеризующихся низким газодинамическим сопротивлением, которое достигается за счет использования материала с варьируемой порозностью в качестве основы, но при этом высокой эффективностью, которая достигается за счет применения поверхностно-слойных сорбентов.

Синтез и изучение свойств сорбентов на основе диоксида титана в режиме гидрофильной хроматографии

Попов А.С., Царенко Е.А., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
aspopov.anchem.msu@mail.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) – это современный метод определения полярных соединений с использованием полярных неподвижных фаз и водно-органической смеси в качестве элюента. В настоящее время большинство коммерчески доступных сорбентов для ГИХ производится на основе силикагеля, что сильно ограничивает в выборе pH подвижной фазы. В связи с чем поиск новой матрицы для сорбентов, обладающей высокими гидролитической устойчивостью и механической прочностью, является актуальной задачей для развития метода гидрофильной хроматографии. Неорганические основные оксиды металлов, такие как диоксид титана, обладают требуемыми характеристиками и поэтому перспективны в качестве матриц сорбентов для ГИХ.

В ходе работы изучены хроматографические свойства диоксида титана марок Aldrich (рутил, размер частиц <5 мкм) и Sachtopore (анатаз, размер частиц 5 мкм). С целью улучшения селективности и эффективности проведено модифицирование частиц диоксида титана путем адсорбционного закрепления различного количества полиэтиленимина (ПЭИ) с последующей сшивкой молекул ПЭИ 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром.

Установление хроматографических свойств новых сорбентов и оценку влияния толщины функционального слоя ПЭИ и количества сшивающего агента 1,4-БДДГЭ проводили с использованием стандартных аналитов теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз, а также на примере разделения модельных смесей водорастворимых витаминов (тиамин, рибофлавин, никотиновая кислота и никотинамид, пиридоксин, цианокобаламин) в диапазоне pH 3-11, варьируя состав и концентрацию буферных растворов в подвижной фазе. Установлено, что адсорбционное закрепленное ПЭИ с последующей сшивкой 1,4-БДДГЭ приводит к получению стабильных сорбентов при соотношении матрица–ПЭИ не менее 1 : 0.5 и матрица–1,4-БДДГЭ не менее 1 : 0.3. Модифицирование диоксида титана полиэтиленимином привело к значительному увеличению факторов удерживания витаминов. В результате варьирования количества модифицирующих агентов установлено, что сорбент, полученный при соотношении матрица–ПЭИ–1,4-БДДГЭ 1 : 1 : 1, демонстрирует лучшие хроматографические характеристики и способен экспрессно разделить модельную смесь шести витаминов в изократическом режиме всего за 4 мин с эффективностью до 25000 тт/м при следующем составе подвижной фазы: 18% 5мМ фосфатного буферного раствора с pH 8.0 и 82% ацетонитрила, УФ-детектирование при 270 нм (размеры колонки 100×3 мм). Оценку применимости сорбента с лучшими параметрами проводили на примере определения витаминов в составе БАД «Complex B».

В работе продемонстрированы возможности новых сорбентов для ГИХ на основе диоксида титана, представляющие альтернативную селективность по сравнению с традиционными сорбентами на основе силикагеля благодаря иным свойствам и заряду поверхности, а также устойчивости в широком диапазоне pH подвижной фазы.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909.

Управление сорбционными и хроматографическими свойствами пористого графитированного углерода за счет изменения потенциала поверхности

Статкус М.А., Банникова В.М., Цизин Г.И.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
mstatkus@gmail.com

Графитированные углеродные сорбенты являются уникальными фазами для ВЭЖХ разделения и сорбционного концентрирования гидрофильных веществ. Особое место среди таких сорбентов занимает пористый графитированный углерод Hypercarb: по утверждению разработчиков, на поверхности сорбента отсутствуют функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с аналитами в растворе. Однако, этот сорбент эффективно удерживает как гидрофильные органические молекулы, так и анионы. В литературе есть сведения, что на удерживание аналитов на Hypercarb влияет «история» контактов поверхности сорбента с сильными окислителями и восстановителями [1,2]. Для изучения закономерностей удерживания аналитов мы используем метод электромодулированной жидкостной хроматографии (electromodulated liquid chromatography), предложенный в работах М. Портера и соавторов [3]. Этот подход позволяет менять состояние поверхности сорбента за счет приложения электрического потенциала, что, по нашему мнению, позволит выявить связь состояния поверхности сорбента с удерживанием аналитов.

В докладе будет представлен краткий обзор работ по электромодулированной хроматографии на углеродных сорбентах, а также результаты авторов по использованию этого метода для изучения закономерностей удерживания гидрофильных и ионных аналитов.

Будет описана конструкция предложенной авторами «сорбционной колонки – электрохимической ячейки», позволяющей проводить перезарядку поверхности сорбента с использованием двухэлектродной схемы подключения, в которой совмещены вспомогательный электрод и электрод сравнения.

Будут представлены данные о кинетике перезарядки поверхности пористого графитированного углеродного сорбента Hypercarb, а также данные об удерживании в этих условиях одно- и двухзарядных ароматических сульфонатов.

Библиографические ссылки

1. J. Chromatogr. A. 1216 (2009) 3168–3174.
2. J. Chromatogr. A. 1217 (2010) 6097–6101.
3. Analyst. 126 (2001) 1841–1849.

Исследование условий концентрирования ионов ртути (II) модифицированным сорбентом на основе анионита АН-31

Увайсова С.М.[1], Бабуев М.А.[2]
[1]ФГБУН «Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН», Махачкала
[2]ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала
smuvaisova@mail.ru

Основными источниками ртути, загрязняющими окружающую среду, являются предприятия цветной металлургии, химической промышленности, машиностроения и теплоэнергетики. В связи с этим, очистка вод от ионов токсичных металлов, в том числе ионов ртути (II), является актуальной задачей экологии.

Для этих целей широко применяют сорбционные методы, следовательно, создание новых сорбционных материалов для извлечения токсичных металлов и на сегодняшний день актуально. Наиболее перспективными являются сорбционные методы с применением полимерных хелатообразующих сорбентов, содержащих функционально-аналитические группы (ФАГ) для избирательного извлечения ионов металлов. Азороданины содержат донорные атомы серы, кислорода и азота, способные образовать устойчивые комплексы с ионами ртути (II).

Целью работы является исследование условий извлечения ионов ртути (II) модифицированным сорбентом на основе низкоосновного анионита АН-31 и 5-(4-карбоксифенил-азо)-роданина [1].

Экспериментально изучены условия извлечения ионов ртути (II) модифицированным сорбентом в статическом режиме (pH, время контакта фаз, CEC_{Hg}). Результаты исследований показывают, что максимальная сорбция достигается в интервале значений pH 1.0-4.0. Дальнейшие исследования проводились при значении pH 2.0, учитывая, что при pH>4.0 сорбция может протекать недостаточно избирательно из-за гидролитической неустойчивости сорбата и вольтамперометрическое определение содержания ртути проводится в сильнокислой среде.

Изучение времени контакта фаз показывает, что для достижения максимальной степени сорбции достаточно 30 минут, что говорит о достаточно высокой скорости сорбции. Исследовано влияние концентрации ионов металла на сорбцию. Сорбционная емкость АН-31-п-КБАР по иону ртути (II) при установленных оптимальных параметрах сорбции составляет 2.78 ммоль/г.

Исследованы степень сорбции ионов ртути (II) в присутствии макро- и микрокомпонентов вод и десорбция. Как показывают результаты исследования ионы Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} и Sr^{2+} при 1000-кратном, Al^{3+} – 500-кратном и Fe^{3+} – 50-кратном избытках не влияют на степень ее извлечения, что указывает на достаточно высокую избирательность сорбента к иону сорбируемого металла в сложном фоновом растворе. Установлено, что действием растворов сильных минеральных кислот H_2SO_4 и HNO_3 с концентрацией 5.0 моль/л десорбируются ионы ртути (II) только на 31.2% и 56.4%, соответственно. Этот факт свидетельствует о достаточно прочной связи сорбента с сорбатом.

Проведенное исследование показало возможность использования модифицированного сорбента для селективного извлечения ионов ртути (II) и применение разработанной методики для выделения ртути (II) из природных и промышленных объектов.

Библиографические ссылки

1. Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 3. С. 344-351.

Сорбция триарилметановых красителей оксидом алюминия из водных сред

Хальзова С.А.[1], *Зяблов А.Н.*[2]
[1]*МУП «Очистные сооружения» Борисоглебского городского округа, г. Борисоглебск, Воронежская область*
[2]*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж*
ahalzov@mail.ru

Синтетические триариаметановые красители часто используют в качестве заменителей натуральных красящих веществ в безалкогольных напитках. При определении красителей в пищевых продуктах их предварительно извлекают сорбентами, в качестве которых используют полиамидный порошок, пенополиуретан, оксид алюминия. Извлечение красителя из водной среды, чаще всего, приводит к разрушению красителя, так как не учитывается влияние pH на сорбцию. Поэтому целью работы было изучение влияния pH на твердофазную экстракцию триарилметановых красителей из водных растворов.

В работе использовали красители: синий патентованный V (E131), синий блестящий FCF (E133), зеленый S (E142). В качестве сорбента для твердофазной экстракции применяли оксид алюминия для высокоэффективной жидкостной хроматографии (γ-Al2O3; размер частиц 0,1 – 0,25 мм; ТУ 2163-011-51444844-2005). Содержание красителя в водной фазе определяли фотометрически на спектрофотометре «ПЭ-5300В» при характеристической длине волны.

В статическом режиме изучена зависимость степени извлечения красителя при твердофазной экстракции от pH раствора на оксиде алюминия. В результате твердофазной экстракции синтетических красителей было установлено, что при pH=0,98 степень извлечения E142 достигает 99,6 %, а для красителей E131 и E133 она максимальна при pH=4. Степень извлечения триарилметановых красителей при pH 2 – 4 зависит от наличия ионизированных сульфогрупп, количества бензольных колец. Максимальная степень извлечения триарилметановых красителей наблюдается при pH 4, когда красители в растворе присутствуют преимущественно в форме биполярных ионов. В этом случае сорбция осуществляется за счет электростатических взаимодействий биполярных ионов с положительно заряженной поверхностью оксида алюминия. Рассчитанные значения степени извлечения для триарилметановых красителей увеличиваются в ряду: E133<E131<E142.

Анализ ИК-спектра красителя E131 показал наличие непрерывной области поглощения в диапазоне частот 950 – 2300 $см^{-1}$, что свидетельствует о сильном взаимодействии функциональных групп красителя с поверхностью оксида алюминия. Таким образом, сорбция триарилметановых красителей оксидом алюминия осуществляется за счет электростатических взаимодействий между положительно заряженной поверхностью оксида алюминия и биполярными ионами красителей (бренстедовские кислотные центры 1508 – 1566 $см^{-1}$), специфических взаимодействий сопряженной π-системы красителей и гидроксильных групп поверхности (основными центрами 1329 – 1381 $см^{-1}$), взаимодействия ОН-групп с ионами Al^{3+} по механизму комплексообразования (557 $см^{-1}$), а также взаимодействия четвертичного азота с основными центрами.

Таким образом, в ходе проведенного исследования установлено, что твердофазную экстракцию триарилметановых красителей из водных растворов целесообразно проводить при pH = 4.

Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ

Цизин Г.И., Статкус М.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет 119992 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
tsisin@analyt.chem.msu.ru

Углеродные материалы давно и широко используют для создания средств химического анализа, в том числе в качестве сорбентов для концентрирования/разделения веществ в жидких и газовых средах. Общепризнано, что углеродные сорбенты – активные угли, графитированные материалы, нанотрубки, фуллерены, наноалмазы и др. – характеризуются свойствами, существенно отличающимися от свойств других сорбентов, неорганических и органополимерных. Эти свойства могут быть использованы, например, для решения сложных задач концентрирования и разделения полярных органических веществ в водных растворах.

Одним из наиболее перспективных материалов для решения таких задач несомненно является пористый графитированный углерод (ПГУ). Описаны многочисленные способы получения ПГУ, все они включают четыре основные стадии: гомогенизацию, карбонизацию, удаление неорганических примесей и графитизацию. Отмечено, что все способы приводят к получению материалов с разными характеристиками.

ПГУ представляет собой проводящий кристаллический материал из переплетенных графитовых лент. Графитированные листы состоят из sp^2-гибридизованных атомов углерода, находящихся в гексагональном расположении. В листах атомы углерода связаны ковалентной связью. Листы удерживаются вместе с помощью Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Такая структура придает ПГУ механическую стабильность.

Обсуждены особенности и перспективы применения пористого графитированного углерода для разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ, находящихся в водных растворах. Показано, что универсальность применения ПГУ для этих целей обусловлена проявлением как дисперсионных взаимодействий, так и эффектами полярного удерживания ионизированных и полярных аналитов, а плоская поверхность графитовых лент обеспечивает сорбентам такого типа дополнительную селективность при разделении структурно родственных соединений (например, изомеров). Способность поверхности ПГУ к окислению и восстановлению, его проводящие свойства и устойчивость в экстремальных условиях также расширяют возможности его применения. Отмечено, что в последние десятилетия знания об этих специальных свойствах ПГУ существенно расширились, но для более полного использования его возможностей необходимы дальнейшие исследования. Приведены многочисленные примеры решения конкретных задач с использованием ПГУ.

Новые сорбенты для разделения и определения полярных веществ методом гидрофильной хроматографии

Чернобровкина А.В., Попов А.С., Чикурова Н.Ю., Коваленко И.В., Шемякина А.О., Затираха А.В., Шпигун О.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru

В режиме гидрофильной хроматографии селективность неподвижной фазы к конкретным классам веществ имеет решающее значение при выборе колонки для прикладных аналитических задач. Поэтому при разработке новых сорбентов важно установить влияние структуры функционального слоя, определенной функциональной группы, используемого спейсера, а также матрицы неподвижной фазы на хроматографические характеристики материала. Выявление соответствующих тенденций будет способствовать установлению способов регулирования взаимодействий сорбента с определяемыми веществами и созданию новых неподвижных фаз с улучшенной селективностью по отношению к определенным классам полярных соединений.

В работе предложены и синтезированы новые сорбенты с гидрофильными функциональными слоями, содержащими амидные, амино-, диольные и цвиттер-ионные группы различной структуры. В качестве матриц использовали силикагель, диоксид титана, а также полистирол-дивинилбензол. Для оценки вклада различных механизмов и типов взаимодействий, участвующих в режиме гидрофильной хроматографии, использовали тест Танака, результаты которого сопоставляли с хроматографическими характеристиками сорбентов, полученными для модельных смесей углеводов, аминокислот, органических кислот, водорастворимых витаминов и метаболитов полярных пестицидов. Материалы охарактеризованы по гидрофильности, селективности по метиленовым и гидроксильным группам, стереоселективности, ионообменным взаимодействиям и кислотно-основной природе.

Сравнение различных типов селективности для синтезированного набора сорбентов позволило не только наблюдать конкретные вторичные взаимодействия аналитов с неподвижной фазой, но и оценить, какие именно изменения в структуре фаз и в какой степени ответственны за различия в их хроматографических свойствах. В частности, установлены пути повышения гидрофильности функционального слоя и тип покрытия поверхности, обеспечивающий лучшую гидрофилизацию матрицы. Полученные данные использованы для гидрофилизации гидролитически стабильной, однако, гидрофобной матрицы на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, что привело к созданию нового типа многофункциональных сорбентов с высокой эффективностью, обладающего стабильностью в широком диапазоне pH подвижных фаз. Также установлены способы регулирования катионо-, анионообменных свойств и стереоселективности неподвижных фаз.

Полученные данные предоставили возможность выявить влияние определенных структурных фрагментов материала на его селективность к конкретным классам аналитов и установить способы повышения эффективности (до 60000 тт/м), что может быть использовано для гибкого управления селективностью сорбентов и, таким образом, разработки стратегий создания новых материалов для гидрофильной хроматографии с высокой эффективностью и улучшенной селективностью по отношению к определенным классам полярных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Использование гликопептидных антибиотиков для формирования функциональных слоев новых сорбентов для гидрофильной хроматографии

Чикурова Н.Ю., Смоленков А.Д., Староверов С.М., Чернобровкина А.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
chikurova.nu@yandex.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) — современный метод определения полярных веществ на полярных сорбентах, обеспечивающий иную селективность по сравнению с другими хроматографическими методами. В связи с усложнением задач, решаемых ГИХ, создание новых сорбентов является важным фактором развития метода.

Макроциклические антибиотики, такие как эремомицин и ванкомицин, часто используют в качестве хиральных селекторов. Однако, поскольку большое количество карбоксильных и аминогрупп на поверхности антибиотиков обеспечивает достаточную гидрофильность, создание новых фаз с данными макромолекулами является перспективным для разделения полярных соединений. Более того, применение молекул большого размера может способствовать эффективному экранированию матрицы.

Известно, что на селективность разделения влияет не только структура функционального слоя, но и способ его прикрепления к матрице, а в первую очередь, непосредственно природа самой матрицы. Необходимо отметить, что переход к стабильным матрицам на основе ароматических сополимеров является актуальным направлением для создания многофункциональных сорбентов.

В работе впервые использовали хиральный сорбент на основе силикагеля с иммобилизованным эремомицином (Диасфер-110-Ere, ЗАО «БиоХимМакСТ») для разделения полярных соединений и сравнили свойства данного сорбента с силикагелем. Также был получен сорбент на основе аминопропилсиликагеля с пространственным удалением функционального слоя, содержащего эремомицин, с помощью спейсера — 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и его хроматографические свойства сравнили с сорбентом, являющимся продуктом предыдущей стадии. Также синтезировали фазы на основе полистирол-дивинилбензола с функциональными слоями, содержащими эремомицин, с целью увеличения гидрофильности получаемых сорбентов и экранирования гидрофобной матрицы, устойчивой в широком диапазоне pH.

Изучены хроматографические характеристики сорбента с иммобилизованным эремомицином на основе силикагеля с помощью теста Танака: гидрофильность kU = 2,49; анионообменная селективность α(AX) = 1,66. Увеличение гидрофильности функционального слоя сорбента с эремомицином по сравнению с силикагелем позволило разделить 6 сахаров за 8 минут с эффективностью до 25000 тт/м, а увеличение анионообменной селективности позволило разделить 7 органических кислот за 8 мин (размеры колонок 100×3 мм). Увеличение гидрофильности сорбента с пространственным удалением слоя, содержащего эремомицин (kU=2,04), по сравнению с прототипом (kU=1,63), модифицированным исключительно спейсером, привело к возрастанию факторов удерживания сахаров, аминокислот, азотистых оснований и нуклеозидов. Так, на полученном сорбенте возможно разделение 11 азотистых оснований и нуклеозидов за 12 мин с эффективностью до 30000 тт/м. Показано, что сорбенты на основе силикагеля с иммобилизованным эремомицином, обладают хорошей селективностью и эффективностью (40000 тт/м) по витаминам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909.

III. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Подбор условий экстрагирования драгоценных металлов

Анисимова Д.С., Микуляк А.Ю., Горбунова Е.М.
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж
dariya.anisimovas@mail.ru

Золотоносные техногенные отвалы являются перспективным сырьевым источником и могут конкурировать по содержанию и запасам драгоценных металлов со вновь открываемыми сегодня месторождениями. Отвалы создают напряженную экологическую ситуацию в регионе, негативно влияют на жизнедеятельность биологических видов, загрязняют воду и почву. С целью концентрирования драгоценных металлов из различных растворов и получение металлов в чистом виде используют экстракционный метод. Подбор оптимальных условий экстрагирования золота и платины из солянокислых растворов является важной задачей.

На начальном этапе эксперименты проводили с модельными солянокислыми растворами золота и платины с концентрациями $1{,}9038 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 и $2{,}6143 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 соответственно. Для проведения экстракции использовали делительную воронку объемом 50 см^3 при соотношении органической и водной фаз 1:10. В первом случае в качестве экстрагента использовали неразбавленный трибутилфосфат (ТБФ), во втором случае 20%-ный раствор трибутилфосфата в органическом растворителе керосине. Остаточную концентрацию в водной фазе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА-1, получили следующие значения (табл. 1).

Таблица 1 - Результаты эксперимента

	Трибутилфосфат			20-% трибутилфосфат в керосине		
	остаточная конц. (в водной фазе), моль/дм^3	конц. в органической фазе, моль/дм^3	E, %	остаточная конц. (в водной фазе), моль/дм^3	конц. в органической фазе, моль/дм^3	E, %
Au	$0{,}4297 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1899 \cdot 10^{-2}$	99,8	$0{,}1330 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1903 \cdot 10^{-2}$	99,9
Pt	$0{,}4053 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2209 \cdot 10^{-3}$	84,5	$0{,}1861 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2428 \cdot 10^{-3}$	92,9

На основании полученных данных видно, что степень извлечения с использованием в качестве экстрагента 20%-й раствор ТБФ выше, чем с использованием чистого ТБФ.

Далее мы проводили совместную экстракцию, смешав модельные растворы золота и платины. Водородный показатель ионов водорода полученного раствора 1,2. Проанализировав пробы на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ -Z.ЭТА-1, получили степень извлечения золота 95,1%, платины – 93,8%.

Дальнейшие исследования направлены на селективное извлечение золота и платины из тяжелой фракции руды (0,064 мм), отходов золотодобычи, полученной методом гравитационного разделения, месторождения Сухой Лог Иркутской области. Определены концентрации золота и платины в солянокислом растворе – $2{,}3799 \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3 и $2{,}6353 \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3 соответственно. Одной из первостепенных задач ресурсосбережения является создание и освоение наукоемких технологий полной переработки руд и концентратов, доизвлечения полезных компонентов из текущих отходов производства.

Выводы: методом экстрагирования из модельных растворов извлекли золото и платину; подобрали экстрагент, при котором достигается наибольшее значение степени извлечения; провели извлечение золота и платины из раствора при совместном присутствии.

Разделение компонентов пиролизного масла методом экстракции

Генарова Т.Н.[1], *Лещев С.М.*[2]
[1]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск*
[2]*Белорусский государственный университет, г. Минск*
genarova@hmti.ac.by

Проблема переработки резинотехнических отходов имеет важное экономическое и экологическое значение. В частности, ежегодно на свалки Беларуси поступает 40-45 тыс. тонн отработанных автомобильных шин. Из научной литературы известно, что пиролиз является наиболее перспективным методом их переработки. Однако, определение состава продуктов пиролиза резинотехнических отходов является весьма трудной задачей в связи с их исключительной многокомпонентностью. Данные различных авторов о ГХ-МС анализе пиролизных масел зачастую противоречивы и сомнительны.

Известно, что экстракционные методы разделения, выделения и концентрирования органических веществ выгодно отличаются простотой, быстротой и высокой эффективностью. Между тем, их использование для пробоподготовки газообразных и жидких пиролизных смесей и последующего ГХ-МС анализа носит эмпирический и фрагментарный характер.

В связи с этим целью исследования является разработка простых и эффективных методик экстракционной пробоподготовки продуктов пиролиза органического сырья.

Разработанная методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, полученного из отработанных автомобильных шин, с последующим его ГХ-МС анализом, основанная на последовательной экстракции компонентов водой, водными растворами кислот и щелочей, этиленгликолем, диметилсульфоксидом и олеумом, позволяет повысить достоверность, точность результатов определения компонентов и одновременно увеличить количество регистрируемых пиков органических соединений со 170 до более 1000. При ГХ-МС анализе пиролизного масла при прямом вводе в хроматограф со стадией его предварительной экстракционной деасфальтизации идентифицировано более 20 соединения при достоверности идентификации не менее 95% по совпадению с масс-спектрами библиотеки NIST98. С другой стороны, использование методики последовательных экстракций позволило определить более 100 соединений при достоверности их идентификации не менее 95%.

Особенности экстракции при диагностике нефтезагрязнения в почвах и донных осадках

Глязнецова Ю.С., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Лифшиц С.Х.
Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск
glyaz1408@mail.ru

Обзор методов количественного определения нефтяных компонентов в почвах и их качественного состава показал, что невозможно выбрать универсальную методику, которая бы позволила определить всю гамму углеводородных соединений в разных типах почв, загрязненных разнообразными по составу и свойствам нефтепродуктами, а также продуктов их трансформации. В России распространенными методами определения содержания нефтепродуктов в почвах являются гравиметрический, флюориметрический и метод ИК-спектроскопии, в основе которых лежит выделение органических веществ разными методами экстракции. В качестве экстрагентов наиболее часто используют гексан, хлороформ и четыреххлористый углерод.

В работе проведен сравнительный анализ применения гексана и хлороформа для экстракции при определении остаточного содержания нефтепродуктов в почвах гравиметрическим методом, без осаждения на колонке с окисью алюминия. Объектом исследования послужили почвы, отобранные с территорий, загрязненных в результате свежего разлива нефтепродуктов, и с давним сроком загрязнения. Для выяснения особенностей химической структуры почвенных экстрактов был использован метод ИК-Фурье спектроскопии, по результатам которого было установлено, что хлороформ по сравнению с гексаном извлекает большее количество как углеводородных структур, включая ароматические углеводороды, так и кислородсодержащих органических соединений. Полученные результаты показали, что в одних и тех же пробах почв в зависимости от экстрагента результаты существенно отличаются: гексан по сравнению с хлороформом, существенно занижает содержание нефтепродуктов в почвах (до 48 %). При использовании неполярного растворителя гексана остаются недоэкстрагированными высокомолекулярные углеводороды и гетероорганические соединения, которые оказывают наиболее негативное воздействие на состояние почв. Использование гексана, вероятно, объективно при незначительных концентрациях нефтепродуктов и преобладании в их составе легких фракций. Поэтому его применение для всех типов нефтепродуктов без учёта особенностей их состава не дает достоверной информации об уровне загрязнения почв.

Хлороформ, в отличие от гексана, извлекает из почв не только углеводородные, но и гетероорганические компоненты (смолы, асфальтены). Последние могут быть как техногенного, так и природного происхождения, что, безусловно, важно учитывать при оценке уровня и характера загрязнения и продуктов его трансформации в процессе химического и бактериального окисления.

Экстракция редкоземельных элементов при локальном механическом воздействии на межфазный слой

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.
Новомосковский институт
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск
nphk@mail.ru

Обычно жидкостную экстракцию проводят в эмульсионном режиме. Если извлекают *d*- или *f*-элементы, то используют экстракционный реагент, позволяющий образовывать соединения (комплексы), способные переходить в органическую фазу. Молекулы таких реагентов дифильны и являются хорошими стабилизаторами эмульсий. Поэтому их разделение является весьма продолжительной во времени процедурой. Ускорить этот процесс можно путем использования силового поля, в частности, применяя центрифугу. Однако, это существенно усложняет аппаратурное оформление. Экстракция в доэмульсионном режиме не проводится, ввиду низкой скорости процесса. Увеличить скорость экстракции можно путем умеренного перемешивания жидкостей. Это улучшает перенос реагирующих веществ в объемах фаз, сосредотачивая сопротивление переносу в межфазном слое. Локальное воздействие на межфазный слой, требующее существенно меньших затрат энергии, позволяет достичь повышения скорости экстракции при сохранении сплошности межфазной поверхности.

В сообщении представлены результаты исследований по влиянию локального колебательного воздействия резонансной частоты на экстракцию редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в не смешивающихся с водой органических разбавителях в статичной и проточной системах.

В случае статичной системы фазы приводились в контакт и никакое воздействие на них не оказывалось. В проточной системе те же жидкости, перемещаемые в замкнутых циклах в спутном направлении, проходили через контактор с площадью поверхности такой же величины, как и в случае статичной системы. Контактор снабжен приводимым в движение от внешнего источника виброэлементом, который оказывал колебательное воздействие на межфазный слой экстракционной системы.

В условиях наших экспериментов извлечение РЗЭ в статичной системе составляло 2 %, но увеличивалось в 4 ÷ 5 раз при локальном механическом воздействии резонансной частоты. В проточной системе за то же время извлечение РЗЭ составило 8% и увеличивалось в 2 ÷ 2,5 раза при локальном механическом воздействии резонансной частоты. Эффект колебательного воздействия обусловлен изменением гидродинамической обстановки в межфазном слое. Кроме того, движущиеся потоки жидкостей могут приводить к частичному уносу межфазных образований из межфазного слоя в органическую фазу и последующему их растворению в ней.

Установлено, что при экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы достигается более высокий эффект интенсификации экстракции, чем при извлечении РЗЭ цериевой подгруппы и в ряду исследуемых растворителей (алифатические и ароматические углеводороды, хлорорганические соединения) наибольший эффект интенсификации наблюдается в случае алифатических углеводородов. Это связано с различиями в структуре межфазных образований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00194 и гранта Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

Экстракция смеси витаминов B_3 и B_6 сополимером N-винилформамида с N-винилимидазолом

Мокшина Н.Я.[1], *Пахомова О.А.*[2], *Бакланов И.О.*[1], *Нечепоренко Д.А.*[1]
[1]*Военно-воздушная академия имени проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина (г. Воронеж)*
[2]*Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина*
moksnad@mail.ru

Актуальность решаемой задачи связана с необходимостью контроля содержания витаминов в продукции специального назначения (например, спортивном питании), заявленных производителями, без разрушения многокомпонентной матрицы объекта. С этой целью применяется комплекс методик, основанных на экстракции и физико-химических способах определения отдельных компонентов продукции.

Нами разработана экстракционно-электрофоретическая методика определения витаминов B_3 и B_6 при их совместном содержании в смеси. В качестве экстрагента предложен сополимер N-винилформамида (ВФ) с N-винилимидазолом (ВИ), который ранее успешно применялся нами для извлечения аминокислот из водных сред. Для экстракции синтезировали сополимер с мольной долей ВФ 0,49 и характеристической вязкостью 0,52 кг/м·с при 20 °С. В результате экстракции рассчитаны коэффициенты распределения (D) и степени извлечения (R, %) каждого витамина из смеси в присутствии высаливателя $(NH4)_2SO_4$ (табл.).

Таблица. Результаты экстракции смеси витаминов сополимером ВФ-ВИ

Концентрация B_3, моль/дм^3	Концентрация B_6, моль/дм^3	Соотношение объемов фаз	D		R, %	
			B_3	B_6	B_3	B_6
$3{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}0\cdot10^{-4}$	10:2	67	37	93,0	88,1
$4{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}7\cdot10^{-4}$	10:3	65	78	95,5	96,3
$5{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}0\cdot10^{-4}$	10:4	228	200	98,9	98,7

Максимально эффективное раздельное определение витаминов в одной пробе возможно при концентрациях витамина B_3 $5{,}5\cdot10^{-4}$ моль/дм^3, витамина B_6 $6{,}0\cdot10^{-4}$ моль/дм^3, экстрагента ВФ-ВИ 0,15 г/см^3, соотношении объемов водной и органической фаз 10:4. В этих условиях степень извлечения обоих витаминов превышает 98 %. Дальнейшее повышение доли полимера в экстракционной системе не приводит к увеличению степени извлечения витаминов.

Определение витаминов после экстракции осуществляли методом капиллярного электрофореза, для чего получены электрофореграммы отдельно каждого витамина и их смеси. В результате проведенных исследований можно сделать вывод о высокой эффективности сополимеров на основе N-винилформамида в качестве экстрагента биологически активных веществ.

Определение мочевины в пластовых водах с использованием экстракционного концентрирования окрашенного комплекса

Мухина И.В., Грибова Е.Д.
Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет «Дубна» (государственный университет «Дубна»), г. Дубна Московской области
irinamukhina10041989@gmail.com

Для исследования неоднородности пласта и определения направления основных фильтрационных потоков при нефтедобыче используют индикаторный метод. В качестве индикаторов для изучения фильтрационной неоднородности межскважинного пространства применяют мочевину, которая максимально отвечает требованиям, предъявляемым для веществ, используемых в качестве водорастворимых индикаторов в геофизических исследованиях [1].

Существует разработанная методика по совместному определению тиоционт-иона, мочевины и тиомочевины в пластовой воде [2]. Однако, при высокой минерализации пластовой воды, содержащей карбонаты и гидрокарбонаты, данная методика не может применяться для анализа мочевины, так как вышеуказанные ионы реагируют с ледяной уксусной кислотой, используемой в методике, с выделением углекислого газа. В работе для повышения чувствительности и точности определения мочевины предлагается использовать прием экстракционного концентрирования окрашенного комплекса мочевины в органический растворитель.

В работе рассмотрено концентрирование окрашенного комплекса мочевины с пара-диметиламинобензальдегидом (ДМАБ) в органическую фазу. В качестве экстрагентовбыли исследованы бензол, дихлорметан и этилацетат. Наилучшие результаты показала система вода-бензол. Коэффициент извлечения окрашенного комплекса мочевины с ДМАБ в бензол составил 0,85, а коэффициент концентрирования - 8,5.

Таким образом, использование экстракционного концентрирования комплекса мочевины с ДМАБ в бензол позволило проводить количественный анализ в сильноминерализованных карбонатных пластовых водах, снизить мешающее влияние состава пластовых вод и повысить чувствительность и точность анализа, благодаря переводу комплекса в органический растворитель.

Библиографические ссылки

1. Кривова Н. Р. Технологии разработки многопластовых месторождений с разрывными нарушениями: монография / Н. Р. Кривова. — Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. — 96 с.
2. Методика измерения массовой концентрации тиокарбамида, карбамида и тиоционат-иона в пластовых водах спектрофотометрическим методом. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 6.00163/4-29-2016.

Природные терпены в качестве экстрагентов для последующего инструментального анализа пищевых продуктов

Тимофеева И.И., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, Россия
i.i.timofeeva@spbu.ru

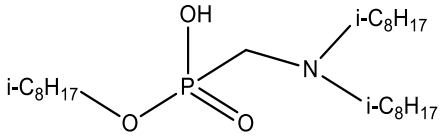
Постоянно возрастающая потребность в контроле качества пищевых продуктов вызывает необходимость разработки надежных, эффективных и безопасных аналитических методов, позволяющих определять концентрации ключевых компонентов на уровне ПДК и ниже. Учитывая сложный состав матриц пищевых продуктов, предварительная стадия пробоподготовки является неотъемлемым этапом любого анализа. Используя различные методы разделения и концентрирования, среди которых широкое применение находят экстракционные методы, удается устранить мешающее влияние сопутствующих компонентов и провести концентрирование целевых аналитов, увеличивая тем самым селективность и чувствительность метода в целом. Одним из актуальных направлений развития современной аналитической химии является поиск новых экологически безопасных экстрагентов для реализации экстракционных процессов и их внедрение в аналитическую практику. В последнее время в качестве безопасных и простых в работе экстрагентов себя зарекомендовали природные терпены (ментол, тимол), обеспечивающие не только эффективное извлечение различных аналитов из сложных многокомпонентных матриц пищевых продуктов, но и позволяющие сочетание с различными инструментальными методами анализа (хроматографическими, спектрометрическими). Учитывая современную тенденцию к автоматизации и миниатюризации химического анализа, в докладе будут представлены в том числе и автоматизированные на принципах проточных методов анализа микроэкстракционные методы, основанные на использовании природных терпенов, разработанные для определения консервантов в пищевых продуктах.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-13-00020).

Экстракция редкоземельных элементов О-2-этилгексил-N,N-бис(2-этилгексил) аминометилфосфоновой кислотой

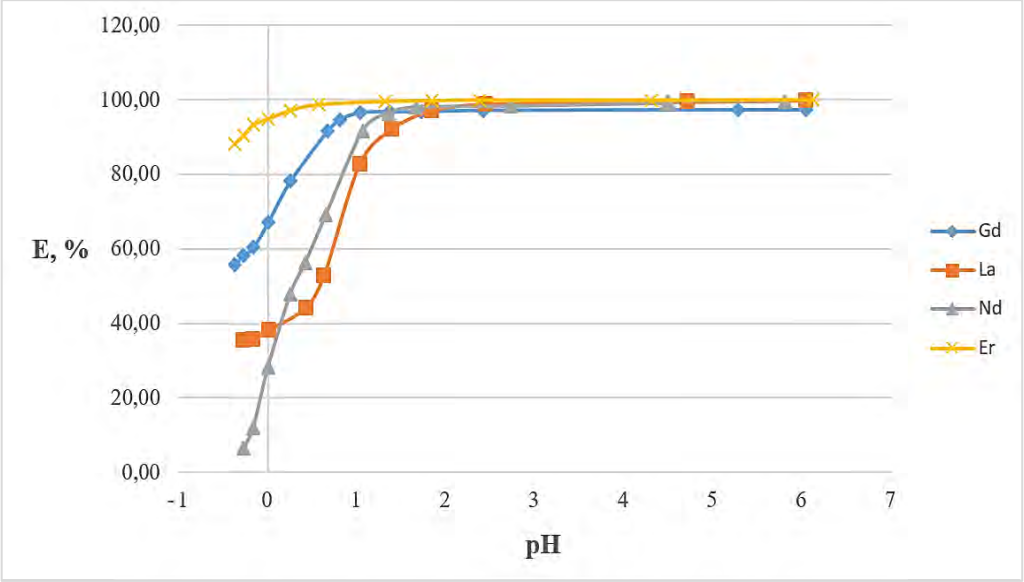
Чибирев Е.О., Конькова Е.К., Гарифзянов А.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань
chibirevegor@mail.ru

В работе исследовались экстракционные свойства нового реагента О-2-этилгексил-N,N-бис(2-этилгексил) аминометилфосфоновой кислоты при концентрировании ионов неодима, лантана, гадолиния и эрбия.



Соединение представляет собой желтоватую вязкую жидкость хорошо растворимую во всех неполярных растворителях. Оно имеет бетаиновое строение, в кислых средах при pH<2 переходит в протонированную форму, а при pH>9 в ионизированную.

На рисунке показаны зависимости степени извлечения ионов Nd^{3+}, La^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+} О-2-этилгексил-N,N-бис(2-этилгексил) аминометилфосфоновой кислотой от pH водной фазы при экстракции 0,1М раствором реагента в толуоле, так же поддерживалась постоянная концентрация нитрат ионов 1М.



Полученные зависимости имеют вид характерный для экстракции металлов по катионообменному механизму, то есть степень извлечения растет с увеличением pH водной фазы. Так же из приведенных зависимостей следует, что данные элементы экстрагируются в широком диапазоне pH и экстрагируемость металлов убывает в ряду $Er^{3+}>Gd^{3+}>Nd^{3+}>La^{3+}$.

Сравнительное изучение схем фракционирования форм редкоземельных элементов в почвах в режиме динамического экстрагирования

Шатрова Ю.Н.[1], *Дженлода Р.Х.*[1], *Федюнина Н.Н.*[2], *Карандашев В.К.*[3], *Федотов П.С.*[1]
[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва.*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва*
[3]*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка*
shatrovajun@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в настоящее время используют в качестве удобрений, однако их поведение в системе «почва-растение» остается малоизученным. Важной задачей остается оценка связывания РЗЭ с различными органоминеральными фазами почв. Для фракционирования форм РЗЭ в почвах обычно применяют последовательное экстрагирование в статическом режиме, что влечет за собой проблемы реадсорбции элементов и перекрывания выделяемых фракций. Экстрагирование в динамическом режиме позволяет избежать таких проблем, поскольку высвобождение элементов происходит в проточном режиме, то есть, в условиях близких к природным.

В настоящей работе на примере дерново-подзолистой почвы и чернозема было проведено сравнительное изучение двух схем фракционирования форм РЗЭ. В качестве первой схемы была выбрана последовательность реагентов, первоначально предложенная нами для фракционирования форм тяжелых металлов. Согласно данной схеме выделяют следующие пять фракций: обменную, специфически сорбированную, связанную с оксидами марганца, связанную с органическим веществом, связанную с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия с применением, соответственно, 0.05 М $Ca(NO_3)_2$, 0.43 М CH_3COOH, 0.1 М $NH_2OH{\cdot}HCl$ (pH=3.6), 0.1 М $K_4P_2O_7$ (pH = 11.0) и 0.1 М $(NH_4)_2C_2O_4$ (pH=3.2). По второй схеме, разработанной Миттермюллером и соавторами для фракционирования форм РЗЭ с акцентом на их биологическую доступность выделяют четыре фракции: легкорастворимые соединения и обменные ионы, связанную с карбонатами, восстанавливаемую и кислоторастворимую фракции с применением, соответственно, 0.05 М $Ca(NO_3)_2$, 0.1 М лимонной кислоты, 0.05 М $NH_2OH{\cdot}HCl$ (pH=2.0) и 1.4 М HNO_3.

Согласно полученным данным, при использовании пятистадийной схемы основная часть экстрагируемых РЗЭ (до 40% от валового содержания) высвобождается в виде металлорганических комплексов, извлекаемых 0.1 М пирофосфатом калия. При использовании второй схемы основная доля РЗЭ (до 30%) извлекается 1.4 М азотной кислотой. На примере La, Ce, Nd проведено сопоставление двух схем. Показано, что содержание РЗЭ, извлекаемых азотной кислотой (схема Миттермюллера), соответствует содержанию РЗЭ, которые находятся в виде металлорганических комплексов, извлекаемых пирофосфатом (пятистадийная схема). Кроме этого, 0,05 М NH_2OH HCl при pH 2,0 (схема Миттермюллера) и 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_4$ при pH 3.2 (пятистадийная схема) также приводят к схожим результатам. Таким образом, обе схемы могут быть использованы для динамического фракционирования форм РЗЭ в почвах. Однако пятистадийная схема является предпочтительной, поскольку используемые экстрагенты являются достаточно селективными по отношению к растворяемым органоминеральным фазам почв, что позволяет получить более четкую картину распределения форм РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-50016). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.

IV. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНАЛИТОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

Твердоконтактные сенсоры на органические соединения на основе новых электрополимеризованных материалов

Белякова С.В., Евтюгин Г.А.
Кафедра аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань
belyakova_05@inbox.ru

Электрополимеризация создает новые возможности конструирования потенциометрических сенсоров, в том числе, для определения органических субстратов – метаболитов, антиоксидантов, метаболитов, пищевых добавок и индикаторов загрязнения окружающей среды. Благодаря смешанной электронно-ионной проводимости продукты полимеризации способны реагировать на присутствие органических соединений изменением своего стационарного потенциала, а формат электрополимеризации позволяет получать электроды произвольной формы и размера. В литературе описано использование производных полианилина для определения окисляющихся органических соединений, однако ограничением таких сенсоров является возможность регистрации сигнала только в сильнокислых средах.

Нами предложены альтернативные решения, связанные с конструированием потенциометрических сенсоров, на основе исследования электрохимических характеристик новых производных фениламина и фенотиазина. В данной работе предложен твердоконтактный потенциометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, покрытого продуктами электрополимеризации N-фенил-N-фениламина, сохраняющий работоспособность в широком интервале pH.

Полимеризацию проводили в режиме многократного циклирования потенциала электрода в растворе мономера в нейтральной среде. Проведена оптимизация методики полимеризации по основным экспериментальным параметрам. Полимерная пленка, осаждающаяся на электроде, участвует в обратимых кислотно-основных и окислительно-восстановительных равновесиях. Разработанный потенциометрический сенсор показал возможность определения двухосновных органических кислот, проявляющих допирующее действие на полимер и включающихся в полимерный слой сенсора. Исследовано влияние природы буферной системы и pH на чувствительность потенциометрического определения органических кислот. Установлена возможность селективного определения глутаровой кислоты в микро- и миллимолярном диапазоне ее концентраций с нернстовским наклоном градуировочной функции.

Показана возможность использования твердоконтактного сенсора в потенциометрическом титровании электрохимически активных веществ. Проведено сравнение характеристик разработанного потенциометрического сенсора при оценке перманганатной и бихроматной окисляемости со стандартными органическими соединениями (глюкоза, гидрофталат, янтарная кислота). Показано, что в случае перманганата процесс осложнен замедленностью реакции на начальных стадиях добавления титранта и возможным сорбционным накоплением перманганата в слое. Проведено тестирование органического загрязнения модельных образцов сточных вод.

Исследования проводили при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 20-03-00207).

Определение следовых количеств катионов металлов в микро- и наноэмульсиях при микрофлюидном анализе со спонтанным эмульгированием микрокапель

Галкина П.А.[1], Самарина Т.О.[2], Симонова К.В.[1], Хибара А.[3], Проскурнин М.А.[1]
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
proskurnin@gmail.com
[2]Kajaani University of Applied Sciences, Ketunpolku 1, Kajaani, FI-87101, Finland
tatiana.samarina@kamk.fi
[3]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku Sendai 980-8577, Japan
hibara@tohoku.ac.jp

Актуальным направлением развития аналитической химии является разработка способов разделения и концентрирования с помощью микроэмульсий. В сочетании со спектроскопическими методами это позволяет создавать новые методы определения веществ на уровне следовых количеств. Спонтанное эмульгирование (СЭ) — процесс самопроизвольного образования микроэмульсии без энергии извне. При сочетании с микрофлюидными устройствами СЭ происходит на поверхности изолированных микрокапель и приводит к образованию микроэмульсии с размером менее 1 мкм (наноэмульсии). Это сочетание уже показало свои возможности при концентрировании веществ в одной микрокапле, разделения в потоке и кристаллизации белков. Однако пока не предложены общие методы оценки параметров разделения и концентрирования аналитов для СЭ в микрофлюидных устройствах, а также не изучена роль электролитов, влияющих на процесс СЭ. Кроме того, не разработаны методологические приемы анализа микрокапель и наноэмульсий, без чего затруднено дальнейшее развитие метода.

Цель работы — исследование разделения и концентрирования модельных электролитов, а также альбумина за счет СЭ в микрокаплях в микрофлюидных системах и анализ методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и флуоресцентной микроскопии, соответственно.

Предложены методологические приемы проведения СЭ электролитов в микрофлюидном устройстве и протокол анализа микро- и наноэмульсий, содержащих электролит: раздельный сбор фаз, их открытое кислотное разложение и ИСП-АЭС определение катионов металлов. Оценены факторы, влияющие на прецизионность СЭ в микрофлюидных чипах в условиях повторяемости и воспроизводимости.

Получены коэффициенты разделения и концентрирования ряда металлов в микроэмульсионных фазах. Полученные значения коэффициентов доказывают переход катионов металлов в нанофазу и их концентрирование в микрофазе. Показаны факторы (природа и концентрация), определяющие влияние электролитов на СЭ и продемонстрированы способы контроля скорости СЭ и коэффициента концентрирования.

Оптимизированы протоколы графической обработки микроскопических данных СЭ в микрофлюидных чипах при фотометрическом и флуориметрическом контроле. При долговременном СЭ можно получать изолированные в микрокаплях монокристаллы солей, что перспективно для получения кристаллов трудно кристаллизуемых веществ. Показана возможность решать прикладные задачи с помощью СЭ на примере концентрирования альбумина, где в полной мере проявились преимущества метода: сверхмалый объем пробы и высокий коэффициент концентрирования аналита. Разработанные приемы проведения СЭ позволяют перейти к анализу сложных смесей и объектов со сложной матрицей.

Применение газоэкстракционной цветометрии в анализе органических соединений, реагирующих с иодом

Горбунова М.О.[1,2], *Апяри В.В.*[3], *Омельченко Г.В.*[1], *Гаршина М.С.*[2], *Фурлетов А.А.*[3]
[1]*Ростовский государственный медицинский университет,*
[2]*Южный федеральный университет,*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*
Ростов-на-Дону, Москва, Россия
mg700@mail.ru, apyari@mail.ru

В анализе объектов окружающей среды, медицинских исследованиях, контроле качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов успешно используются твердофазные аналитические реагенты, модифицированные красителями, комплексообразующими веществами, наночастицами и т.д. В основном, их применяют для прямого определения металлов, анионов и некоторых органических веществ. Так, например, ранее нами сообщалось о возможности определения иода и иодидов в водах, пищевых продуктах и фармацевтических препаратах методом экстракционной цветометрии с использованием реактивных индикаторных бумаг, импрегнированных треугольными нанопластинками серебра (РИБ ТНП) [1, 2]. В настоящей работе показана возможность расширения области применения разработанной методики для косвенного определения органических веществ, реагирующих с иодом.

Методика основана на добавлении избытка иода к определяемому веществу, динамическом извлечении остатка непрореагировавшего иода потоком воздуха и определении его с использованием РИБ ТНП. В результате взаимодействия иода с нанопластинками серебра наблюдается изменение окраски РИБ, которое регистрируется методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии с использованием сканер-технологии. Показана возможность определения по разработанной методике органических веществ, содержащих гидразидную группу, енольный гидроксил, сульфгидрильную группу, третичный атом азота, аминометилен-сульфонатную группу.

Апробация методики проведена на фармацевтических препаратах, содержащих аскорбиновую кислоту, кофеин, изониазид, цистеин, метамизол натрия и др. Показано, что сопутствующие компоненты не мешают определению. Высокая селективность и чувствительность предлагаемого способа позволяют спрогнозировать возможность его применения для целей токсикологии и фармакокинетики, а именно для определения веществ на уровне 10^{-9} - 10^{-8} моль в пробе различных образцов биологических жидкостей и тканей с минимальной предварительной пробоподготовкой.

Библиографические ссылки

1. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // Microchemical Journal. 2019. V. 145. P. 729-736.
2. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Bochenkov V.E., Starukhin A.S., Dmitrienko S.G. Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds // Microchimica Acta. 2019. V. 186. № 3. P. 188.

Газоэкстракционно-цветометрическое определение бромидов в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с использованием РИБ ТНП

Горбунова М.О.[1,2], *Апяри В.В.*[3], *Гаршина М.С.*[2], *Фурлетов А.А.*[3]
[1]*Ростовский государственный медицинский университет,*
[2]*Южный федеральный университет,*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*
Ростов-на-Дону, Москва, Россия,
mg700@mail.ru, apyari@mail.ru

Ранее нами сообщалось о новом твердофазном аналитическом реагенте, импрегнированным треугольными нанопластинками серебра (РИБ ТНП), и возможности его использования для газоэкстракционно-цветометрического определения галогенид-ионов [1, 2]. В настоящей работе показана возможность применения газовой экстракции и РИБ ТНП для определения бромид-ионов в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах.

Методика основана на окислении бромид-ионов дихроматом калия в кислой среде, газовой экстракции образующегося брома и цветометрическом определении с использованием РИБ ТНП. В результате взаимодействия брома с РИБ ТНП происходит уменьшение интенсивности сине-фиолетовой окраски бумаги за счет образования бромида серебра. Для регистрации окраски проводится сканирование реакционной зоны РИБ ТНП и определение координат цвета в системе RGB с использованием программного обеспечения для обработки изображений.

На примере препаратов «Адонис-бром», «Пертуссин» и «Амтерсол» показана возможность использования методики в контроле качества фармацевтических препаратов. Сопутствующие вещества, в том числе компоненты экстрактов растительного лекарственного сырья и хлориды, не мешают определению. Применение методики в анализе пищевых продуктов позволяет значительно сократить время определения бромидов за счет минимизации этапа пробоподготовки: вместо длительного и многостадийного процесса, предусматривающего предварительное озоление пробы, по разработанной методике достаточно измельчить продукт и поместить его в реакционную систему, в которой разложение пробы происходит одновременно с реакцией окисления бромидов и экстракционным извлечением брома потоком воздуха. Однако в анализе морепродуктов, рыбы и других иодидсодержащих продуктов следует предварительно устранить мешающее влияние иодид-ионов окислением Fe(III) с последующим удалением I_2 дегазацией.

Основными преимуществами разработанной методики являются её селективность, чувствительность, экономичность и экспрессность, а также возможность определения микроколичеств бромидов на фоне высоких концентраций хлоридов.

Библиографические ссылки

1. 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.
2. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates // Microchemical Journal. 2019. V. 145. P. 729–736.

Концентрирование микропримесей реакционной отгонкой германия в проточном реакторе

Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С.
ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3
tguselnikova@niic.nsc.ru

Предварительное концентрирование в анализе высокочистого германия применятся для удаления матричного влияния и снижения пределов обнаружения (ПО) аналитов. Наиболее эффективный метод концентрирования примесей из германия – это отгонка после химического превращения матрицы в летучее соединение в результате взаимодействия с реагентом (реакционная отгонка). Германий растворяют в смеси HNO_3-HCl и удаляют в виде $GeCl_4$ при нагревании. ПО аналитов ограничивают загрязнения, вносимые из реактивов, вспомогательных материалов и посуды. Поэтому к чистоте реактивов предъявляются особые требования и необходима их предварительная очистка.

Для снижения вероятности внесения неконтролируемых загрязнений перспективно применить отгонку матрицы в среде газообразного реагента. В настоящей работе такую отгонку реализовывали в установке проточного типа. Взаимодействие происходило между верхним слоем металлического германия и газообразным Cl_2 при нагревании в трубчатой печи. Газ Cl_2 получали электролизом HCl марки ос. ч., для его осушения использовали H_2SO_4 конц.

Потери аналитов во время отгонки германия оценили при температурах 200, 220, 230 и 250 °C. Растворы аналитов накапывали на металлический германий (100 мг), высушивали, прокаливали и проводили отгонку. Концентраты растворяли в смеси HNO_3-HCl и анализировали методом МС ИСП. Эксперименты показали, что при любой из рассматриваемых температур в концентрате сохраняются (более чем на 70 %): Al, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, Y, Yb, Zn и Zr; улетучиваются более чем на 40 %: B, Bi, Ga, Hg, Mo, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl и V. Потери In, Pb, Th и U увеличиваются с увеличением температуры – термодинамический фактор. Потери Au, Hf, Nb, Ti и W увеличиваются с уменьшением температуры, т.к. при этом происходит увеличение времени отгонки – кинетический фактор. Температура отгонки, позволяющая проводить определение большинства аналитов (Ag, Al, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, Yb, Zn и Zr) за оптимальное время (3 ч) – 230 °C.

Для снижения ПО аналитов концентраты переводили в минимальный объем (1 мл). Поэтому концентрация германия в каждом растворе варьировалась от 1,3 мг/мл до 3,6 мг/мл. Для нивелирования дрейфа сигнала и неспектральных интерференций применили метод внутреннего стандарта (ВС). ВС выбирали из изотопов ^{82}Se, ^{115}In, ^{185}Re, ^{187}Re и ^{209}Bi, проведением экспериментов «введено-найдено». В МС для проведения многоэлементного анализа целесообразно использовать несколько изотопов разной массы. Для корректировки значений концентраций большинства аналитов оказались подходящими изотопы Re; для Be, Cd, Co, Cu, Hf и Pt – ^{209}Bi; ^{115}In подходит для La, Li, Rb, Sc и Zr; для Al, Mg, Na и Pb использование ВС не требуется.

Показано, что сочетание концентрирования примесей отгонкой основы пробы в среде газообразного Cl_2 с МС ИСП позволяет определять 43 аналита в высокочистом германии с ПО от $1 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-26 %.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН, №госрегистрации 0236-2021-0002.

Одновременное вольтамперометрическое определение феруловой кислоты и ванилина на электроде, модифицированном поли(бромкрезоловым пурпурным)

Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань
Zhupanova.Nastya@mail.ru

Оценка качества растительных объектов (эфирных масел, экстрактов, продуктов питания) является востребованным и социально значимым направлением развития современной аналитической химии. В состав таких образцов входит широкий круг фенольных соединений, обуславливающих их биологическую и фармакологическую активность, к которым относятся феруловая кислота и ванилин (Рисунок 1). Феруловая кислота является предшественником ванилина, что объясняет их структурное подобие. Поэтому одновременное определение этих соединений представляет практический интерес. Присутствие фенольного фрагмента обуславливает их электрохимическую активность, а, следовательно, возможность их вольтамперометрического определения. Тем не менее, в литературе отсутствуют данные по одновременному электрохимическому определению феруловой кислоты и ванилина.

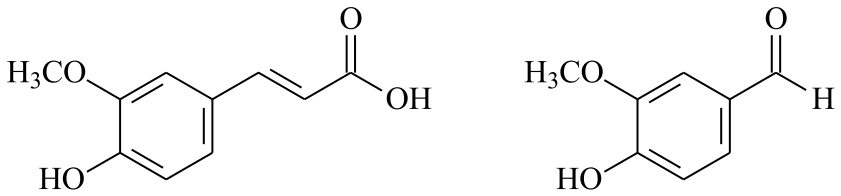


Рисунок 1 – Структурные формулы феруловой кислоты и ванилина.

Установлено, что феруловая кислота и ванилин окисляются на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) при 0.762 и 0.933 В соответственно на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 2.0. Различие в потенциалах окисления позволяет проводить их одновременное определение, однако токи окисления невелики. Поэтому для повышения чувствительности отклика использовали модифицированный СУЭ. В качестве модификатора использовали функционализированные одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТф) и электрополимеризованный бромкрезоловый пурпурный. Варьирование условий полимеризации (концентрации мономера, числа циклов, параметров потенциодинамического электролиза) показало, что максимальные токи окисления феруловой кислоты и ванилина регистрируются на электроде с покрытием поли(бромкрезолового пурпурного), полученного 10-кратным циклированием потенциала в диапазоне от 0.1 до 1.2 В со скоростью 100 мВ/с из 25 мкМ раствора мономера в среде фосфатного буферного раствора pH 7.0. Такая модификация обеспечивает статистически достоверное увеличение токов окисления феруловой кислоты и ванилина по сравнению с СУЭ при сохранении разности потенциалов окисления. Электроды охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии, электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии.

Разработан способ прямого одновременного определения феруловой кислоты и ванилина в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии, характеризующийся простотой, доступностью и надежностью получаемых результатов.

Ионная флотация лантана (III) анионогенным ПАВ алкилбензолсульфокислотой

Заболотных С.А., Леснов А.Е.
«Институт технической химии УрО РАН», Пермь
zabolotsveta@mail.ru

В качестве собирателя для ионной флотации лантана (III) и других редкоземельных элементов предложена алкилбензолсульфокислота (АБСК) – промышленно-выпускаемое анионогенное поверхностно-активное вещество общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где n = 10–14, содержание основного вещества 96%. АБСК обладает многими достоинствами: является жидкостью, хорошо смешивается с водой, образует устойчивую пену, образует осадки с ионами металлов, а также является достаточно доступным реагентом. В процессах разделения и концентрирования алкилбензолсульфокислота применяется в качестве компонента расслаивающихся систем для экстракции [1], как модифицирующая добавка в обогатительной флотации [2].

Ионы РЗЭ обычно флотируются различными анионогенными ПАВ (алкилсульфатами и алкилсульфонатами) в виде основных солей из слабощелочных сред [3]. В отличие от них, АБСК с ионами La(III) образует в кислых средах ($pH_{равн}$ 1,0–3,3) белый аморфный осадок, малорастворимый в воде, хорошо растворимый в этиловом спирте. Кислотность среды обусловлена введением АБСК [4]. По результатам анализа состава образующегося осадка установлено, что лантан осаждается АБСК в виде нормальной соли $La(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$. Содержание ионов лантана (III) находили фотометрически с арсеназо III. Определение алкилбензолсульфонат-ионов проводили спектрофотометрически в УФ-области.

Для нахождения оптимальных условий флотации предварительно изучены процессы осаждения ионов лантана с АБСК от времени взаимодействия реагентов, соотношения иона металла и ПАВ, концентрации азотной кислоты. Максимальное значение степени осаждения (≈90%) достигалось при соотношении La:АБСК = 1:3, времени осаждения 3 мин, $pH_{равн}$ 1,5–2,7.

Ионную флотацию проводили на флотомашине 189ФЛ. В камеру вносили 200 мл 0,001 моль/л раствора лантана (III), 6 мл 0,1 моль/л раствора АБСК и выдерживали в течение 3 мин при постоянном перемешивании. Включали подачу воздуха 40 мл/мин и собирали пену в течение 5 мин. $pH_{равн}$ раствора после флотации 2,7. Полученную пену с осадком растворяли в этиловом спирте и анализировали. В растворе после флотации определяли остаточное содержание ионов La(III). Извлечение редкоземельного металла составило 95%.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Библиографические ссылки

1. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
2. Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А., Паламарчук Г.К. // Обогащение руд. 2003. № 5. С. 19–21.
3. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. // Естественные и технические науки. 2019. № 9 (135). С. 24–27.
4. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А., Леснов А.Е. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2017. Т. 10. № 4. С. 536–544.

Вольтамперометрические сенсоры на основе новых хиральных материалов для распознавания и определения энантиомеров биологически активных соединений

Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
ZilbergRA@yandex.ru

Особый интерес представляет новый класс хиральных материалов на основе хиральных супрамолекулярных сборок, образующихся при самоорганизации ахиральных молекул [1]. Сами по себе эти соединения 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. Образование хиральных структур также может быть инициировано внешним воздействием, например, действием поляризованного света, температуры, перемешивания.

В представленном докладе рассмотрены хиральные модификаторы на основе супрамолекулярных сетчатых структур гетероциклических соединений урацила, меламина, циануровой кислоты и 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с индуцированной хиральностью. Механизм энантиоселективного распознавания таких сенсоров обусловлен разностью свободных энергий «трехточечного» взаимодействия оптических изомеров с хиральными доменами супрамолекулярных структур. Это в свою очередь приводит к появлению разности в скоростях диффузии различных энантиомеров аналита к электропроводному фрагменту электрода и как следствие, обеспечивает различие их аналитических сигналов. Условия модифицирования электродов были оптимизированы с помощью циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и хроматографии. Методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсоров, условия регистрации вольтамперограмм и оценена способность распознавания и определения энантиомеров пропранолола, тирозина и варфарина [1-3] в реальных образцах.

Библиографические ссылки

1. Maistrenko V.N., Zil’berg R.A. Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. N 12. P. 1514–1526. DOI: 10.1134/S1061934820120102.
2. Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Zagitova L.R., Gus’kov V.Y., Dubrovsky D.I. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 861. N 113986. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113986.
3. Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R., Guskov V.Yu., Khamitov E.M., Dubrovsky D.I. Chiral voltammetric sensor based on paste electrode modified by cyanuric acid for the recognition and determination of tyrosine enantiomers // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. N 1.P. 101-109. DOI: 10.1134/S1061934820010189.

Химически модифицированные электроды для одновременного вольтамперометрического определения структурно родственных фенольных антиоксидантов

Зиятдинова Г.К., Жупанова А.С., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань
Ziyatdinovag@mail.ru

Природные фенольные антиоксиданты – вторичные метаболиты растительного происхождения являются одной из активно исследуемых групп веществ в аналитической химии. Их большое разнообразие и структурное подобие обуславливает необходимость разработки селективных и чувствительных способов определения в биологических объектах растительной природы. Для решения этой задачи традиционно применяются хроматографические методы с различными типами детектирования и капиллярный электрофорез.

Присутствие электрохимически активных функциональных групп в структуре фенольных антиоксидантов обуславливает возможность их вольтамперометрического определения. Тем не менее, структурное сходство рассматриваемых аналитов не позволяет проводить их одновременное детектирование на традиционных электродах. Эта проблема стала успешно решаться за счет активного развития химически модифицированных электродов. Среди большого разнообразия модификаторов электродной поверхности можно выделить углеродные наноматериалы в сочетании с полимерными покрытиями на основе индикаторов и красителей.

Найдены рабочие условия электрохимического получения полимерных покрытий на основе красителей (тимолфталеина, пирокатехинового фиолетового, алюминона, желтого «солнечного заката»). Применение углеродных наноматериалов (нановолокон, одно- и многостенных углеродных нанотрубок) в качестве подложки обеспечивают увеличение площади поверхности и проводимости электрода, скорости электронного переноса и способствует стабилизации полимерной пленки. Варьирование условий электрополимеризации красителей позволяет управлять откликом рассматриваемых аналитов на созданных электродах. Установлены параметры электролиза, обеспечивающие максимальную разность потенциалов окисления целевых аналитов и достаточно высокие токи их окисления, обеспечивающие достаточную чувствительность определения. Созданные электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса.

Установлены параметры электроокисления и разработаны способы одновременного определения природных фенольных антиоксидантов, в частности, кверцетина и рутина на электроде, модифицированном углеродными нановолокнами и политимолфталеином, галловой и эллаговой кислот на электроде, модифицированном углеродными нанотрубками и поли(пирокатехиновым фиолетовым), гесперидина и нарингина на полиалюминон-модифицированном электроде и хлорогеновой и феруловой кислот на электроде с поли(желтым «солнечным закатом»). Предложенные подходы успешно апробированы на образцах растительного сырья и продуктов питания.

Разработанные способы, характеризующиеся простотой технологии изготовления электродов, доступностью, надежностью получаемых результатов и экономичностью можно рекомендовать для использования в рутинном анализе в качестве альтернативы хроматографическим методам.

Модифицированные ионообменные мембраны для концентрирования растворов электролитов

Кононенко Н.А., Шкирская С.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
kononenk@chem.kubsu.ru

Перенос растворителя в ходе электромембранного концентрирования растворов электролитов является основным фактором, лимитирующим эффективность процесса. В связи с этим получение ионообменных мембран с пониженной диффузионной и электроосмотической проницаемостью является актуальной задачей, решить которую можно путем модифицирования коммерческих образцов мембран. Целью данной работы является модифицирование ионообменных мембран полианилином (ПАНИ) и исследование электротранспортных свойств полученных композитов. В качестве объектов исследования использовались сульфокатионитовые гомогенные мембраны МФ-4СК на перфторированной матрице и гетерогенные мембраны МК-40 на полистирольной матрице. Синтез ПАНИ осуществлялся непосредственно в поверхностном слое мембран путем окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$.

В результате исследования электротранспортных характеристик мембран до и после модифицирования ПАНИ в одинаковых условиях обнаружены различные эффекты в изменении их удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости, что связано с разной степенью структурной неоднородности мембран МК-40 и МФ-4СК. Как видно из рисунка, модифицирование ПАНИ гомогенной мембраны МФ-4СК приводит к более существенному снижению чисел переноса воды, чем гетерогенной мембраны МК-40. При этом наблюдается уменьшение чисел переноса воды по сравнению с исходной мембраной примерно в два раза во всем исследуемом диапазоне концентраций раствора NaCl.

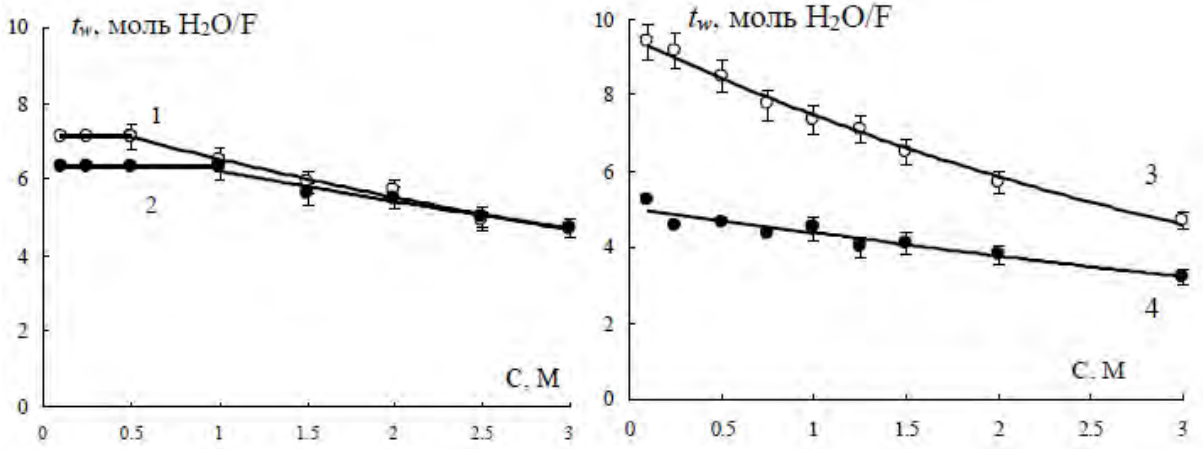


Рисунок – Концентрационные зависимости чисел переноса воды через мембраны в растворах NaCl: 1 – МК-40; 2 – МК-40/ПАНИ; 3 – МФ-4СК; 4 – МФ-4СК/ПАНИ

Таким образом, перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК, обладающие достаточно высокой электропроводностью и пониженной диффузионной проницаемостью, перспективны для использования в процессах электромембранного концентрирования солевых растворов только после их модифицирования полианилином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-00925).

Сорбция анионного комплекса индия иммобилизованным азолиевыми группами силикагелем и последующим его ЭТААС определением дозированием суспензий сорбента

Коншина Дж.Н., Коншин В.В., Бокий Е.Н., Бурылин М.Ю., Копейко Е.С.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, г.Краснодар, ул.Ставропольская,149
katerinaabo@icloud.com

С увеличением количества производимого и используемого индия в электротехнической промышленности и металлургии возрастают объемы его отходов, выносимых в окружающую среду. Поэтому важной задачей экоаналитических лабораторий является отслеживание и правильная оценка тенденции изменения концентрации индия в сточных, природных и питьевых водах. В работе изучена возможность электротермического атомно-абсорбционного определения **In** после твердофазного концентрирования с последующим дозированием в графитовую печь атомно-абсорбционного спектрометра виде суспензий. Предварительное сорбционное концентрирование осуществляли модифицированным силикагелем с ковалентно иммобилизованными азолевыми группами [1].

Исследованы параметры температурно-временной программы ЭТААС-измерений с дозированием стандартных растворов аналита и суспензий сорбентов, содержащих индий. Для корректного измерения аналитического сигнала элемента оптимальны следующие режимы: температура пиролиза 700°С в течение 22 с, температура атомизации 1900°С в течение 3 с при остановке потока защитного газа. Определены оптимальные параметры динамической сорбции: pH не более 3,5; скорость пропускания растворов не более 5 мл/мин с добавление буферного раствора тетраоксалата калия (pH=1,65). Обоснована возможность использования градуировочной зависимости, построенной по стандартным растворам индия, при его определении в суспензиях на основе модифицированного силикагеля. Диапазон линейных градуировочных зависимостей 10-100 мкг/л как для стандартных растворов, так и для суспензий.

Апробация предложенной схемы анализа была проведена для искусственно загрязненных проб талой воды марки «Пилигрим» и минеральной воды «Ессентуки №4». Полученные результаты сопоставимы со введенными значениями концентраций. Пределы обнаружения и определения индия составили: 5,5 и 18 нг/дм^3 соответственно.

Библиографические ссылки

1 Konshina D. N. et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2019. V. 37. №. 6. P. 461-472.

Совместное вольтамперометрическое определение аскорбиновой кислоты, парацетамола, фенилэфрина и кофеина на электроде, модифицированном бинарной системой золото-висмут

Коряковцева Д.А., Челнокова И.А., Арсентьева К.С, Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань
koryakovtzeva_darya@mail.ru

Комбинированные лекарственные средства на основе аскорбиновой кислоты (**АК**) парацетамола (**ПЦ**), фенилэфрина (**ФЭ**) и кофеина (**КФ**), облегчающие симптомы простудных заболеваний и гриппа, сегодня широко распространены в аптечной сети.

Учитывая рост поступающих в продажу лекарственных средств, возникла необходимость в ужесточении требований контроля их качества в фармацевтической промышленности и соответственно разработке новых экспрессных методов анализа активных компонентов, входящих в их состав. Для решения данной задачи подходит метод вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (**ХМЭ**), отличающийся высокой чувствительностью, простотой выполнения анализа и относительно недорогим оборудованием.

Изучена каталитическая активность иммобилизованных на поверхность стеклоуглеродного электрода (**СУ**), частиц золота, висмута и бинарной системы золото-висмут (**Au-Bi**) при окислении АК, ПЦ, ФЭ и КФ.

В кислой среде окисление АК, ПЦ, ФЭ и КФ на не модифицированном СУ происходит необратимо, регистрируемый сигнал плохо воспроизводим. Регистрируемые сигналы плохо воспроизводимы.

Использование электродов, модифицированных частицами металлов, приводит к улучшению формы сигналов, смещению потенциала и регистрации четко выраженных пиков при потенциалах окисления модификатора. Высота сигнала линейно связана с концентрацией органических соединений в растворе. Регистрируемый ток контролируется кинетикой химической реакции. Рассчитанные величины каталитического эффекта (отношение каталитического тока к току окисления модификатора) показывают, что при окислении ПЦ, КФ и АК бинарная система Au-Bi проявляет наибольшую каталитическую активность по сравнению с частицами золота. При этом каталитический отклик этого ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью. Кроме того, при использовании данного модификатора удалось достичь наилучшего разделения пиков окисления веществ при их совместном присутствии. Разность потенциалов составляет 300-400 мВ.

Полученные результаты использованы для разработки селективного вольтамперометрического способа определения АК, ПЦ, ФЭ и КФ при совместном присутствии. Использование ХМЭ по сравнению с немодифицированным СУ позволяет повысить чувствительность определения и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 1-2 порядка. Правильность методик оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций. Разработанный способ апробирован при анализе лекарственных средств.

Новая простая и экспрессная схема флуориметрического определения формальдегида в молоке

Кочеткова М.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
st068389@student.spbu.ru

В настоящее время существует тенденция к применению в анализе веществ, которые удовлетворяют принципам «зелёной» аналитической химии. Одним из таких веществ является тимол, принадлежащий к классу терпеноидов, который в последнее время широко используется в качестве безопасного экстрагента на стадии пробоподготовки. Однако, для многих физико-химических методов анализа основным его недостатком является низкая температура плавления.

В настоящей работе была предложена схема анализа, включающая жидкостно-жидкостную микроэкстракцию дериватива формальдегида в расплав тимола, нанесение жидкой органической фазы экстрагента на подложку с её последующим застыванием и снятие спектра испускания на спектрофлуориметре (Рис. 1). Схема была проиллюстрирована на примере определения формальдегида в молоке, который является канцерогеном, но благодаря своим консервирующим свойствам часто добавляется в продукты питания для увеличения срока годности. Правильность предложенной схемы была подтверждена методом «введено-найдено».

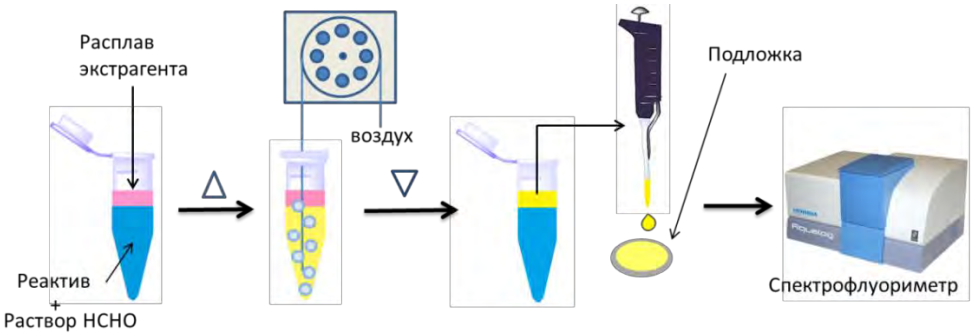


Рис. 1. Схема флуориметрического определения формальдегида

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020, https://rscf.ru/project/21-13-00020/). Физико-химические исследования проведены в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Атомно-эмиссионный анализ теллура высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей

Лундовская О.В.[1], *Цыганкова А.Р.*[1,2], *Медведев Н.С.*[1]
[1]*ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090*
[2]*НГУ, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090*
lundovskaya@niic.nsc.ru

Уникальные свойства высокочистых веществ определяют возможности их практического применения в новых областях, в частности, они являются основой для полупроводниковых материалов на основе высокочистого теллура (CdTe, CdZnTe и BiTe). Солнечные батареи на основе сплавов теллура характеризуются высокой эффективностью при выработке электроэнергии. Теллур – перспективный катодный материал для производства литий-ионных аккумуляторов. Диоксид теллура и тройная система Ge/Sb/Te – ключевые компоненты стекол, обладающих уникальными свойствами: низкой температурой плавления, высоким показателем преломления и диэлектрической постоянной, а также прозрачностью в инфракрасной области.

Известно, что присутствие примесей нивелирует собственные свойства высокочистого вещества, причем влияние конкретной примеси на функциональные свойства зачастую определяется концентрацией примеси и носит пороговый характер. Успех развития технологий очистки и создания новых материалов и приборов на основе веществ высокой чистоты во многом зависит от максимально полного знания об их примесном составе. Современный метод спектрального анализа – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) обеспечивает возможность определение широкого круга аналитов, включая технологически важные, такие как Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Ni, Pb, Sn. При определении примесного состава высокочистых веществ перспективно использование комбинированных методик, включающих стадию предварительного отделения основных компонентов и концентрирования микропримесей.

Наше исследование посвящено разработке способа АЭС ИСП анализа с предварительным селективным отделением матрицы теллура посредством вакуумной отгонки. В качестве коллектора для микропримесей используется собственная оксидная пленка, сформированная на поверхности анализируемых проб. Такой подход позволяет существенно снизить пределы обнаружения и уменьшить матричные влияния. Данный способ обеспечивает полноту концентрирования микропримесей с минимальным использованием реактивов, что сокращает величину контрольного опыта. Процесс проводили при температуре 550˚С и давлении 70 Па. Концентраты микропримесей после отгонки проб теллура весом ~1,5-2 г смывали минимальным объёмом смеси перегнанных без кипения азотной и соляной кислот, доводили объем раствора до 2 мл деионизованной водой (18 МОм) и проводили их анализ на АЭС ИСП спектрометре iCAP-6500 Duo.

Результаты проведенных экспериментов показали, что комбинированная АЭС-ИСП методика позволяет определить до 45 аналитов с пределами обнаружения в диапазоне от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Показано, что разработанная комбинированная АЭС ИСП методика позволяет охарактеризовать высокочистый теллур и определить все технологически важные примеси. Внутрилабораторная прецизионность методики не превышает 35%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

Новые хиральные материалы для дискриминации и определения энантиомеров в вольтамперометрических сенсорах

Майстренко В.Н., Яркаева Ю.А.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
V_maystrenko@mail.ru

Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) можно рассматривать как аналитические устройства, способные различать зеркальные отображения электроактивных молекул. Исследование таких соединений имеет большое значение для понимания процессов, происходящих в живых организмах, поскольку многие из них, включая аминокислоты, белки и сахара, участвуют в хиральных взаимодействиях. Несмотря на то, что история открытия оптической изомерии насчитывает более 170 лет, одним из наиболее важных для оптически активных соединений остается вопрос о том, как определить их оптическую чистоту. Даже на сегодняшний день проблема разделения и анализа смесей энантиомеров не является рутинной задачей. Имеющиеся публикации свидетельствуют, что хиральность является всеобъемлющим свойством материи – от субатомных и молекулярных до супрамолекулярных и макроскопических масштабов. Нет сомнений, что вольтамперометрические сенсоры на основе новых хиральных материалов по своим электрохимическим и аналитическим характеристикам представляют большой интерес, однако их реализация зависит от архитектуры материала (пористости и размера пор), его состава и структуры, а также применяемых хиральных модификаторов.

В докладе представлена исчерпывающая информация за последние 5 лет [1] о тенденциях и методах исследования, разработке и практическом применении энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров на основе новых хиральных материалов для распознавания энантиомеров биологически активных и лекарственных соединений. Рассмотрены энантиоселективные сенсоры на основе хиральных наночастиц Cu, Au, Ag, Pt, Pd и монокристаллов, мезопористых металлов с молекулярными отпечатками, одностенных углеродных нанотрубок, “умных” полимеров, металлоорганических каркасных структур и супрамолекулярных сборок, хиральных ионных жидкостей. Приведены примеры распознавания и определения энантиомеров в различных объектах и аналитические характеристики предложенных сенсоров.

Рассмотрены также перспективные направления по применению хиральных материалов в ЭВС для распознавания оптически активных соединений – имплантируемые органические транзисторы, микрофлюидные и эвтектические системы и др. По конструкции органические транзисторы напоминают конденсаторы, состоящие из двух обкладок: одна обкладка – проводящий канал между истоком и стоком, а другая – затвор, управляющий током в этом канале. На поверхность затвора (Au, Pt, графен и др.) осаждают хиральный материал, селективный к тем или иным энантиомерам, проводимость которого, ток, протекающий через канал, и напряжение, подаваемое на затвор, зависят от концентрации распознаваемого энантиомера. Подобные устройства имеют относительно высокую селективность по отношению к распознаваемым энантиомерам и чувствительность на уровне нмоль/л. Они особенно удобны для on line контроля содержания лекарственных средств в живых организмах.

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

Библиогафические ссылки

1. Maistrenko V.N., Zil’berg R.A. Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials // J. Analyt. Chem. 2020. V. 75. N 12. P. 1514.

Изучение морфологии поверхности полиимидных полимерных пленок

Меренкова А.А.[1], *Ву Хоанг Иен*[1,2], *Бельчинская Л.И.*[3], *Жужукин К.В.*[3], *Зяблов А.Н.*[1]
[1]*ФГБОУ «Воронежский государственный университет», Воронеж*
[2]*Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Вьетнам*
[3]*Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова*
alex-n-z@yandex.ru

Повышение селективности материалов является одной из важнейших задач на сегодняшний день. Данная цель достигается при использовании полимеров, редактирующих структуру на наноуровне. К таким системам относят полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), используемые в процессах выделения, разделения, концентрирования веществ, так и в качестве селективных материалов сенсоров. Не смотря на многообразие полимерных сорбентов выбор их в качестве основы для синтеза ПМО является сложной задачей, в связи с этим их исследованию уделяется повышенное внимание [1]. Для изучения физико-химических свойств, а также процессов на поверхности полимерных материалов с успехом используется сканирующая силовая микроскопия.

Одной из областей применения ПМО является модифицирование поверхности электродов сенсоров, в частности, пьезоэлектрических разрабатываемых для определения содержания формальдегида в производственных стоках. Для получения воспроизводимых характеристик селективных полимерных покрытий нанесение предполимеризационной смеси на сенсор проводили разными способами. В связи с этим, целью работы было изучение морфологии поверхности полиимидных полимерных пленок и пленок с молекулярными отпечатками формальдегида методом сканирующей силовой микроскопии. В качестве селективных материалов использовали полимеры на основе сополимера диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4′-диаминодифенилоксида и из смеси сополимера и раствора формальдегида. Вещества наносились на поверхности пьезоэлектрических сенсоров двумя способами: с помощью штампа и микрошпателя. Далее вымыванию молекул-шаблонов формальдегида растворителями [2].

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали сканирующим силовым микроскопом марки «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме зондом NSG03 длиной 150±10 мкм, жесткость 1.74 Н/м. Обработка данных проводилась специализированной программой ФемтоСкан-001.

В ходе анализа установлено, что при нанесении штампом чистой полимерной системы и смеси полимера с раствором формальдегида наблюдается наименьший разброс высот неровностей поверхности (1,4-2,5 нм), в то время как после нанесения шпателя получается более неравномерная поверхность (0,6-4,8 нм).

Кроме того, анализ ССМ-изображений поверхностей показал, что после удаления растворителем молекул-шаблонов в полимерных пленках остается значительное количество образцы подвергались двухступенчатой термической обработке, а затем пор, эквивалентных размеру молекул формальдегида, а также его димеров.

Библиографические ссылки

1. *Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А.* Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2006. № 75. С. 998-1017.
2. *Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др.* Патент РФ, № 137946, 2014.

Использование мембранного фракционирования как метода разделения природного органического вещества

Одельский А.В., Овсеенко С.Т., Волков Д.С., Проскурнин М.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
proskurnin@gmail.com

Природное органическое вещество (ПОВ) — продукт распада растительных и животных тканей, имеющий решающее значение, вместе с биотой, в глобальном цикле углерода [1]. Вместе с тем это — гетерогенная гетерофазная сложная система, конгломерат высокомолекулярных, низкомолекулярных соединений и коллоидных частиц. Анализ таких смесей представляет сложную задачу, и одним из подходов для ее решения являются различные методы фракционирования.

Одними из распространенных методов фракционирования являются различные варианты мембранной фильтрации. В совокупности с ультра- и нанофильтрационными техниками эти методы позволяют изучать частицы размером от единиц нанометров (10 Да) вплоть до нескольких сотен микрометров [2].

В настоящее время наблюдается рост интереса к этому методу разделения ПОВ. Однако большое число особенностей эксперимента, такие как условия фильтрации, материал и способ изготовления мембран, с помощью которых проводят фракционирование ПОВ, изучены пока не в полной мере.

В рамках представленной работы разрабатывается метод разделения водорастворимого природного почвенного органического вещества с помощью каскадного мембранного фракционирования с использованием аналитических трековых мембран. На основе различных методов спектроскопии (спектрофлуориметрия, спектрофотометрия, инфракрасная спектроскопия нарушенного внутреннего отражения и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) на настоящий момент выявлено, что:

1. Ароматическая и алифатическая составляющие природного почвенного органического вещества почти не меняются для фракций с размерами частиц от 0.2 до 5 мкм.
2. Минеральная составляющая изменяется, при этом определяемые элементы можно разбить на несколько групп, в которых концентрации элементов при переходе от одной фракции к другой меняются симбатно: Al, Si, Ti, Zn, предположительно содержащиеся в виде алюмосиликатов и других минералов и Ba, Mn, Ca, содержащиеся в виде коллоидных частиц и наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70211.

Библиогафические ссылки

1. Nebbioso, A. and A. Piccolo, Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013. 405(1): p. 109-124.
2. Tran, N.H., et al., A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes // Bioresource Technology, 2015. 193: p. 523-533.

Разделение и концентрирование лития из подземных минерализованных вод

Рамазанов А.Ш.[1], *Каспарова М.А.*[2], *Сараева И.В.*[2]
[1]*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала*
[2]*Дагестанский государственный университет, Махачкала*
a_ramazanov_@mail.ru

За двадцать лет XXI века потребление соединений лития в пересчете на карбонат лития, используемого в качестве стандартного рыночного товара, достигло 315 тысяч. т, увеличилось более в четыре раза, а цена с 2 до 8 долларов за килограмм. Более 35 % соединений лития используется в производстве аккумуляторов и химических источников тока, около 32 % в производстве керамики и стекла.

В настоящее время из гидроминерального сырья добывают около 70 % соединений лития. Из крепких рассолов хлоридного натриевого типа американского континента с малым содержанием ионов щелочноземельных металлов карбонат лития получают по аллергической технологии. В Китае из рассолов хлоридного магниевого и кальциевого типа с повышенным содержанием лития и общей минерализацией более 400 г/дм^3, литий извлекают использованием гранулированного сорбента на основе дефектной разновидности $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_20$ разработанного ЗАО «Экостар-Наутех» (Новосибирск, Россия).

В Северо-Кавказском регионе распространены подземные воды с содержанием лития 0.04-0.2 г/дм^3 с высоким содержанием натрия, калия, магния, щелочноземельных металлов и общей минерализацией 70-200 г/дм^3, которые добываются в больших объемах попутно с углеводородами, и представляют собой перспективное сырье для получения соединений лития и других стратегически важных элементов. Применение гранулированного сорбента на основе $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_20$ для разделения лития от макроколичеств щелочных и щелочноземельных металлов и концентрирования из этих рассолов экономически не целесообразно, так как сорбент эффективно работает только на очень крепких рассолах содержащих литий более 1 г/дм^3. Для решения этой задачи могут быть использованы простые и гидратированные оксиды марганца, а также композиционные материалы на их основе.

Сорбенты на основе диоксида марганца имеют дорогостоящую матрицу, и способ их синтеза достаточно трудоемок и энергоемок. Кроме того, композиционные материалы основе оксидов марганца оказались пригодными в основном для извлечения Li^+ из морских и геотермальных вод, с минерализацией менее 40 г/дм^3. В высокоминерализованных рассолах и при регенерации кислотой сорбенты на основе диоксида марганца не устойчивы.

Селективным, доступным и дешевым сорбентом по отношению к литию лишенным недостатков характерных для сорбентов на основе диоксида марганца является свежеосажденный аморфный гидроксид алюминия.

При определении лития в природной воде и технологических растворах пламенным атомно-эмиссионным методом присутствие натрия, кальция и особенно стронция искажает результат анализа, гидроксид которого дает молекулярную полосу в области резонансной линии лития. Для устранения мешающего влияния этих элементов в анализируемую пробу вводят раствор нитрата серебра (спектроскопический буфер). Обработкой литийсодержащего раствора свежеосажденным аморфным гидроксидом алюминия можно количественно и селективно перевести литий из жидкой фазы в твердую. Затем растворив полученный концентрат в азотной кислоте можно точно определить содержание лития в анализируемой воде.

Комплексный подход к анализу нефти для оценки ее ресурсного потенциала в качестве сырья для получения РЗЭ

Савонина Е.Ю.[1,2], *Катасонова О.Н.*[1], *Марютина Т.А.*[1,2]
[1]*ГЕОХИ РАН, г. Москва*
[2]*Инжиниринговый центр МФТИ*
savoninae@mail.ru

В нефти присутствует широкий набор микроэлементов, содержание которых колеблется в диапазоне от $n\times10^{2}$ мг/кг (V, Ni, Fe) до $n\times10^{-6}$ мг/кг (РЗЭ). Большинство современных аттестованных методик определения микроэлементов в нефти и нефтепродуктах (ГОСТ, ASTM D, EI, EN ISO, UOP) основаны на инструментальном определении элементов после разбавления проб органическими растворителями или их кислотного разложения, характеризуются недостаточными пределами обнаружения, ограниченным числом определяемых элементов.

В связи с низким содержанием РЗЭ исследователи сталкиваются с проблемами их определения в нефтяных образцах, получая результаты ниже предела обнаружения инструментального метода, что не позволяет корректно оценивать наличие и концентрации отдельных представителей РЗЭ в сырье. В связи с этим потенциал нефтяного сырья в качестве источника получения РЗЭ не оценен в достаточной мере.

В настоящей работе применен комплексный подход к анализу нефтей различных месторождений на содержание микроэлементов, в том числе редкоземельных. В качестве пробоподготовки перед МС-ИСП анализом применяли автоклавное разложение и экстракционное концентрирование (во вращающихся спиральных колонках и с использованием сверхкритической флюидной экстракции). Применение экстракционного концентрирования позволяет повысить предел обнаружения элементов, присутствующих в нефтях в следовых количествах.

По результатам выполненных теоретических (по литературным источникам) и экспериментальных исследований сделаны выводы о ресурсном потенциале отдельных нефтей в качестве сырья для получения РЗЭ.

Возможности эксклюзионной хроматографии для снижения матричных влияний при МС-ИСП анализе растворов сложного состава

Серегина И.Ф.[1], Лебедева Л.М.[1], Цюрупа М.П.[2], Даванков В.А.[2], Большов М.А.[1,3]
[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
[2]ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
[3]Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва
sereginairinaf6@mail.ru

На современном этапе развития аналитической химии метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) занимает лидирующие позиции в области научных исследований и производственной практики. Наиболее важным и трудоемким этапом является подготовка пробы к измерению, поскольку от качества пробоподготовки зависит успешность всего анализа. Правильно выполненная пробоподготовка позволяет существенно снизить спектральные и неспектральные матричные влияния, наличие которых может привести к неправильному аналитическому результату.

Основными матричными помехами в МС-ИСП являются высокое содержание кислот и неорганических солей. Существующие традиционные методы снижения концентрации этих компонентов являются длительными и могут приводить к неконтролируемым потерям или загрязнению пробы. Ранее с использованием анионообменного сорбента была показана эффективность метода «замедления» («удерживания») кислоты для снижения концентрации азотной кислоты в анализируемом растворе. Целью данной работы является исследование эффективности разделения азотной, соляной, фосфорной кислот и редкоземельных и высокозарядных элементов методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном сверхсшитом полистироле Purolite MN-270.

Изучено влияние природы кислоты, природы иона металла и скорости пропускания раствора на эффективность разделения компонентов. Показано, что природа кислоты влияет на эффективность разделения кислот и ионов металлов, а также на степень их концентрирования. Обнаружено, что нитраты редкоземельных элементов и тория концентрируются при пропускании анализируемого раствора через колонку с сорбентом Purolite MN-270. С уменьшением скорости пропускания раствора и использовании монодисперсной фракции сорбента степень концентрирования увеличивается. Макрокомпоненты морской воды не удерживаются и не концентрируются на сверхсшитом полистироле. Натрий и магний в концентрации 0,1% масс. не влияют на величину коэффициента концентрирования аналитов. Установлено, что коэффициент концентрирования зависит от исходной концентрации элементов и состава исходного раствора. С уменьшением концентрации элемента коэффициент концентрирования возрастает.

Новые подходы к концентрированию белков и низкомолекулярных соединений

Староверов С.М.
АО «БиоХимМак СТ», Москва
staroverov@bcmst.ru

Масштабные исследования в поиске новых соединений, обладающих биологической активностью требует разработки универсальных подходов для концентрирования и очистки веществ различного происхождения из культуральных и биологических жидкостей.

Концентрирование и выделение лекарственных препаратов и их метаболитов из биологических жидкостей исключительно востребованный метод при исследовании новых биологически активных соединений. Использование твердофазной экстракции позволило в значительной мере поднять эффективность и производительность метода подготовки таких проб. Однако, необходимость разработки для каждого соединения своего протокола очистки неэффективно, особенно при скрининговых экспериментах. Метод жидкостной экстракции на твердой подложке (SLE) завоевывает все большую популярность вследствие своей универсальности и высокой степени извлечения практически для любых классов соединений. Метод может быть автоматизирован как в формате картриджей, так и в формате специальных плашек с сорбентами.

Моноклональные антитела в настоящее время являются одной из самых перспективных групп лекарственных препаратов. На различных стадиях получения целевых структур и в процессе оптимизации условий их биосинтеза требуются высокопроизводительные методы их концентрирования и очистки. Метод противоточной хроматографии, включающий пропускание раствора в прямом и противоположном направлении (dual chromatography), реализуемый в наконечнике пипетки при количестве сорбента от 10 мг нашел широкое применение в концентрировании и очистке антител. Благодаря наличию широкого круга аффинных сорбентов обеспечивается высокая селективность процесса. Достигается многократное концентрирование при производительности до 20000 образцов в месяц.

Для концентрирования примесей субстанций, находящихся в количествах менее 1% от содержания основного вещества, прямое накопление такой фракции при многократных вводах образца, приводит к большим объемам раствора, содержащего небольшое количество целевой примеси, что зачастую приводит к потери при попытке их концентрирования. Использование непрерывного режима концентрирования примесей в рамках технологии N-Rich на двух одинаковых колонках, позволяет в автоматическом режиме получить достаточно очищенный для идентификации методами ЯМР и масс-спектрометрии продукт. Подход используется для получения стандартных образцов примесей субстанций, а также в метаболомике и протеомике.

Разработанные подходы отличаются высокой производительностью за счет возможности использования роботизированных систем, что также ведет к увеличению воспроизводимости методов.

Селективное вольтамперометрическое определение некоторых витаминов группы В на электроде, модифицированном композитной пленкой из поли-(3.4-этиледиокситиофена) с гексацианокобальтатом рутения

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Рогожин И.Е., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань
Rogozhin.09@mail.ru

Витаминная недостаточность влияет на состояние человеческого организма и может стать причиной многих заболеваний. В связи с этим в последнее время все более популярными становятся витаминные фармацевтические комплексы-комбинированные витаминные препараты. Для обеспечения качества таких препаратов необходим контроль содержания в них витаминов.

Изучено электроокисление пиридоксина (B_6), тиамина (B_1) и рибофлавина (B_2) на электроде из стеклоуглерода (СУ) с иммобилизованной композитной пленкой на основе поли-3,4-этилендиоксотиофена (ПЭДОТ) с включенным гексацианокобальтатом рутения (III) (ГЦКР) с целью разработки селективного и высокочувствительного способа вольтамперометрического определения исследуемых витаминов группы В.

Установлено, композитная пленка на основе ГЦКР-ПЭДОТ проявляет каталитическую активность при окислении тиамина и пиридоксина, а при окислении восстановленной формы рибофлавина медиаторные свойства проявляет полимерная пленка из ПЭДОТ. Определены условия электрополимеризации ПЭДОТ и иммобилизации на полимерную пленку гексацианометалата на поверхность СУ для регистрации наибольшего электрокаталитического эффекта. Установлена природа тока окисления пиридоксина, тиамина и рибофлавина на электроде ГЦКР-ПЭДОТ-СУ.

Разработан способ селективного вольтамперометрического обнаружения пиридоксина, тиамина и рибофлавина на ГЦКР-ПЭДОТ-СУ. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 5×10^{-7} М для пиридоксина и тиамина и 5×10^{-6} М для рибофлавина. Разработанный вольтамперометрический способ определения апробирован на примере анализа витаминных комплексов, содержащих пиридоксин, тиамин и рибофлавин.

Экстракционные системы на основе НПАВ для концентрирования и спектрофотометрического определения хинолинового желтого в лекарственных препаратах

Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А., Решетов П.В.
ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России
shestopalovanb@yandex.ru

Способность растворов неионных ПАВ образовывать двухфазные системы при воздействии различных факторов (температура, электролиты) нашла применение для извлечения веществ различной природы из пищевых продуктов, биологических жидкостей, природных вод и др. Одним из перспективных направлений применения экстракционных систем на основе нПАВ является осуществление контроля за содержанием синтетических пищевых красителей (СПК) в лекарственных препаратах (ЛП), определение которых затруднено влиянием других вспомогательных веществ. Несмотря на современные требования, предъявляемые к безопасности ЛП, в Государственной фармакопее РФ отсутствуют единые, утвержденные методики определения СПК, содержание которых не должно превышать приемлемого суточного поступления (ПСП). Для придания желтого цвета различным ЛП (сиропы, таблетки, капсулы, пастилки) широко применяется Хинолиновый желтый (ХЖ), относящийся группе хинофталоновых красителей, ПСП которого составляет 0 - 10 мг/кг массы тела.

В работе приведены результаты исследования возможностей экстракционных систем на основе полиоксиэтилированных фенолов (Тритон Х-100 и его промышленный аналог ОП-10) для извлечения и последующего спектрофотометрического определения ХЖ в углеводсодержащих ЛП.

Спектрофотометрически исследовано распределение ХЖ между водной и мицеллярной фазами в различных режимах расслоения растворов нПАВ: политермическом (при нагревании до температуры помутнения, «cloud point extraction») и изотермическом (выдерживание при 25 °С) в отсутствие и при добавлении электролитов (Na_2SO_4, Na_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$).

Добавление сильных электролитов (неорганических солей, кислот, оснований) влияет на аналитически значимые параметры фазового расслоения (температура расслоения, объем, скорость формирования, оптические свойства мицеллярной фазы). В политермическом режиме добавление неорганических солей оказывает наибольшее влияние на температуру помутнения водного раствора нПАВ. Однако в изотермическом режиме от природы неорганической соли зависит не только область двухфазного жидкого расслоения, но и скорость установления межфазного равновесия и физико-химические характеристики образующихся мицеллярных фаз.

Добавление сильных электролитов также увеличивает экстракционную способность систем. Максимальное однократное извлечение ХЖ ($R > 97\%$) из водных растворов происходит в изотермическом режиме при добавлении Na_2SO_4, в количестве необходимом для фазового расслоения растворов нПАВ, которое было определено для каждой экстракционной системы

Установленные зависимости между количественными характеристиками экстракции ХЖ, температурой, концентрацией нПАВ и солей позволили разработать методику мицеллярно-экстракционного концентрирования ХЖ из таблеток для рассасывания с последующим спектрофотометрическим определением с погрешностью определения не превышающей 10%.

Адсорбционная дифференциально-импульсная вольтамперометрия гесперидина на электроде, модифицированном наночастицами SnO_2 и цетилпиридиний бромидом

Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань
Ziyatdinovag@mail.ru

Флаваноны (гесперидин, нарингин, эриодиктиол и т.д.) – группа природных флавоноидов, природным источником которых являются фрукты семейства цитрусовых. Так, гесперидин является основным флаваноном апельсинов, танжело, лайма и широко используется в биологии и фармации в составе лекарственных средств. Однако при высоких концентрациях гесперидин проявляет прооксидантные свойства, поэтому необходим контроль его содержания в реальных объектах.

Присутствие фенольных фрагментов в структуре гесперидина обуславливает его электрохимическую активность. Это позволило использовать вольтамперометрические методы для количественного определения гесперидина в фармацевтических объетах и пищевых продуктах. Для обеспечения селективности и чувствительного опредления чаще всего применяют химически модифицированные электроды. Среди большого разнообразия модификаторов можно выделить наночастицы оксидов металлов в высших степенях окисления в сочетании с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Такой подход обеспечивает стабилизацию дисперсий наночастиц за счет ПАВ, а с другой стороны, оказывает влияние на электрохимические процессы с участием целевых аналитов.

Для определения гесперидина разработан стеклоуглеродный электрод (СУЭ), модифицированный начастицами SnO_2, диспергированными в катионным ПАВ цетилпиридиний бромиде (ЦПБ). Варьирование концентрации ПАВа показало смещение потенциала окисления гесперидина в область меньших значений и статистически достоверное увеличение токов окисления гесперидина. Максимальные токи регистрируются на электроде с наночастицами SnO_2, диспергированными в 500 мкМ ЦПБ. Электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и комплексом электрохимических методов. Показано статистически достоверное увеличение эффективной площади поверхности модифицированных электродов по сравнению с СУЭ (10.6±0.1 и 34.7±0.3 мм^2 для SnO_2/СУЭ и SnO_2-ЦПБ/СУЭ соответственно относительно 8.9±0.2 мм^2 для СУЭ).

Количественное определение гесперидина проводили в условиях адсорбционной дифференциально-импульсной вольтамперометрии в среде фосфатного буферного раствора pH 7.0. Время накопления аналита при потенциале открытой цепи составило 120 с. Диапазон определяемых содержаний составляет 0.10-10 и 10-75 мкМ гесперидина с пределом обнаружения 0.077 мкМ. Установлено, что отклик электрода на гесперидин селективен в присутствии неорганических ионов, сахаридов и аскорбиновой кислоты, а также ряда структурно родственных природных фенольных соединений. Подход успешно апробирован на образцах апельсинового сока. Результаты сопоставлены с данными независимого метода.

Таким образом, разработанный вольтамперометрический способ определения гесперидина характеризуется простотой изготовления электрода, достаточной чувствительностью и селективностью, надежностью получаемых результатов, что позволяет использовать его для анализа цитрусовых соков.

V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аминокислотный состав виноматериалов на различных стадиях производства вин

Абакумов А.Г.[1], *Якуба Ю.Ф.*[2], *Агеева Н.М.*[2]
[1]*Кубанский государственный университет, Краснодар*
[2]*Северо–Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, г. Краснодар*
abakumovleks@gmail.com

Качество вин определяется многообразием агробиологических, почвенно-климатических, агротехнических, технологических и иных факторов. Все вышеперечисленные факторы формируют качество на различных этапах жизненного цикла винодельческой продукции – от выращивания и переработки сырья до розлива напитка. При этом технологическая стадия стабилизации и осветления виноматериалов носит неселективный характер и может приводить к изменению качественного и количественного состава вин. Это, в свою очередь, оказывают решающее влияние на формирование ароматических качеств вин, их вкусовых характеристик, а также возможность использования концентраций компонентов в качестве маркеров географического происхождения напитков.

В работе рассматривается влияние стадии оклеивания бентонитовыми глинами виноматериалов на их аминокислотный состав. В качестве оклеивающих объектов использовали 32 образца бентонитовых глин с различных месторождений. Исследования проведены на красных (Каберне, Мерло) и белом (Совиньон Блан) виноматериалах. Аминокислотный состав вин контролировали с помощью системы капиллярного электрофореза "Капель-104Т" по содержанию аргинина, тироза, β-аланина, лейцина, метионина, валина, пролина, треонина, серина, α-аланина и глицина.

Изучали изменение аминокислотного состава виноматериалов до и после применения оклеивания образцами глин различного месторождения. Установлено, что минеральные сорбенты оказывают разнонаправленное влияние на аминокислотный состав виноматериалов в зависимости от сорта винограда. По результатам анализа определили бентонитовые глины, применение которых нежелательно в винодельческой промышленности.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 20-33-90046) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

ИСП-спектрометрическое определение олова в морских водах с использованием техники химической генерации гидридов

Абакумова Д.Д., Темердашев З.А., Абакумов П.Г.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет, г. Краснодар
abakumova.dd@gmail.com

Определение тяжелых металлов является одним из приоритетных направлений в экологическом мониторинге, поскольку многие из них считаются суперэкотоксикантами. Неорганическое олово относят к IV классу опасности, несмотря на это, его определение не менее важно, поскольку за счет биохимической активности оно способно переходить в оловоорганические соединения, характеризующиеся высокой токсичностью. Наиболее часто при определении тяжелых металлов в различных объектах используют методы атомно-эмиссионной спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, а также масс-спектрометрии. В стандартизированных методиках нижний предел определения олова составляет 1 мкг/дм^3.

В данной работе для повышения чувствительности методики анализа изучалась возможность применения техники химической генерации гидридов олова в сочетании с ИСП-спектрометрическими методами. Экспериментальные исследования проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 (Thermo Scientific, USA) и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Scientific, USA). Оптимизированы инструментальные параметры приборов, а также установлен наиболее эффективный состав гидрирующей смеси. Оценено влияние макрокомпонентов матрицы, а также переходных металлов на аналитический сигнал олова. Для нивелирования влияния переходных металлов предложено использование маскирующих агентов – L-цистеина или тиомочевины. В оптимизированных условиях анализа установили пределы определения олова, а также оценена правильность его определения по предложенной схеме методом «введено-найдено» для образцов морских вод Азовского и Черного морей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-43-235001 р_Наставник_Краснодар), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Методы разделения и концентрирования в процессе изучения вредных примесей нефтяного сырья

Бабинцева М.В., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Занозина И.И.
АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск
babintsevamv@svniinp.ru

К качеству товарной нефти предъявляются жесткие требования, в том числе по наличию различных вредных примесей – соединений серы, азота, хлора и металлов, которые являются ядами для катализаторов различных каталитических процессов производства продуктов нефтепереработки и нефтехимии. В лабораторных условиях для оценки количества и идентификации азотсодержащих соединений (АСС) в компоненте сырья установки изомеризации – бензин-отгоне с установки гидроочистки, выполнена процедура концентрирования путём пропускания исследуемого объекта (3-5 $дм^3$) через слой адсорбента и вытеснения образовавшегося «кольца» ароматических и смолистых соединений. Полученный «концентрат» исследовали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. В период переработки нефти с повышенным содержанием общего азота 0,26 и 0,10 (% мас.) были отобраны и исследованы образцы бензиновых фракций, что показало отличие АСС по качественному составу. Так, в концентрате бензин-отгона, из нефти с повышенным содержанием азота (0,26%), среди азотсодержащих соединений идентифицированы сложные соединения, которые являются товарными продуктами на рынке сбыта химических реактивов/реагентов. Идентифицированные производные сложных кетонов и спиртов являются привнесенными АСС, что связано с применением в процессе добычи, транспортировки и переработке нефтесырья реагентов, азотсодержащих соединения, которые при разложении попадают в бензиновые фракции и повышают содержание АСС, кроме того, могут образовывать осадки в виде полимерных соединений, обнаруживаемых в бензине.

Данной работой показаны возможности решения неординарных технологических задач с применением комплекса физико-химических методов исследований, в том числе методов разделения и концентрирования.

Комплексное изучение отложений, образующихся в технологическом оборудовании процессов нефтепереработки

Бабинцева М.В., Репина А.С., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Занозина И.И.
АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск
zanozinaii@svniinp.ru

В связи с ухудшением качества нефтяного сырья при его переработке возникают чрезвычайные аварийные ситуации, связанные с выходом из строя технологического оборудования ввиду образования различного рода отложений.

Специалистами института накоплен немалый опыт по исследованию различного вида отложений и продуктов неизвестного состава. Разработан и реализован целый ряд схем/программ исследований, включающих комплекс различных методов: физические и химические (качественные и количественные), спектральные, электрохимические, методы разделения и концентрирования (экстракция, диализ, хроматография). Изученные отложения по виду, характеру и составляющим резко отличаются. Однако чаще всего отложения представлены солями и окислами металлов (продукты коррозии). Присутствие хлоридов, сульфатов, карбонатов говорит о воздействии агрессивных ингредиентов нефти на металлические конструкции. Органическая часть отложений - кокс, карбены, карбоиды, полиарены и смолистые соединения. Как пример, изучение нетипичных отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти на ряде нефтеперерабатывающих предприятий. Проведенные исследования показали, что основными составляющими отложений являются органические серосодержащие соединения. В выделенных экстрактах обнаружены циклические серосодержащие соединения (например, 1,2,4-тритиолан, 1,3,5-тритиан и 1,2,4,6-тетратиепан), которые попали в нефтяное сырье в результате применения в процессах добычи нефти поглотителей сероводорода на основе формальдегида.

Таким образом, информация, полученная с применением комплекса физико-химических методов, дает возможность объяснить причины и предотвратить в последующем образование отложений.

Использование пьезоэлектрических сенсорных систем для определения формальдегида в сточных водах деревообрабатывающих предприятий

Бельчинская Л.И.[1], Жужукин К.В.[1], Меренкова А.А.[2], Зяблов А.Н.[2]
[1]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, г. Воронеж
kinkon18@yandex.ru
[2]Воронежский государственный университет, г. Воронеж
alex-nz@yandex.ru

В процессе получения и использования смол для производства древесностружечных плит (ДСтП), мебели, фанеры и др. образуются смолосодержащие сточные воды, содержащие мономерный токсичный формальдегид, загрязняющий воды промышленного предприятия (ПДКв формальдегида = 0,5 мг/л). Смолосодержащие сточные воды, образующиеся на предприятиях деревообрабатывающей промышленности, накапливаются. В связи с этим актуальной задачей деревообрабатывающих предприятий является экспресс-контроль концентраций формальдегида в сточных водах при минимальном использовании оборудования и трудовых затратах. Одним из способов решения данной проблемы может быть использование пъезоэлектрических сенсорных систем, обладающих высокой селективностью и позволяющих в режиме реального времени определять целевые компоненты в производственных растворах. Эксперимент по определению концентрации формальдегида в водном растворе проводили на оригинальной установке, состоящей из USB-частотомера МР732 (точность измерения частоты $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ Гц), портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора, в качестве которого использовали пьезокварцевый резонатор АТ-среза (угол среза 35’25’’) производства ОАО «Пьезокварц», г. Москва с серебряными электродами диаметром 6 мм с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц.

В результате проведенных исследований получен пьезоэлектрический сенсор с молекулярно-ипринтированным полимером с отпечатками молекул формальдегида для экспресс-определения его концентрации в растворе. Содержание формальдегида определяли методом градуировочного графика.

Точность определения содержания формальдегида в растворах проводили методом «введено-найдено». Установлено, что при определении неизвестных концентраций растворов сенсором величина стандартного отклонения (Sr,%) составляет менее 7%. Установлена высокая степень селективности сенсора с МИПом по отношении к определяемому веществу в смешанном растворе.

Пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами, позволяют с высокой точностью определять концентрации неизвестных загрязняющих веществ в сточных водах деревообрабатывающих предприятий. Предложенные сенсоры экономически выгодны, они регенерируются с дальнейшем нанесением на их поверхность полимера с другими отпечатками.

Новая ионная жидкость для МАЛДИ-анализа аминокислот

Боровикова С.А., Шолохова А.Ю., Буряк А.К.
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
borovikova7@mail.ru

Использование масс-спектрометрии с матрицей, инициированной лазерной десорбцией / ионизацией (МАЛДИ), для исследования малых молекул актуальное направление, развитие которого серьезно ограничивается отсутствием подходящих матриц. Совместная кристаллизация аналита с матрицами приводит к неоднородному его распределению по подложке и образованию так называемых «горячих точек» – областей с различным соотношением матрица/аналит. Это приводит к невоспроизводимым значениям интенсивностей сигнала от аналита в различных точках образца и в одной точке при последовательных импульсах. Кроме того, матрица создает высокий фон в масс-спектре, особенно в области малых масс, что может приводить к потере полезного аналитического сигнала на фоне интенсивного сигнала матрицы. Для решения проблем, характерных для классических матриц, стали использовать ионные жидкости (ИЖ) в качестве дополнения к матрицам для повышения однородности распределения аналита.

В настоящей работе для получения высокоинтенсивных спектров аминокислот впервые исследована новая ИЖ с ароматическим анионом на основе соли пентафторфенилтрифторбората - $BMIMC_6F_5BF_3$. Три аминокислоты (гистидин, аланин и серин) использованы в качестве тестовых соединений для оценки её эффективности. Установлено, что введение ионной жидкости даёт наилучшие характеристики по эффективности ионизации для рассмотренных аналитов.

С использованием масс-спектрометрической визуализации на поверхности подложки проведено исследование однородности распределения аналита в матрице, содержащей ИЖ и не содержащей. Показано, что без ИЖ на поверхности наблюдается порядка 40% участков с минимальным содержанием аминокислоты, тогда как в присутствии ИЖ таких участков всего 3%. Кроме того, при применении $BMIMC_6F_5BF_3$ наблюдается оптимальное распределение аминокислоты в объёме матрицы от максимальной концентрации на поверхности к минимальной в глубине пленки.

Экстракционно-хроматографическое и экстракционно-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в сточных водах

Вершинин В.И.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
vyvershinin@yandex.ru

Для контроля техногенного загрязнения водоемов токсичными углеводородами (УВ) в природных и сточных водах необходимо определять не только суммарное содержание всех УВ (в виде интегрального показателя «нефтепродукты»), но и наиболее токсичные УВ. Это ароматические углеводороды (арены), преимущественно моноциклические арены C_6-C_9. Сложность и недостаточная точность известных методик определения индивидуальных аренов не позволяют природоохранным организациям РФ проводить этот анализ в массовом порядке. Вместе с тем близость значений ПДК, а также сходство характеристик светопоглощения, летучести и растворимости разных аренов позволяют контролировать содержание этих экотоксикантов суммарно, без определения индивидуальных соединений, что должно приводить к упрощению методик анализа.

В 2016-2019 гг. в ОмГУ разработаны и апробированы несколько методик определения суммарного содержания аренов в водах. В докладе приведена информация о двух новых методиках анализа сточных вод, не предполагающих пересчет обобщенных аналитических сигналов аренов на какое-либо стандартное вещество. Суммарное содержание аренов C_6–C_9 (c_{Ar}^*, мг/л) на уровне 0,1–100 мг/л находили экстракционно-хроматографическим методом [1]; суммарное содержание всех аренов (c_{Ar}, мг/л) на уровне 0,5 – 50 мг/л находили экстракционно-спектрометрическим методом [2]. В обеих методиках использовано экстракционное концентрирование суммы УВ (обычно в 10 раз) и сорбционная очистка экстракта от фенолов. В отличие от ряда известных методик, очищенный экстракт не упаривали и не фракционировали, то есть арены определяли в присутствии алканов, циклоалканов и других УВ. Обобщенные сигналы аренов измеряли в оптимизированных условиях. Градуировочные водные растворы с известным суммарным содержанием аренов проводили через те же операции пробоподготовки, что и анализируемые пробы. Этот прием существенно снижал влияние потерь аренов в ходе пробоподготовки на результаты их определения.

Для проверки правильности результатов анализировали многокомпонентные водные растворы с известным суммарным содержанием аренов (имитаты сточных вод). При определении c_{Ar}* методом ГЖХ погрешности (δc) по модулю не превышают 15 отн.%, s_r < 0,10, время анализа одной пробы (τ) – 2 ч. При определении c_{Ar} методом многоволновой УФ-спектрометрии обобщенные сигналы аренов измеряли на семи длинах волн в области 240-280 нм. Так же поступали при построении многомерных градуировок. Суммарные содержания аренов рассчитывали с применением разных хемометрических алгоритмов. При использовании методики [2] δc < 20 отн.%, s_r < 0,12, τ ≈1 ч. Разработанные методики анализа сточных вод проверены методом добавок, запатентованы и применены для определения аренов в очищенных и неочищенных сточных водах предприятий разного профиля. Результаты анализа одних и тех же сточных вод по разным методикам хорошо согласуются между собой. Как правило, c_{Ar} несколько выше, чем c_{Ar}^*, так как спектрометрическим методом определяется более широкий набор аренов.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-550479).

Библиографические ссылки

1. Вершинин В.И., Усова С.В. // Журн. аналит. химии. 2021. Т.76, № 3 – С.282.
2. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Власова И.В. // Журн. аналит. химии. 2021 (в печати).

Новые неподвижные фазы для ионной и гидрофильной хроматографии с ковалентно привитыми полиэлектролитами

Горбовская А.В., *Кваченок И.К., Ужель А.С., Затираха А.В.*
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва
gorbovskaya_av@mail.ru

На данный момент большинство коммерческих неподвижных фаз для ионной хроматографии (ИХ) представлено в варианте электростатического закрепления функционального слоя на поверхности полимерных матриц. Одни из популярных анионообменников такого типа — сорбенты на основе сополимеров этилвинилбензола с дивинилбензолом с электростатически закрепленными полиэлектролитными слоями, имеющими линейную или гиперразветвленную структуру. Их достоинством является высокая эффективность и возможность управления в процессе синтеза емкостью и селективностью получаемых фаз. Однако, получение гиперразветвленных сорбентов требует проведения многостадийного и трудоемкого синтеза (от 6 до 12 стадий), тогда как для полиэлектролитных сорбентов с электростатически закрепленными линейными слоями характерна невысокая стабильность, обусловленная изменением конформации полимера и его частичным смыванием с поверхности в процессе эксплуатации.

Для повышения стабильности полиэлектролитных сорбентов в данной работе предложен экспрессный вариант ковалентного закрепления на поверхности аминированного сополимера стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) полиэлектролитных цепочек, сформированных из диэпоксида и вторичного амина. Для оценки влияния плотности прививки цепочек на селективность и гидрофильность сорбентов получены четыре типа аминированного ПС-ДВБ: с третичными и вторичными аминогруппами, а также с дополнительно закрепленными через спейсер слоями этилендиамина и полиэтиленимина. Кроме того, исследована возможность управления селективностью полиэлектролитных сорбентов за счет введения карбоксильных групп в основание цепочки и во внутреннюю часть функционального слоя, а также за счет изменения структуры и гидрофильности вторичного амина.

Для синтезированных анионообменников выявлено, что наиболее эффективным способом повышения ёмкости и разделяющей способности является увеличение количества реагентов при синтезе, в то время как повышение его температуры и длительности приводит к снижению ёмкости и селективности. Полученные сорбенты, упакованные в колонки размером 100×4 мм, позволяют разделить до 21 аниона и подходят для решения задач, связанных с определением стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов, а также ряда органических кислот в градиентном режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности элюента.

Наиболее гидрофильные из полученных фаз исследованы в режиме гидрофильной хроматографии для разделения полярных соединений. Селективность сорбентов и вклад различных типов вторичных взаимодействий оценивали с помощью теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз и с помощью таких модельных классов соединений, как водорастворимые витамины, сахара, аминокислоты, азотистые основания и нуклеозиды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 20-03-00909.

Применение спектрометров и анализаторов «Спектроскан» для элементного анализа природных и технологических объектов

Григорьев А.В.
ООО «НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург
grigoriev@spectronxray.ru

Научно-производственное объединение «СПЕКТРОН» - ведущий отечественный производитель спектрометров и анализаторов, применяемых для элементного анализа различных веществ, в том числе твердых, жидких, порошкообразных и осаждённых на фильтры.

Спектрометры и анализаторы, имеют самые разнообразные области применения – анализ нефти и нефтепродуктов, экологический мониторинг - анализ воды, почвы, отходов, анализ геологических образцов, сталей и сплавов и многое другое, в том числе оснащение исследовательских и учебных лабораторий университетов и научных центров.

Спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» предназначены для определения содержаний химических элементов в диапазоне от натрия (Na) до урана (U). Отличительной особенностью волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров «СПЕКТРОСКАН МАКС» является применение фокусирующей рентгенооптической схемы. Благодаря этому обеспечивается высокая чувствительность спектрометров при сохранении габаритов настольного прибора. Уникальные технические характеристики спектрометров позволяют применять их в передвижных лабораториях, используя для электропитания бортовую сеть автомобиля.

Анализаторы «СПЕКТРОСКАН» делятся на четыре типа по способу регистрации сигнала от пробы: рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные, рентгенофлуоресцентные энергодисперсионные, ультрафиолетовые флуоресцентные и хемилюминесцентные, а также рентгено-абсорбционные.

К первой группе относятся анализатор серы по ГОСТ ISO 20884 - **СПЕКТРОСКАН SW-D3** и анализатор хлора и серы **СПЕКТРОСКАН CLSW**, предназначений для определения массовой доли хлорорганических соединений в нефти по ГОСТ Р 52247.

Ко второй группе относятся энергодисперсионные анализаторы **СПЕКТРОСКАН SE**, служащие для определения серы по ГОСТ 32139 и ГОСТ Р 51947.

Третья группа представлена элементными анализаторами серы и азота **СПЕКТРОСКАН МЕТА**, реализующими методы определения содержания серы методом УФ-флуоресценции (ГОСТ ISO 20846) и содержания азота методом хемилюминесценции (ASTM D 4629) в пробах нефтепродуктов и газов.

К четвертому типу относятся промышленные анализаторы серы в потоке нефти и нефтепродуктов **СПЕКТРОСКАН IS**, выпускаемые во взрывозащищенном исполнении и предназначенные для автоматического определения серы в потоке нефти / нефтепродуктов без участия оператора в режиме 24/7. Анализаторы реализуют рентгено-абсорбционный метод анализа, основанный на использовании зависимости абсорбции рентгеновского излучения анализируемой средой от массовой доли серы в ней.

Электрохимический анализ органических соединений в водноорганических и дисперсных средах

Евтюгин Г.А., Порфирьева А.В.
Кафедра аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань
Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Современный этап развития электроаналитической химии характеризуется повышенным вниманием, уделяемым биологическим объектам анализа – метаболитам, биомаркерам заболеваний, лекарственным препаратам, витаминам и антиоксидантам. Однако по сравнению с анализом металлов определение органических соединений с помощью электрохимических сенсоров отягощено рядом сложностей, связанных с образованием нерастворимых продуктов, неоднозначностью путей превращения промежуточных соединений, склонностью многих аналитов к агрегации и образованию гетерогенных систем, снижающих качество сигнала и его чувствительность. Если пассивация электродов может быть снижена путем использования медиаторов электронного переноса, то ограничения растворимости и формирования микрогетерогенных систем связаны с фундаментальными свойствами органических соединений - их липофильностью, низкой растворимостью в воде, склонностью к мицеллообразованию и автоагрегации. В обзорном докладе рассмотрены современные подходы к решению указанных проблем, связанные с использованием водноорганических сред, а также микродисперсных систем на основе эмульсий типа «масло-вода» и «вода-масло».

Помимо традиционных органических растворителей, смешивающихся с водой, внимание уделено измерению окислительно-восстановительных сигналов в микриоэмульсиях, включая проведение измерения в единичной капле, а также в ионных жидкостях и глубоких эвтектических растворителях на основе биогенных соединений и солей органических кислот. Приведены аналитические характеристики определения отдельных субстратов и состав сред, предложенных для улучшения характеристик соответствующих сенсоров. Рассмотрены проблемы, возникающие при использовании органических растворителей в сочетании с биосенсорами, прежде всего, ферментными. Приведены решения, направленные на снижение ингибирующего и денатурируюшего действия на иммобилизованные ферменты полярных органических растворителей, смешивающихся с водой, а также возможности измерения сигнала биосенсоров в отношении субстратов и ингибиторов, не растворимых в воде, при насыщении буферным раствором органических растворителей, не смешивающихся или ограниченно смешивающихся с водой. Даны примеры реализации технологий сборки биохимического слоя ДНК-сенсоров из водноорганических и дисперсных сред с последующим использованием биосенсоров в водных средах.

В заключение рассмотрены перспективы использования водноорганических и микродисперсных сред в электрохимическом анализе с точки зрения «зеленой химии» и коммерциализации электрохимических сенсоров для определения биологически значимых соединений.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 17-73-20024).

Капиллярные PLOT колонки с пористым слоем сверхсшитого полистирола

Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Королев А.А.
Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия
kurganov@ips.ac.ru

Пористые полимеры известны уже давно [1]. Как правило, это гранулированные, нерастворимые в органических растворителях адсорбенты, и их применение в ГХ с наполненными колонками не вызывало каких-либо осложнений. Сложности возникают при получении так называемые PLOT-колонок. Обычно стационарные фазы наносятся на стенки капиллярной колонки динамическим или статическим методом из раствора полимера. Так как сшитые полимеры нерастворимы ни в одном известном растворителе, то вместо раствора приходится использовать суспензию полимера в подходящем растворителе, что вызывает проблемы, связанные с седиментацией полимера в процессе нанесения, а также с закреплением полимера на стенках колонки. С этой точки зрения, вероятно, более предпочтительным является синтез пористого полимера непосредственно в капиллярной колонке [2]. Надо, однако, отметить, что проведение синтеза в капиллярной колонке с получением ультратонкого слоя полимера не всегда гарантирует образование той же пористой структуры, какая была получена для макрообразца. Интересной альтернативой при получении PLOT-колонок явилось использование полимеров с так называемой внутренней пористостью (ПВП) [3]. Колонки на основе ПВП показали хорошую эффективность и селективность при разделении легких углеводородов, но оказались нестабильны во времени, что связано с физическим старением ПВП [4].

Стабильной пористой структурой обладают сверхсшитые полимеры. Этот тип полимеров получают сшиванием полимерных цепей в хорошем растворителе, благодаря чему формируется микропористая структура с высокоразвитой внутренней поверхностью. Сверхсшитые полимеры нерастворимы ни в одном известном растворителе, и приготовление капиллярных колонок с этим типом полимеров встречает те же сложности, как они были уже отмечены для традиционных PLOT-колонок. В данной публикации предложены способы приготовления PLOT-колонок со стационарной фазой на основе сверхсшитого полистирола и исследованы их разделяющие свойства полученных PLOT-колонок. Капиллярные колонки приготовлены, как с предварительно синтезированными, так и с полученными *in situ* сверхсшитыми полистиролами. Показано, что колонки со стационарными фазами на основе пресинтезированных сверхсшитых полистиролов показывают недостаточную эффективность и селективность при разделении легких углеводородов. Лучшие разделяющие свойства наблюдалась у колонок со сверхсшитой полистирольной фазой синтезированной непосредственно в колонке. У всех колонок со сверхсшитой полистирольной стационарной фазой отмечена хорошая термостабильность.

Библиографические ссылки

1. Silverstein M.S., Cameron N.R., Hillmyer M.A. (Eds.). Porous Polymers. NJ: Wiley, Hoboken, 2011.
2. Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1351. P. 103.
3. Berezkin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. // Doklady Phys. Chem. 2000. V. 370. P. 1.
4. Shiryaeva V.E., Popova T.P., Korolev A.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 151.

Аккумуляция химических элементов растениями: теоретическое и практическое значение и методы изучения

Коробова Е.М.
г. Москва
korobova@geokhi.ru

Постоянное потребление химических элементов из внешней среды – важнейший процесс, обеспечивающий метаболизм вещества в живых организмах. Впервые эту важную функцию избирательного накопления микроэлементов растениями подчеркнул В.И. Вернадский (1922). Теоретическое обоснование этого явления с разделением растений на селективно и неселективно концентрирующие виды предложил А.П. Виноградов (1949). В дальнейшем был предложен ряд других классификаций, в основном ориентированных на решение практических задач в области: 1) медицины (Ловкова и др., 2005); 2) для поиска полезных ископаемых (Малюга, 1963; Brooks, 1972, 1983; Ковалевский, 1983), 3) для ремедиации техногенно загрязненных территорий (Antoniadis et al., 2021).

Однако, причины и механизмы избирательного накопления элементов растениями до сих пор окончательно не выяснены. Поскольку генетически закрепленная потребность в химических элементах у определенных видов и морф формировалась на протяжении геологической истории, целесообразно оценивать ее как способность противостоять ее неблагоприятному изменению геохимических параметров среды. Это предлагается сделать путем анализа изменения величины коэффициента биологического накопления (КБН) по мере изменения концентрации элементов в среде. Активное накопление может свидетельствовать о потребности в элементе, а его снижение – об избегании растением опасного накопления. Такая гипотеза, которая подлежит дальнейшему исследованию, была высказана нами при изучении характера накопления йода картофелем.

Развитие современных методов аналитической химии открывает в этой области новые возможности решения практических задач, поскольку на современном этапе позволяет не только измерять содержание в растениях практически всех химических элементов и их изотопов и, таким образом, устанавливать количественные закономерности их аккумуляции разными видами и морфами, но и проводить эксперименты по выявлению механизмов накопления на разных уровнях организации фитоценозов вплоть до клеточного и субклеточного.

Библиографические ссылки

1. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции. Труды Юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В.В. Докучаева. М.-Л., 1949, 59-84.
2. Малюга Д.П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М.: 1963, 264 с.
3. Brooks R.R. Biological Methods of Prospecting for Minerals. John Wiley & Sons, 1983, 336 p.
4. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений и поиски рудных месторождений. Диссертация докт. геол.-мин. наук. 04.00.03, 1983, 358 с.
4. Ловкова М.Я., Г.Н. Бузук, С.М. Соколова, Л.Н. Деревяго. 2005. О возможности использования лекарственных растений для лечения и профилактики микроэлементозов и патологических состояний. Микроэлементы в медицине 6 (4): 3–10.
5. Antoniadis, Vasileios; Shaheen, Sabry M.; Staerk, Hans-Joachim; et al. 2021. Phytoremediation potential of twelve wild plant species for toxic elements in a contaminated soil. Environment International, 146, January 2021, https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106233.

Конверсия метанола на используемых при очистке природного газа модифицированных силикагелевых адсорбентах

Костина А.С.[1], *Темердашев З.А.*[1], *Руденко А.В.*[2], *Колычев И.А.*[2], *Доброштан А.В.*[1]
[1]*Кубанский государственный университет, Краснодар*
[2]*Газпром трансгаз Краснодар, Краснодар*
annakostina0@gmail.com

Для подавления образования газогидратов в трубопроводах в качестве ингибитора часто используется метанол, а осушка природного газа в адсорбционных колоннах осуществляется методом десорбции при 280–290°С с помощью нагретого потока газа. В этом случае возможно создание условий эффективного извлечения и утилизации метанола в продуктах очистки. Одним из способов реализации такого процесса является конверсия метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) на кислотно-основных катализаторах.

В настоящей работе изучена каталитическая активность используемых при очистке природного газа промышленных адсорбентов марок АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС в условиях конверсии метанола, по результатам которой установлен наиболее эффективный адсорбент-катализатор термокаталитических превращений метанола.

Лабораторные каталитические испытания промышленных образцов силикагеля для изучения конверсии метанола проводили на экспериментальной установке проточного типа при атмосферном давлении в температурном диапазоне 120–290°С и скоростях потока насыщенного метанолом азота 400 и 800 мл/мин. Процесс конверсии метанола осуществляли хроматографически на приборе «Кристалл-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой с привитой фазой FFAP. Оптимальными условиями хроматографического разделения компонентов были: температура колонки – 70°С, температура детектора – 230°С, температура испарителя – 200°С, скорость газа-носителя (азота) – 20 см/с, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин.

В качестве побочных продуктов конверсии метанола на адсорбентах в реакционной смеси идентифицировали метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. При температурах от 160 до 240°С и всех скоростях потока насыщенного метанолом азота образование метаналя, диэтилового эфира, ацетона, метилацетата и этанола протекает в течение всего процесса. При температуре выше 290°С побочные продукты в газовой среде образуются только на начальной стадии конверсии.

С повышением температуры снижалась концентрация метанола в газовой смеси при одновременном увеличении концентрации диметилового эфира и побочных продуктов. Конверсия метанола при температурах ниже 150°С не протекает. Наиболее оптимальными условиями конверсии метанола оказались температура 290°С при скорости потока газовой смеси 800 мл/мин на модифицированном силикагеле марки АСМ, когда достигается максимальное значение каталитической активности – 89 % масс. с выходом диметилового эфира 40 % масс.

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2020-0022, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Определение уровня нефтезагрязнения почв с использованием сверхкритической CO_2-экстракции

Лифшиц С.Х., Чалая О.Н.
Институт проблем нефти и газа ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутск
lifsara@yandex.ru

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами является в настоящее время одним из наиболее распространенных. В существующих методах определения нефтезагрязнения перичной стадией обычно является концентрирование загрязнителя путем обработки проб почв одним из органических растворителей. Далее количественные определения осуществляются гравиметрическим методом или с использованием флуориметрии или спектроскопии. Следует отметить, что в случае использования методов флуориметрии или спектроскопии содержание углеводородов определяется в сравнении со стандартами, которые далеко не всегда соответствуют составу загрязнителя. В случае использования гравиметрического способа необходимо отделение растворителя от экстрагируемых веществ.

В качестве органических растворителей обычно используют четыреххлористый углерод, хлороформ, гексан, диэтиловый эфир в зависимости от последующего метода анализа. Однако все эти органические растворители токсичны как для человека, так и окружающей среды.

Результаты экспериментов по обработке углеродсодержащего сырья и почв сверхкритическим диоксидом углерода показали, что сверхкритический CO_2 избирательно экстрагирует углеводороды. Из чистых почв количество экстрагируемых веществ чрезвычайно мало, и ими можно пренебречь. Таким образом, выделенный экстракт из загрязненных почв является сконцентрированным загрязнителем, количество которого можно затем определить гравиметрически. Поскольку в результате выделения экстракта CO_2 испаряется, стадия отделения растворителя от экстрагируемых веществ отпадает.

CO_2 не токсичен, дешев, доступен. В настоящее время все чаще используется в технологиях по проведению экстракции нетрадиционными методами. Метод сверхкритической CO_2-экстракции можно проводить в замкнутом режиме, что делает его еще более экономичным и экологически чистым. Условия для достижения CO_2 сверхкритических свойств легко достижимы. Вследствие этого сверхкритическую CO_2-экстракцию можно рекомендовать для определения уровня нефтезагрязнения почв как нетоксичный для человека и окружающей среды метод исследований.

Сверхкритическая флюидная экстракция в анализе нефтяных систем

Марютина Т.А., Магомедов Р.Н., Припахайло А.В.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия
tatiana@maryutina.ru

Экстракционное разделение нефтей и нефтяных остатков является одним из основных подходов при анализе группового и фракционного состава нефтяных образцов, а также перспективным способом предварительной пробоподготовки для определения компонентного и микроэлементного состава нефти. Однако, традиционно используемые экстракционные методы имеют ряд ограничений, среди которых в случае выделения асфальтенов - длительность процедуры и большие объемы растворителя, а в случае фракционирования недистиллируемых нефтяных остатков - достаточно высокие температуры, невысокая селективность и ограниченная типом конкретного алкана растворимость и глубина разделения.

В этой связи перспективным направлением развития и совершенствования методов разделения нефтяных систем является поиск альтернативных растворителей, позволяющих преодолеть вышеуказанные недостатки. Одним из таких соединений является CO_2 в сверхкритическом состоянии (СК-CO_2), который обладает свойствами эффективного анти-растворителя по отношению к нефтяным асфальтенам, способствуя быстрой и прочной агрегации молекул последних с их последующей флокуляцией и осаждением. Несмотря на низкую растворимость высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в СК-CO_2, добавление органических модификаторов позволяет существенно увеличить его растворяющую способность, что открывает возможность регулирования выхода и состава выделяемых фракций экстракта и фракционирования нефтяных образцов.

На основании проведенных циклов экспериментальных исследований нами впервые предложены и обоснованы новые методы выделения асфальтенов, деасфальтизации и фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием СК-CO_2. Показано, что в отличие от стандартных методов жидкостной осадительной экстракции разработанный метод на базе процесса GAS (gas anti-solvent) позволяет проводить выделение асфальтенов всего за несколько часов (2.5 против 24 часов), не требует больших объемов органических растворителей (соотношение разбавитель/нефтяной образец 0.5-7/1 против 30-40/1) и позволяет получать асфальтены в количестве, достаточном для последующего детального изучения их состава и свойств. В свою очередь, в отличие от методов дистиляции и адсорбционно-жидкостной хроматографии низкотемпературный метод экстракционного разделения нефтяных образцов с использованием смеси CO_2-толуол в качестве растворителя отличается высокой эффективностью и не ограничен температурой разложения компонентов образца, растворяющей способностью и селективностью применяемых индивидуальных растворителей.

Вместе с тем, разработанные методы разделения с использованием СК-CO_2 могут быть рекомендованы в качестве предварительной пробоподготовки для микроэлементного анализа нефти, позволяющей идентифицировать целый ряд элементов, в том числе РЗЭ, количественное детектирование которых при прямом анализе исходного нефтяного образца затруднено вследствие их сверхмалых концентраций.

Тезисы подготовлены в рамках выполнения государственного задания ГЕОХИ РАН 0137-2019-0020.

Применение метода каналирования низкоэнергетических электронов для определения изменений в состояниях элементов крови в условиях оксидативного стресса

Масленникова О.М.[1], Сибирев А.Л.[2], Шипко М.Н.[2], Степович М.А.[3], Криштоп В.В.[4]
[1]*Центральная государственная медицинская академия Управления делами Президента Российской Федерации, Москва*
o.m.maslennikova@gmail.com
[2]*Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново*
michael-1946@mail.ru, alsibirev@mail.ru
[3]*Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга*
m.stepovich@rambler.ru
[4]*Национальный исследовательский университет ИТМО, Международный научный центр SCAMT (Solution Chemistry of Advanced Materials and Technologies), С.-Петербург*
chrishtop@mail.ru, chrishtop@scamt-itmo.ru

Актуальность изучения посттрансляционных модификаций аминокислот в клеточных структурах элементов крови в условиях оксидативного стресса определяется необходимостью поддержки функций сердечно-сосудистой системы при лечении вирусных инфекций. Для определения изменений функционально-метаболического состояния элементов крови при модифицирующем действии активных форм кислорода использовали метод каналирования низкоэнергетических электронов [1].

В результате анализа параметров свечения были определены значения энтропии, отражающие изменения степени ближнего порядка пространственного расположения белковых ассоциатов, коэффициента фрактальности, зависящего от интенсивности процессов их самоорганизации в различных компартментах крови при осксидативном стрессе. Сравнительные результаты изменений указанных параметров позволили установить, что наибольшее уменьшение энтропии, на 8,6%, наблюдается для тромбоцитов, а наименьшее, на 0,2%, для эритроцитарной массы и плазмы крови. В то же время коэффициент фрактальности после воздействия активного кислорода на тромбоциты уменьшается на 1,7%, а на эритроциты увеличивается на 2,2%. Сопоставление изменений этих параметров с данными о зарядовом состоянии форменных элементов крови указывает на более высокую степень агрегабельности тромбоцитов в сравнении с эритроцитами.

Полученные результаты указывают на то, что клеточные факторы, связанные с изменением химико-биологических характеристик элементов крови, при оксидативном стрессе не являются превалирующими при выборе лекарственных средств, нацеленных на восстановление ее гомореологического статуса при таком воздействии. Эти результаты могут быть использованы при выборе антиоксидантных средств, нацеленных на восстановление антиоксидантного статуса тромбоцитов при лечении патологии сердечно-сосудистой системы.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

Библиографические ссылки

1. Шипко М.Н., Степович М. А., Сибирев А.Л, Мельникова О.С., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Ориентационные эффекты при каналировании киловольтных электронов в жидких средах // Изв. РАН. Сер. физ. – 2020. – Т. 84, № 7. – С. 994-997.

Использование предварительного концентрирования примесей и электротермического испарения проб для снижения пределов обнаружения примесей при ИСП-МС и ИСП-АЭС анализе высокочистых веществ

Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Гусельникова Т.Я., Сапрыкин А.И.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
medvedev@niic.nsc.ru

Известно, что примесный состав оказывает существенное влияние на свойства функциональных материалов. В связи с этим, важной задачей является обеспечение аналитического контроля чистоты функциональных материалов и их прекурсоров. Требования к чистоте таких материалов, как кремний, германий, кадмий, теллур высокой чистоты постоянно растут. В настоящее время масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС) являются наиболее информативными методам количественного химического анализа (КХА) объектов различной природы. В ряде случаев аналитических возможностей прямых инструментальных ИСП-МС и ИСП-АЭС методов для КХА высокочистых веществ и полупроводниковых материалов оказывается недостаточно.

В докладе будут представлены результаты использования предварительного концентрирования микропримесей, путем отгонки основы основных компонентов проб для снижения пределов обнаружения аналитов при ИСП-МС и ИСП-АЭС анализе высокочистых кремния, германия, кадмия, теллура и их оксидов. Созданы лабораторные установки, определены условия отгонки основы, обеспечивающие сохранение аналитов в процессе концентрирования примесей. Выполнена оценка пределов обнаружения аналитов, проведена проверка правильности предложенных комбинированных методик ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа с использованием независимых методов. Показано, что использование отгонки основы позволяет снизить пределы обнаружения примесей на один-два порядка величины по сравнению с прямым инструментальным анализом.

Кроме того, будут рассмотрены возможности использования электротермического испарения (ЭТИ) для ввода проб в ИСП-АЭС и ИСП-МС. К преимуществам ЭТИ по сравнению со стандартным пневматическим вводом растворов проб в ИСП следует отнести отсутствие необходимости многократного разбавления растворов для устранения матичных влияний. Это в сотни раз повышает эффективность использования концентратов и позволяет проводить раздельное (фракционное) испарения основы и аналитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

Роль физико-химических свойств клеточных стенок корня в поглощении меди и никеля корнями растений

Мейчик Н.Р., Кушунина М.А., Николаева Ю.И.
Биологический факультет МГУ, Москва
meychik@mail.ru

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) является серьезной экологической проблемой. Отравление ими оказывает крайне негативное воздействие на все живые организмы, нарушая процессы их жизнедеятельности. Ввиду неподвижного образа жизни растениям необходимо приспосабливаться к повышенному содержанию ТМ в среде. Внутриклеточные защитные механизмы, реализуемые в ответ на металл-стресс широко изучаются и обсуждаются научным сообществом, и освещены в достаточном количестве обзоров. В то же время, проблема детоксикации Cu и Ni в апопласте изучена недостаточно, хотя клеточная стенка клеток корня первой вступает в контакт с ионами ТМ почвенного раствора, и является первым барьером на пути проникновения металлов в протопласт. Более того, прямых определений сорбционной способности клеточной стенки по отношению к ионам Cu и Ni в зависимости от pH, вида растения и в связи с количеством функциональных групп, способных участвовать в связывании этих металлов, проведено не было. Цель работы состояла в определении ионообменной способность клеточных стенок, изолированных из корней растений разных видов, по ионам меди и никеля при разных pH и оценить роль экстраклеточного матрикса в поглощении ионов данных тяжелых металлов растениями маша (*Vigna radiata* (L.) R.Wilczek) и пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при изменении концентрации металла в среде.

Сравнительный анализ данных о Cu(Ni)-связывающей способности клеточных стенок корней растений разных видов и о содержании в них карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты показал, что при pH 3-4 Cu(Ni) это свойство изменяется в том же ряду, что и содержание карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты. Кроме того, установлено, что эти два показателя, характеризующие адсорбционные свойства клеточных стенок, являются взаимозависимыми параметрами, что позволяет по изменению Cu(Ni)-связывающей способности клеточных стенок растений, находившихся под воздействием избыточных концентраций этих металлов, по сравнению с контрольными, делать заключение об изменении состава пектинов в них, не проводя прямого измерения содержания карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты. Принято было считать, что клеточные стенки могут связывать ионы тяжелых металлов, при этом это свойство зависит от количества таких функциональных групп в оболочке, как –COOH, –OH and –SH. Наши результаты исследования о Cu(Ni)-связывающей способности клеточных стенок позволили впервые установить, что (1) гидроксильные группы не участвуют в связывании Me^{2+}; (2) наряду с карбоксильными группами полигалактуроновой кислоты в связывании Me^{2+} принимают участие карбоксильные группы гидроксикоричных кислот; (3) аминокислотные остатки участвуют в связывании Me^{2+} посредством образования координационных связей с Me^{2+}. Данные настоящей работы об изменении Cu(Ni)-связывающей способности в зависимости от pH подтверждают полученные ранее результаты о существовании в клеточных стенках корней растений второго типа карбоксильных групп, принадлежащих гидроксикоричным кислотам и принимающих участие в ионообменных реакциях при физиологических значениях pH в апопласте.

Таким образом, адсорбция клеточными стенами корней ионов никеля и меди при их повышенной концентрации в среде является важным процессом, определяющим распределение этих металлов в растениях.

Разработка способа определения группового состава тяжелой нефти методом ТСХ-ПИД

Панюкова Д.И.[1,2], *Осипов К.*[2], *Савонина Е.Ю.*[1,2], *Марютина Т.А.*[1,2]
[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук, г. Москва*
[2]*ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по полезным ископаемым», г. Долгопрудный*
daria.paniukova@gmail.com

Традиционным методом определения группового углеводородного (УВ) состава нефтяного сырья является метод колоночной адсорбционной хроматографии (SARA-анализ). SARA-анализ основан на разделении нефтяного образца на четыре аналитические группы соединений: насыщенные УВ (Saturates), ароматические УВ (Aromatics), смолы (Resins), асфальтены (Asphaltenes). Наряду с достоинствами этот метод имеет ряд серьезных недостатков: длительность выполнения анализа, высокий расход растворителей, отсутствие автоматизации и т.д.

Альтернативным методом, лишенным перечисленных недостатков, является тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПИД). На сегодняшний день единственным коммерчески доступным прибором ТСХ-ПИД является хроматограф марки IATROSCAN. Определение группового УВ состава на этом приборе осуществляется по стандартной методике IP 469. Методика IP 469 имеет следующие ограничения: предназначается только для анализа тяжелого нефтяного сырья ($t_{кип} \geq 300^{o}C$) и нефтепродуктов, интерпретирует смолы и асфальтены в виде фракций, называемых «полярные I и II» и не предусматривает использование стандартных образцов для калибровки.

Таким образом, несмотря на функциональные преимущества хроматографа IATROSCAN, количественная оценка группового УВ состава по общепринятой классификации соединений нефти невозможна. Возникает необходимость разработки способа калибровки коммерческого хроматографа IATROSCAN для определения насыщенных УВ, ароматических УВ, смол и асфальтенов.

Для модификации существующей методики определения группового углеводородного состава методом ТСХ-ПИД с целью интерпретации получаемых согласно IP 469 результатов нами проведен анализ тяжелой нефти Ашальчинского месторождения (ρ=966±10кг/м^3), из образца которой предварительно выделены отдельные фракции с использованием классического SARA-анализа (асфальтены выделяли в соответствии с IP 143). Чистоту каждого полученного компонента оценивали с помощью ТСХ-ПИД.

На основании полученных данных будет подобран состав калибровочной смеси и рассчитаны калибровочные коэффициенты для определения группового состава тяжелых нефтяных образцов. Выполненные исследования позволят разработать унифицированный способ определения группового состава нефтяного сырья методом ТСХ-ПИД.

Пассивные сорберы на основе углеродных материалов и их анализ для оценки нефтегазоносности пород

Пирогов А.В., Маркова Е.С., Попик М.В., Шпигун О.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, каф. аналитической химии
Pirogov@analyt.chem.msu.ru

Среди методов геохимической оценки нефтегазоносности породы известен метод пассивной адсорбции углеводородов с возможностью их идентификации методом хромато-масс-спектрометрией, с последующей математико-статистической обработкой и интерпретацией при геологоразведочных поисковых работах.

Технология пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтовых газов (от этана С2 до фитана С20) основана на известной теории Пирсона о так называемом углеводородном «дыхании» недр – явлении диффузионного проникновения углеводородов в надзалежное пространство в форме микрофильтрации, что подтверждается на многочисленных месторождениях нефти и газа.

Типичные определяемые соединения, выступающие в качестве признаков нефтега-

зоносности и которые должны быть определены: нормальные алканы (С5-С20); изоалканы; ароматические углеводороды (бензол, толуол, о-ксилол, этилбензол), нафталины. В качестве адсорбентов для концентрационных трубок наиболее широко применяются пористые полимерные сорбенты (обычно поли-n-2,6-дифенилфениленоксид). Однако, этот зарубежный сорбент отличается высокой стоимостью и не лишен ряда принципиальных недостатков.

В докладе будут рассмотрены примеры использования углеродных материалов в качестве пассивных сорберов УВ с последующим ГХ-МС анализом с термодесорбцией (как найденные в литературе, так и синтезированных нами).

В Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова разработан и производится углеродный монолитный материал, который мы использовали для создания пассивных сорберов с целью анализа летучих углеводородов. Сорберы представляют собой углеродное волокно, диаметром 3 мм и длиной около 4 см. Для уменьшения засорения и намокания при работе, оно покрыто сеткой из нержавеющей стали с диаметром ячеек 15 мкм. Данный сорбер может быть подвешен в специальном контейнере над почвой и, после экспозиции, сразу помещен в стандартную трубку для ГХ-МС с термодесорбцией. Это позволяет избегать работы с порошковыми материалами и неконтролируемых потерь целевых компонентов.

В докладе будут продемонстрированы успешные примеры анализа нефтепродуктов (в диапазоне С8-С16), сорбированных с почвы полигонов, содержащих нефть. Отмечено, что сорбер работоспособен даже в условиях высокой влажности. Проведено сравнение разработанного матеирала с полимерным – Тенакс-ТА. Показаны достоинства и недостатки. Данные предварительных анализов позволяют говорить о том, что разработан новый отечественный монолитный углеродный материал (и сам сорбционный патрон) для анализа летучих и полулетучих углеводородов методом ГХ-МС с термодесорбцией.

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

Идентификация новых метаболитов беметила в моче с использованием ВЭЖХ-МСВР

Подольский И.И.[1], *Овчаров М.В.*[1], *Бурмыкин Д.А.*[1], *Темердашев А.З.*[2]
[1]*ООО «Брукер», г. Москва*
[2]*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет, г. Краснодар*
podolskiy.i.i@gmail.com

Бемитил (2-этилсульфанилбензимидазол) относится к классу актопротекторов, разработанных в СССР и известных под названием «Антихот». Учитывая достаточно узкое распространение и специфичность, долгое время он находился вне поля зрения международного сообщества. Однако с 2018 года он был включен в мониторинговую программу ВАДА. На сегодняшний день инфомрация о его метаболитах носит разрозненный характер, отсутствует описание долгоживущих метаболитов, выявление которых играет ключевую роль в практике допинг-контроля.

В современной аналитической практике решение подобных задач возможно с использованием нескольких методических подходов, наиболее информативным и эффективным из которых является применение подходов *in vivo* в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения, что позволяет реализовать подход нецелевого скрининга в целях выявления метаболитов.

При проведении исследований было выявлено более 46 метаболитов бемитила, включая долгоживущий метаболит, представляющий собой меркаптуровую кислоту образованную из S-деалкилированного остатка исходного соединения.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 19-43-230004 р_а и госзадания Минобрнауки РФ (проект FZEN-2020-0022) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Использование многомерной бумажной хроматографии для определения природы тяжелых нефтепродуктов

Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В.
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), г. Самара
xiredn@mail.ru

Наиболее часто при решении задачи идентификации нефти и нефтепродуктов используется колоночная жидкостная или газовая хроматография. Однако ряд анализов нефтепродуктов может быть проведен с использованием тонкослойной или бумажной хроматографии, как более простых и доступных методов. При этом бумажная хроматография имеет ряд преимуществ, в частности позволяя более легко извлечь компоненты из хроматографических зон и, таким образом, расширить аналитические возможности за счет привлечения дополнительных методов идентификации, например, ИК спектрометрии.

Цель работы: выбрать и ранжировать аналитические сигналы модельных нефтепродуктов, полученные методом бумажной хроматографии в сочетании с ИК-Фурье детектированием, для использования их в идентификации нефти, битумов и моторных масел.

В работе была разработана схема определения природы нефтепродуктов, основанная на использовании сочетания бумажной хроматографии с ИК-Фурье детектированием. Показано, что совпадение R_f компонентов в бумажной хроматографии, компенсируется значительными различиями их ИК спектров и наоборот.

Для идентификации битумов предложено использование трехмерной бумажной хроматографии, в которой элюирование проводится в одном направлении, но последовательно с использованием трех хроматографических подвижных жидких фаз: толуол:ацетон (1:2); толуол:гексан:этилацетат (1:1:1); гексан:бензол:ацетон (1:1:1).

Для анализа моторных масел наиболее удобно использовать бумажную хроматографию с использованием подвижной жидкой фазы хлороформ:ацетон:этанол (8:2:1), которая позволяет фракционировать компоненты исследуемых моторных масел на три хроматографические зоны.

Работы выполнена при поддержке государственного гранта № FSSS-2020-0016.

Выделение и обнаружение примесей в триэтиленгликоле методом двумерной фронтальной ТСХ

Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В.
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), г. Самара
xiredn@mail.ru

Переработка газа является сложным, многостадийным и высокотехнологичным процессом. Одной из важнейших стадий переработки газа, является его осушка. В перерабатываемом газе всегда присутствуют пары воды, которые способствуют коррозии оборудования или могут вызывать образование гидратов, приводящих к засору оборудования. Поэтому пары воды необходимо удалить до начала переработки газа. Наиболее часто используют абсорбционную осушку, при которой в качестве абсорбентов используют гликоли, например, триэтиленгликоль.

В процессе осушки в абсорбент могут попадать различные примеси, присутствие которых в абсорбенте оказывает влияние на его поглотительную способность и на весь процесс осушки в целом. Именно поэтому выделение и идентификация таких примесей является важной задачей.

Целью данной работы было определение примесей, содержащихся в триэтиленгликоле с использованием комбинации методов двумерной фронтальной тонкослойной хроматографии и ИК-Фурье спектрометрии.

В работе был проведен сравнительный анализ состава трех образцов триэтиленгликоля (загрязненного и двух стандартов) для выявления в них примесей с использованием комплекса методов разделения (жидкостно-жидкостная и жидкостно-твердофазная экстракция, перегонка, тонкослойная хроматография) и идентификации (рентгенофлоуресцентный анализ, ИК-Фурье спектрометрия).

Были подобраны условия концентрирования примесей с использованием сочетания двумерной фронтальной тонкослойной хроматографии и последующей идентификацией их методом ИК-Фурье спектрометрии. Было показано, что примесями в загрязненном образце являются продукты окисления триэтиленгликоля и образующиеся на их основе смолы.

Работы выполнена при поддержке государственного гранта № FSSS-2020-0016.

Динамическая газовая экстракция в процессах генерирования стандартных газовых смесей загрязнителей воздуха на уровне *ppb*

Родинков О.В., Грега М.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
rodinkov@rambler.ru

Динамическая газовая экстракция как один из методов разделения летучих веществ из растворов может служить не только для анализа жидких сред, но и для генерирования стандартных газовых смесей (**СГС**) с заданной концентрацией аналитов. Для этого необходима информация о коэффициентах распределения K аналитов в системе жидкость – газ и доказательство независимости K от их концентрации. Среди многочисленных химических загрязнителей воздуха выделяются высокотоксичные органические соединения, для определения которых на уровне ПДК в атмосферном воздухе и воздухе жилых помещений требуются высокоэффективные методы концентрирования. В эту группу входят фенол, крезол и средние спирты (бутанол-1, пентанол-1). В настоящее время практически отсутствуют готовые методические решения и средства получения СГС этих соединений на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций.

Для получения СГС на уровне микроконцентраций осуществляли динамическую газовую экстракцию аналитов из водных растворов с разбавлением в 50 раз основного потока газа-экстрагента дополнительным потоком очищенного воздуха. Газовые потоки воздуха задавались двухканальным формирователем газовых потоков с двумя регуляторами расхода. Для снижения погрешности приготовления СГС водный раствор аналита помещали в жидкостный термостат. С целью оценки правильности разработанных схем генерирования СГС и разработанных экспрессных схем анализа воздуха с сорбционным концентрированием использовали традиционный метод «введено-найдено», сопоставляя экспериментально найденные значения концентраций аналита в газовой фазе C_G с расчетными концентрациями аналита C_G^0, исходя из коэффициента распределения (табл. 1).

Таблица 1. Расчетные C_G^0 и экспериментально найденные C_G концентрации аналитов в генерируемых СГС. W_0 – скорость потока газа-экстрагента (азота) через раствор аналита, W – скорость потока воздуха в линии разбавителя.

Аналит	K, 25 °C	C_G^0, мг/м^3	C_G, мг/м^3	W_0, мл/мин	W, мл/мин
Фенол	48700 ± 2300	0,041 ± 0,001	0,039 ± 0,002	8	392
Орто-крезол	19800 ± 400	0,094 ± 0,002	0,088 ± 0,004	8	392
Бутанол-1	3010 ± 170	0,037 ± 0,002	0,037 ± 0,002	5	245
Пентанол-1	2030 ± 110	0,056 ± 0,003	0,051 ± 0,004	5	245

Как следует из данных таблицы, расхождение между расчетными и найденными значениями концентраций аналитов незначимо, что свидетельствует о правильности разработанных схем приготовления СГС и методик анализа воздуха.

Разделение фракций триацилглицеринов масла расторопши пятнистой в условиях ДСК

Саранов И.А.[1], *Рудаков О.Б.*[2], *Балаева Ш.А.*[3], *Рамазанов А.Ш.*[3], *Рудаков Я.О.*[1]
[1]*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*
[2]*Воронежский государственный технический университет, Воронеж*
[3]*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала*
mr.saranov@mail.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены теплофизические свойства масла расторопши пятнистой дикорастущей в разных районах Дагестана и культивируемой в Центральном Черноземье и на Алтае. Установлены характеристические тепловые эффекты для 12 образцов масла – температуры максимумов эндотермических пиков на термограммах ДСК в 5 диапазонах: T_1 от −37.2 до −30.2 °C, T_2 от −27.6 до −23.8 °C, T_3 от −19.9 до –14.4 °C, T_4 от −13.5 до –4.2 °C и T_5 от –4.7 до +4.3 °C. (см. рисунок).

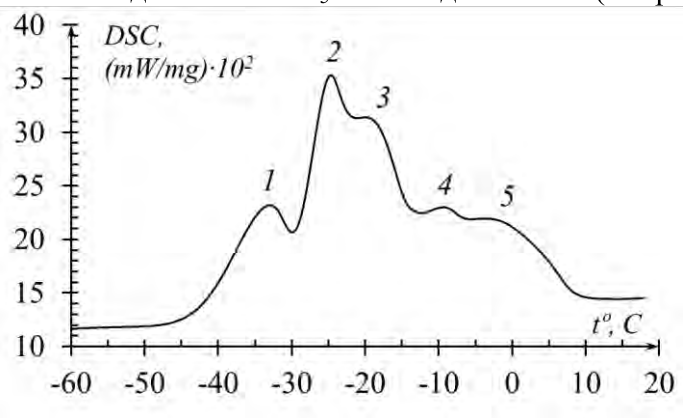


Рисунок. Кривая ДСК плавления масла растороши, Кулинский район, Дагестан

Максимум при T_1 отнесен к фракции триненасыщенных глицеридов - ТАГ(UUU), имеющих самые низкие $T_{пл}$. Наиболее выраженный максимум при T_2 формируется смесью фракций ТАГ (UUU) и ТАГ (UUS) – диненасыщенные, мононасыщенные ТАГ. Максимум при T_3 формируется смесью, содержащей преимущественно ТАГ(UUS) с примесью ТАГ(UUU) и ТАГ(USS). Максимумы при T_4 и T_5 образуют фракции мононенасыщенных и тринасыщенных ТАГ (USS) и ТАГ (SSS). На положение максимумов эндотемических пиков, а значит, и на состав ТАГ оказывают влияние условия произрастания сырья (почва, осадки, температура, количество солнечных дней и др.). Показана возможность эффективно контролировать методом ДСК подлинность масла расторопши и его происхождение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

Стандартизация экстракта из женьшеня для хроматомасс-спектрометрической оценки содержания сапонинов

Ставрианиди А.Н.[1], *Брыскина Д.Э.*[1], *Семенова И.П.*[2], *Шпигун О.А.*[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Россия, Москва*
[2]*ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора. Варшавское шоссе, д.19А, 117105, Россия, Москва*
stavrianidi.andrey@gmail.com

Продукты на основе женьшеня выпускаются в различных формах, например, в виде сушеных корней, таблеток и капсул, жидких экстрактов, настоек, газированных напитков и фиточаев. Контроль качества таких продуктов является актуальной задачей, поскольку такие препараты, в отличие от лекарств, не всегда проходят все стадии проверки химического состава и нередки случаи их фальсификации. Маркерами качества женьшеня и одновременно основными биологически активными компонентами являются гинсенозиды — вещества, относящиеся к классу тритерпеновых сапонинов, молекулы которых состоят из основания (сапогенина) и углеводных боковых цепей. Из-за большого химического разнообразия таких молекул полностью разделить их пики на хроматограмме довольно сложно. Часто ограничиваются определением двух или шести основных гинсенозидов методом ВЭЖХ–УФ [1,2]. Используя современные ВЭЖХ–МС методы анализа, можно расширить число контролируемых компонентов для более комплексной оценки состава продуктов на основе женьшеня. Однако существует также проблема выделения и получения чистых стандартных образцов «редких» гинсенозидов, из-за чего их стоимость становится слишком высокой для рутинного использования в контроле качества таких продуктов. Ранее нами был предложен способ ВЭЖХ–МС определения гинсенозидов на основе количественного анализа многокомпонентной системы (КАМС), который позволяет сократить использование дорогостоящих стандартных образцов [3].

Данная работа посвящена поиску возможностей использования экстрактов стандартизированного состава в качестве вторичных стандартов при определении гинсенозидов методом ВЭЖХ–МС. Для исследования были использованы коммерческие образцы экстрактов из *P. ginseng* и *P. quinquefolius* состав которых был установлен с использованием стандартных образцов. Оценены метрологические характеристики такого подхода и влияние матрицы экстрактов. Проведен анализ 11 образцов настоек из женьшеня, приобретенных в аптеках г. Москвы.

Библиогафические ссылки

1. United States Pharmacopeia (USP) and the National Formulary (NF) / V. USP 39 - NF 34. United States Pharmacopeial Convention. 2016.
2. Convention on the Elaboration of a European Pharmacopoeia. European Pharmacopoeia. Strasbourg: Council of Europe, 2014.
3. Stavrianidi A. et al. Combination of HPLC–MS and QAMS as a new analytical approach for determination of saponins in ginseng containing products // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2017. Vol. 132. P. 87–92.

Применение ВЭЖХ-МСВР и ВЭЖХ-ИСП-МС для скрининга умифеновира (Арбидола) и продуктов его трансформации

Сыпалов С.А., *Ульяновский Н.В.*, *Варсегов И.С.*, *Косяков Д.С.*
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия
sypych.one@yandex.ru

В последние десятилетия все большую озабоченность вызывает проблема поступления в водоемы ксенобиотиков, особое внимание исследователей вызывают лекарственные препараты, перечень которых ежегодно расширяется с развитием фармацевтической промышленности. Пандемия COVID-19 вызвала резкий рост потребления антивирусных препаратов. В Российской Федерации в качестве одного из наиболее часто используемого в медицинской практике противовирусного препарата выступает умифеновир (Арбидол). Одним из аспектов проблемы поступления ксенобиотиков в окружающую среду является возможность их трансформации, в том числе могут образовываться более токсичные соединения по сравнению с исходными.

В исследовании предложено сочетание методов высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием в режиме масс-спектрометрии высокого разрешения и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для целевого и нецелевого скрининга бромсодержащих органических соединений на примере антивирусного препарата умифеновира и продуктов его трансформации.

Компонентный состав побочных продуктов, образующихся при окислении умифеновира, был установлен на основе модельных экспериментов. Благодаря предложенному подходу удалось показать возможность образования порядка 15 продуктов трансформации и провести их идентификацию. Применение ВЭЖХ-ИСП-МС в данном случае дает существенное преимущество, основанное на отсутствии необходимости применения стандартных образцов на каждый из обнаруженных аналитов. Их концентрация может быть определена исходя из содержания брома в составе каждого из продукта.

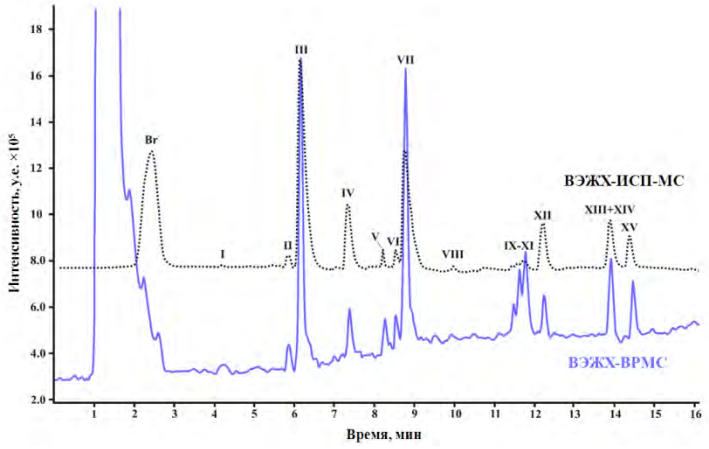


Рисунок. Хроматограммы по полному ионному току (TIC) модельного раствора умифеновира после окисления в режимах ВЭЖХ-ИСП-МС (черный) и ВЭЖХ-МСВР (синий)

Разработанный подход был апробирован на различных реальных образцах. Показана высокая способность к аккумуляции умифеновира донными отложениями и активным илом, что представляет потенциальную угрозу экологическому состоянию поверхностным водоемам и обитающим в них живым организмам.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 21-13-00377).

Идентификация метаболитов дапрудустата с использованием ВЭЖХ-МСВР

Темердашев А.З.[1], *Зорина М.О.*[1], *Подольский И.И.*[2], *Бурмыкин Д.А.*[2]
[1]*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет, г. Краснодар*
[2]*ООО «Брукер», г. Москва*
TemerdashevAZ@gmail.com

Дапрудустат относится к одному из новых классов допинг-агентов – факторов, ингибирующих гипоксию. К сожалению, как и большинство соединений, относящихся к этому классу, сведений о его кинетике выведения и метаболизма достаточно мало, однако его эффективность в сочетании с относительно невысокой токсичностью быстро привели к его распространению в качестве допинг-агента и привели к включению в перечень запрещенных ВАДА препаратов.

Для реализации методологии нецелевого скрининга было принято решение провести исследование с использованием двух подходов – широкополосного пропускания и информационно-зависимого сканирования с динамическим исключением ионов-продуктов. В результате были выявлены три основных метаболита, имеющих достаточно широкие окна обнаружения уже с первого дня после употребления препарата, что позволяет предположить их пригодность к применению в целях допинг-контроля.

В ходе проведения исследования оценивалась также возможность применения различных подходов подготовки проб – от простого разбавления образцов до применения различных систем ферментативного гидролиза.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 19-43-230004 р_а и госзадания Минобрнауки РФ (проект FZEN-2020-0022) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Органические примеси в фасованной питьевой воде

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю., Головей А.В.
Сургутский государственный университет, г. Сургут
yuri_tom@rambler.ru

В настоящее время все большую часть потребляемой питьевой воды составляет фасованная вода, упакованная в пластмассовую тару. Жесткий контроль качества воды производителем на этапе упаковки не гарантирует получения высококачественной питьевой воды потребителю. Вследствие нарушения условий транспортировки, хранения и реализации показатели качества могут снижаться. Наиболее значимое влияние способны оказывать материалы, из которых изготавливают тару для ее хранения и транспортировки. В работе исследован состав органических примесей в образце фасованной воды «Фруто Няня», упакованного в бутылку из полиэтилентерефталата (ПЭТ), а также водных и спиртовых вытяжек из материала новой бутылки, предназначенной для фасовки напитков в розничной торговле, и бывшей в употреблении бутылки из-под исследованного образца воды. У образца воды не был превышен гарантийный срок хранения. Спиртовые вытяжки моделируют возможное потенциальное загрязнение спиртосодержащих напитков, которые фасуют в бутылки из ПЭТ.

Предварительное фракционирование и концентрирование органических примесей в воде проведено последовательной экстракцией хлороформом при pH среды $\geq$ 9.0 и $\leq$ 2.0 с последующим анализом состава полученных экстрактов. Для исследования состава органических примесей как в экстрактах из в пробах воды и образцов материалов полимерной тары был выбран метод хромато-масс-спектрометрии – наиболее информативный современный метод анализа смесей органических веществ (ГХ/МС анализ). Количественные расчеты проведены методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали дейтероаценафтен C12D10.

В исследованных экстрактах идентифицированы и определены содержания более 40 представителей органических веществ – кислот, фенолов, спиртов, альдегидов, эфиров, углеводородов и других классов органических соединений. Превышения ПДК ни для одного из веществ, контроль содержания которых предусмотрен санитарными нормами, не зафиксировано. Но номенклатура обнаруженных веществ включает потенциально опасные вещества, являющиеся ксенобиотиками, способными оказать вредное влияние на здоровье потребителей. В их составе преобладают вещества, которые являются технологическими примесями пластических масс (эфиры фталевой, сукциновой и адипиновой кислот) и являются продуктами частичной окислительной деструкции полимеров (эфиры, спирты, кетоны, органические кислоты).

Следует отметить, что влияние процессов вымывания технологических примесей и продуктов частичного окислительного разложения материала тары будет увеличиваться при нарушении условий хранения, транспортировки и превышения сроков хранения фасованной воды, и требует более жесткого контроля за условиями транспортировки и хранения бутилированной воды.

“One-pot” – техники экстракции в среде субкритической воды для получения продуктов с высокой добавленной стоимости из растительных материалов РФ

Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И.
Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону
hizrieva@sfedu.ru

В докладе обсуждаются подходы к разработке «one-pot» - техники (техники «одного горшка») экстракции и синтетической модификации вторичных растительных метаболитов в среде субкритической воды (СБВ) для получения продуктов с высокой добавленной стоимости из растительных материалов РФ. Недавно продемонстрировано получение вторичных растительных метаболитов из растительных матриц в среде субкритической воды (СБВ).

СБВ — это вода, находящаяся в жидком состоянии в температурном диапазоне от 100 до 374°C и давлении до 218 атм, достаточном для поддержания жидкой фазы. С увеличением температуры константа диэлектрической проницаемости, поверхностное натяжение и вязкость уменьшаются, тогда как константа ионизации воды увеличивается и достигает в области температур 230°C - 270°C максимума (на 3 порядка выше, чем при 25°C). Вода при таких температурах ведет себя подобно органическому растворителю и при этом может выступать как кислотный или щелочной катализатор, с одной стороны, так и как растворитель - с другой. С технологической точки зрения, это означает, что, охладив до комнатной температуры субкритическую воду, в которой проводился процесс экстракции или синтетической модификации, получаем водную среду, которая имеет такую же способность растворять целевые вещества, какую эта вода имела до нагревания. Последнее, в целом ряде случаев, позволяет получить продукты экстракции и синтетической модификации в виде осадка той или иной степени чистоты при комнатной температуре. Это определяет использование субкритической воды в процессах экстракции и синтеза новых производных из вторичных растительных метаболитов и позволяет реализовать с использованием среды субкритической воды, в рамках концепции «зелёной химии», «one-pot» - техники (техники «одного горшка»).

«One-pot» техника относится к процессам, включающим ряд отдельных реакций, проводимых последовательно в одном реакционном сосуде для получения целевого продукта без выделения и очистки промежуточных продуктов после каждой стадии. Этот подход очень привлекателен, поскольку позволяет избежать длительного процесса разделения и очистки промежуточных химических соединений, экономит время и ресурсы.

Предлагаемые подходы продемонстрированы на примерах широко представленных на рынке растительных полифенолов, тритерпенов и алкалоидов, которые уже нашли множество применений в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности из-за широкого спектра их биологической активности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852–2020–0031) и гранта РФФИ № 19-33-90211-Аспиранты.

Совместное вольтамперометрическое определение глюкозы и молочной кислоты на электроде, модифицированном частицами золота и палладия

Челнокова И.А., Гафиатова И.А., Добрынина Ю.П., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань
Irina.Chelnokova@mail.ru

Глюкоза – незаменимый источник энергии для человека. В ходе гликолиза она превращается в лактат – соль молочной кислоты. Низкие уровни глюкозы в сочетании с высокими уровнями лактата указывают на наибольший риск развития острого повреждения почек и дисфункции печени, поэтому необходимо контролировать содержание этих соединений в биологических жидкостях. Для определения глюкозы и молочной кислоты используют различные физико-химические методы, в том числе вольтамперометрию с химически модифицированными электродами (**ХМЭ**).

В настоящей работе сопоставлена каталитическая активность золота, палладия и бинарной системы на их основе (**Au-Pd**), электроосажденных на поверхности стеклоуглеродного электрода (**СУ**), при окислении глюкозы и молочной кислоты с целью создания неферментативного сенсора.

Определено, что электролитические осадки золота и бинарной системы Au-Pd проявляют каталитическую активность по отношению к глюкозе и молочной кислоте. На вольтамперограммах их окисления на рассматриваемых ХМЭ на анодной ветви наблюдается максимум пика тока, высота которого зависит от концентрации органического соединения. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления рассматриваемых органических соединений на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Для каждого случая электроокисления глюкозы и молочной кислоты рассчитан каталитический эффект как отношение тока окисления органического соединения на модифицированном электроде к току окисления модификатора.

При сопоставлении каталитических и метрологических свойств ХМЭ установлено, что при окислении глюкозы и молочной кислоты наибольшей каталитической активностью и стабильностью отклика обладают электроды с электроосажденной бинарной системой Au-Pd.

Электрокаталитический отклик электрода с бинарной системой Au-Pd был использован для вольтамперометрического определения глюкозы и молочной кислоты. По сравнению с ХМЭ с частицами золота иммобилизация бинарной системы Au-Pd способствует повышению чувствительности на 1 порядок, а также стабильности каталитического отклика электрода, которая сохраняется в течение двух недель.

Показана возможность определения глюкозы и молочной кислоты при совместном присутствии. Разность потенциалов пиков их окисления на СУ с бинарной системой Au-Pd составляет более 500 мВ. Концентрация глюкозы и молочной кислоты в крови находятся примерно на одинаковом, на миллимолярном уровне. Установлено отсутствие перекрестной активности модификаторов в определяемом интервале концентраций для каждого из соединений.

Таким образом, ХМЭ на основе бинарной системы Au-Pd можно рекомендовать для вольтамперометрического определения глюкозы и молочной кислоты. Предлагаемый электрод имеет несомненные преимущества: низкая стоимость, простота методики приготовления и высокая стабильность отклика модифицированного электрода.

Анализ состава вторичных метаболитов в экстрактах цветов тысячелистника различной видовой принадлежности

Шабуня П.С.[1], *Фатыхова С.А.*[1], *Курченко В.П.*[2]
[1]*Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь*
iboh_lfhi@rambler.ru
[2]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь*
kurchenko@tut.by

Род тысячелистники (*Achillea*) включает более 100 видов, однако в традиционной медицине в качестве противовоспалительного и бактерицидного средства используют соцветия одного вида - тысячелистника обыкновенного (*A. millefolium)*. Известно, что состав вторичных метаболитов имеет межвидовые различия, поэтому сравнительное изучение состава экстрактов соцветий тысячелистников различных видов актуально для расширения потенциальных источников фармацевтического сырья.

В работе изучались метанольные экстракты соцветий 7 видов тысячелистника: Биберштейна (*A. biebersteinii*), мелкоцветный (*A. micrantha*), каратавский (*A. karatavica*), обыкновенный (*A. millefolium*), щетинистый (*A. setacea*), тавологовый *(A. filipendula)*, благородный *(A. nobilis).* Разделение проводили на колонке Zorbax Eclipse Plus C18 (2,1x100 мм; 3,5 мкм) при +35ºС на жидкостном хроматографе Agilent 1200. Подвижная фаза: А – 0,15 об.% водный раствор уксусной кислоты и В – 100% метанол; градиентный режим элюирования от 10% до 80% фазы В за 25 минут при скорости потока 0,5 мл/мин. Детекторы – диодно-матричный (λ=270 нм) и тандемный масс-спектрометр Agilent 6410. Источник ионизации – электроспрей; режим общего сканирования в диапазоне m/z 100-1500 Да при напряжении 135 В на фрагменторе при генерации положительных или отрицательных ионов; температура и скорость потока осушающего газа +300ºС и 7 л/мин; давление на распылителе 30 psi; напряжение на капилляре 4000 вольт.

Анализ УФ- и масс-спектров в пиках на хроматограммах экстрактов и сравнение их с литературными данными [1-4] позволил идентифицировать следующие вещества: фенольные кислоты (хлорогеновая, кофеилхинная и 2 изомера дикофеилхинной кислоты), производные апигенина (свободный апигенин и его арабинозил-гексозид, глюкуронид, гексозид), производные лютеолина (свободный лютеолин и его гексозид), производные кверцетогетина (три-, тетра- и пентаметиловые эфиры), сесквитерпен аустрицин и гексозид агликона с массой 300 (предположительно метил-лютеолин). Присутствие хлорогеновой кислоты, апигенина и лютеолина было подтверждено соответствующими стандартами. Наибольшим разнообразием вторичных метаболитов отличался экстракт тысячелистника каратавского, а наименьшим – таволговый (в нем полностью отсутствовали соединения лютеолина и апигенина). Во всех образцах найдены кофеилхинные кислоты. Эфиры кверцетогетина не обнаруживались только в экстрактах *A. biebersteinii* и *A. setacea*. Для *A. micrantha* и *A. millefolium* помимо эфиров кверцетогетина было характерно наличие триметиловых эфиров гидроксикемпферола. Аустрицин был во всех образцах кроме *A. millefolium* и *A. nobilis.* Гексозид агликона с массой 300, описанный для эндемичного вида Турции *A. sivasica* [1], был найден в экстрактах тысячелистника каратавского, щетинистого и благородного.

Библиографические ссылки

1. Haliloglu Y. et al. // Int. J. of Food Properties- 2017. – Vol.20. - P.693-706
2. Nikolova M. et al. // Biologica Nyssana - 2013. – Vol.4. - P.65-69
3. Glasl S. et al. // Z. Naturforsch. - 2002. – Vol.574. - P.976-982
4. Eissa T.F. et al. // Chiang Mai J. Sci. - 2018. – Vol. 45 (2). - P.897-904

Разделение рацемата пентанола-2 на хиральной неподвижной фазе на основе гомохиральных кристаллов $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, полученных в условии созревания Виедмы©

Шарафутдинова Ю.Ф., Ганиева А.Ш., Гуськов В.Ю.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
ms.shaihitdinova94@gmail.com

Проблема разделения рацемических веществ является актуальной в связи с возрастающим применением энантиочистых веществ в фармацевтической промышленности. Основным методом разделения является хроматография. Однако разделения зачастую сопровождаются недостаточно высокой энантиоселективностью. Поэтому представляет интерес создание хиральных фаз, основанных на новых принципах хирального распознавания. В качестве таких фаз могут выступать энантиоморфные кристаллы, в том числе ахиральных соединений. Они могут быть получены из растворов методом созревания Виедмы, а Соаи с соавторами обнаружили способность поверхности таких кристаллов выступать в роли энантиоселективных катализаторов. Поэтому представляется возможным использование энантиоморфных кристаллов для хирального разделения в хроматографии.

В работе для разделения рацемата пентанола-2 предложена новая хиральная неподвижная фаза на основе энантиоморфных кристаллов α-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$, полученных в условиях созревания Виедмы. Способность к хиральному разделению рацемата пентанола-2 исследовалась в условиях нф-ВЭЖХ. В качестве элюента была выбрана смесь н-гептана и хлороформа с объемной концентрацией последнего от 10 до 40 %.

Было обнаружено разделение рацемата на два пика. Из хроматограмм разделения рацемата пентанола-2 были определены времена удерживания и параметры разделения. Разделение наблюдалось в диапазоне концентраций 4-11.3 мг/мл. Достоверность полученных разделений подтверждалась поляриметрическим и ГХ/МС анализом фракций каждого пика. Показано, что параметры разделения не зависели от скорости элюирования. При варьировании скорости потока от 0.1 до 0.6 мл/мин критерий селективности менялся от 1.29 до 1.32. При увеличении объемной доли хлороформа элюирующая сила растворителя возрастала, а критерий разделения и коэффициент селективности снижались. Последний варьировался от 1.09 до 1.32. Максимальная эффективность разделения составляла 2000 тт/м.

Таким образом, на новой хиральной неподвижной фазе на основе энантиоморфных кристаллов α-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ были получены разделения рацемата пентанола-2 с высоким коэффициентом селективности. Механизм хирального разделения на энантиоморфных кристаллах принципиально отличается от такового на классических хиральных неподвижных фазах. Трансфер хиральности от поверхности энантиоморфного кристалла осуществляется не к отдельной молекуле, а к слою локализовано адсорбированного вещества, что приводит к различию в латеральных взаимодействиях молекул энантиомеров на поверхности. За счёт этого хиральное разделение может осуществляться только при высоких степенях заполнения поверхности. Получение разделений в области высоких концентраций позволит в дальнейшем применять данную хиральную неподвижную фазу для полупрепаративного разделения рацематов.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

Разработка условий модифицирования 3-аминопропилсиликагеля по реакции Уги для повышения селективности и эффективности новых сорбентов для гидрофильной хроматографии

Шемякина А.О., Чикурова Н.Ю., Ставрианиди А.Н., Чернобровкина А.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
a.o.shemyakina@yandex.ru

Перспективными неподвижными фазами для гидрофильной хроматографии (ГИХ) являются фазы, содержащие амидные группы, которые обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с аминогруппами, в тоже время обеспечивая высокую полярность функционального слоя. На текущий момент синтез новых селективных неподвижных фаз для ГИХ требует сложных многостадийных процедур ковалентного модифицирования, в то время как многокомпонентные реакции позволяют получать конечный продукт в одну стадию, при этом давая разнообразие возможностей в изменении структуры функционального слоя путем варьирования исходных соединений. На выход реакции и степень покрытия матрицы новым функциональным слоем существенное влияние может оказывать используемый растворитель и катализатор.

В данной работе для получения новых гидрофильных сорбентов использовали многокомпонентную реакцию Уги с участием 3-аминопропилсиликагеля, ацетона, уксусной кислоты и различных изоцианидов: этилизоцианацетата и 2-морфолиноэтилизоцианида. Для увеличения выхода реакции модифицирования варьировали растворитель, используя этанол и метанол, а также добавляли хлорид аммония в качестве катализатора.

В результате сравнения данных по разделению модельных смесей полярных соединений: азотистых оснований и нуклеозидов, сахаров, водорастворимых витаминов, аминокислот и органических кислот, а также данных теста Танака для гидрофильных фаз, было установлено, что использование этанола в качестве растворителя, а также добавления катализатора в синтезе сорбента по реакции Уги приводит к увеличению факторов удерживания полярных аналитов и к уменьшению анионообменной селективности, что свидетельствует об увеличении степени покрытия исходной матрицы 3-аминопропилсиликагеля получаемыми функциональными группами. Для всех изученных классов аналитов эффективность в случае новых сорбентов существенно возрастала по сравнению с матрицей. Так, при добавлении катализатора в синтезе сорбента с более гидрофильным 2-морфолиноэтилизоцианидом время разделения модельной смеси 5 нуклеозидов и 6 азотистых оснований: аденозина, гуанозина, цитидина, уридина, 2’-дезоксиуридина, аденина, гуанина, тимина, цитозина, урацила, ксантина, - увеличивалось на 5 минут, при этом также наблюдали увеличение эффективности до 40000 тт/м при элюировании составом: ацетонитрил / 20 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор, pH 4,7 90/10 об.%; скорость потока 1 мл/мин; спектрофотометрическое детектирование при 254 нм, размеры колонок 100×3 мм).

Возможность разделения смесей полярных соединений различных классов на одном сорбенте, а также подвижная фаза с большим содержанием ацетонитрила делают данный подход привлекательным для сочетания с масс-спектрометрическим детектированием. В работе выбраны условия разделения и определения сахаров и водорастворимых витаминов методом ВЭЖХ-МС. Показана применимость новых сорбентов и предложенных способов определения к анализу реальных объектов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

О некоторых возможностях использования газоразрядной визуализации для оценки терапевтической эффективности лекарственных препаратов

Шипко М.Н.[1], Сибирев А.Л.[1], Масленникова О.М.[2], Степович М.А.[3]
[1]*Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново*
michael-1946@mail.ru
[2]*Центральная государственная медицинская академия Управления делами Президента Российской Федерации, Москва*
o.m.maslennikova@gmail.com
[3]*Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга*
m.stepovich@rambler.ru

Для оценки воздействия лекарственных средств на состояние системы кровообращения и своевременной коррекции возможных побочных эффектов при лечении сердечно-сосудистой патологии необходимо иметь информацию о конформационных особенностях препаратов. Эти особенности и терапевтическая эффективность лекарственных препаратов, содержащих одинаковое действующее вещество, зависят от технологии производства, а также вспомогательных веществ, входящих в состав таблетки, и веществ её оболочки. Для изучения биомедицинских объектов и проверки фармакологической эффективности лекарственных средств на молекулярном уровне может быть использован метод газоразрядной визуализации (ГРВ) [1], основанный на использования метода каналирования киловольтных электронов через каплю исследуемой жидкости [2].

В настоящей работе рассмотрены некоторые возможности ГРВ в оценке эффективности препаратов при лечении сердечно-сосудистой патологии на примере препаратов бета-адреноблокатора бисопролола, выпускаемых различными фармакологическими компаниями [3]. Полученные различия в выявленных энергетических характеристиках препаратов открывают перспективы для оценки качества лекарственных препаратов и их фармакологической эффективности, индивидуализации терапии лекарственными средствами.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

Библиографические ссылки

1. Коротков К.Г., Орлов Д.В., Величко Е.Н. Применение метода газоразрядной визуализации для анализа различных жидкостей // Изв. вузов. Приборостроение. – 2011. – Т. 54, № 12. – С.40-46.
2. Шипко М.Н., Степович М. А., Сибирев А.Л, Мельникова О.С., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Ориентационные эффекты при каналировании киловольтных электронов в жидких средах // Изв. РАН. Сер. физ. – 2020. – Т. 84, № 7. – С. 994-997.
3. Масленникова О.М., Шипко М.Н., Сибирев А.А., Степович М.А., Никонорова В.Г. О диагностическом потенциале метода газоразрядной визуализации в оценке эффективности препаратов для лечения сердечно-сосудистой патологии // Кремлевская медицина. Клинический вестник. – янв. 2021. – № 4. – С. 91-96.

VI. ПРИБОРЫ, АВТОМАТИЗАЦИЯ, КОМПЬЮТЕРИЗАЦИЯ

Микрофлюидные концентраторы для определения ацетона в газовых средах

Аникина М.А.[1], *Никитченко Н.В.*[1], *Пименов А.А.*[1], *Платонов И.А.*[2], *Колесниченко И.Н.*[2]
[1]*Самарский государственный технический университет, г. Самара*
[2]*Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, г. Самара*
mariaanikina2502@mail.ru

Современные процедуры подготовки образцов, наиболее распространенной из которых является концентрирование, требуют использования растворителей либо основываются на трудоемких и многостадийных операциях, где каждый шаг вносит погрешность в результат и может привести к потере пробы.

Точность измерений и сохранение целостности пробы особенно важны в процессе идентификации летучих органических соединений (ЛОС) в выдыхаемом воздухе, являющихся биомаркерами, которые используются в качестве индикатора состояния всего организма человека и наличия патологий.

В число селективных биомаркеров входит ацетон, повышенное содержание которого сигнализирует об избыточном уровне глюкозы в крови, что позволяет использовать ацетон в качестве индикатора сахарного диабета.

Согласно клиническим исследованиям в выдыхаемом воздухе при наличии и отсутствии патологий содержание ацетона не превышает порога микроколичеств. В связи с этим, пробоподготовка должна включать в себя оптимальный метод концентрирования с использованием устройства, обеспечивающего сохранение целостности и чистоты пробы.

В связи с этим, цель работы – разработка микрофлюидных концентраторов для количественного определения ацетона, а также способов и методических приёмов повышения точности неинвазивной диагностики.

Разработка схем он-лайн концентрирования при электрофоретическом определении короткоцепочечных жирных кислот в сыворотке крови

Антипова К.С., Макеева Д.В., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт Химии, Санкт-Петербург
ksenija_97.10@bk.ru

Изменение содержания короткоцепочечных жирных кислот (КЦЖК) в сыворотке крови человека может свидетельствовать о наличии воспалительных заболеваний в кишечнике (ВЗК), что делает актуальным разработку экспрессного метода определения КЦЖК в биологических жидкостях. Существующие в литературе подходы в подавляющем большинстве включают проведение время затратной стадии дериватизации с последующим газохроматографическим анализом образующихся производных. Перспективным методом определения этих аналитов без дериватизации является капиллярный электрофорез (КЭ), обладающий высокой экспрессностью и эффективностью. При этом низкая концентрационная чувствительность КЭ не позволяет детектировать КЦЖК в сыворотке крови, что требует поиска соответствующих вариантов внутрикапиллярного концентрирования.

Данная работа посвящена разработке новых подходов к он-лайн концентрированию методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) при определении исследуемых аналитов в сыворотке крови. Предлагаемый алгоритм электрофоретического определения КЦЖК включает: оптимизацию пробоподготовки сыворотки крови; адаптацию разработанной электрофоретической методики определения КЦЖК (состав фонового электролита: бензойная кислота (10 мМ), диэтаноламин (9 мМ), ЦТАБ (0,5 мМ) и ЭДТА (0,1 мМ)) к анализу биологических жидкостей и реализацию варианта on-line концентрирования. Апробированы следующие варианты: стэкинг с усилением поля, электростэкинг, стэкинг с усилением поля с водной пробкой, pH-контролируемый стэкинг. Стэкинг с усилением поля и водной пробкой за счет создания зоны низкой проводимости перед зоной пробы обеспечил возможность сконцентрировать пропионат, бутират, валериановую и изовалериановую кислоты и снизить пределы их обнаружения в ~5-10 раз (~ 50 - 70 нг/мл; фактор концентрирования SEF_h ~ 31). Разработанная схема анализа применена при определении КЦЖК в пробах сывороток мышей с ВЗК.

В качестве референтного выбран ГХ-МС метод определения этих аналитов, включающий экстракцию КЦЖК в полярный органический растворитель (выявлены возможности хлористого метилена, систем хлористый метилен/метанол, этилацетат и метилтретбутиловый эфир) с последующим ГХ-МС анализом экстрактов. С использованием разработанных методик планируется проведение целевого профилирования КЦЖК в сыворотках крови больных с воспалительными заболеваниями кишечника.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370.

Выявление новых маркеров применения отравляющих веществ в моче крыс

Байгильдиев Т.М., Плющенко И.В., Вокуев М.Ф., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
timurbaychem@gmail.com

В настоящее время применение хроматомасс-спектрометрического профилирования в сочетании с алгоритмами машинного обучения все чаще используется химиками-аналитиками для выявления статистически значимых признаков, характеризующих различия нескольких экспериментальных групп. Для получения максимально информативного массива данных и улучшения достоверности идентификации необходимо применение масс-спектрометрии высокого разрешения. Наиболее часто такой подход применяется для поиска биомаркеров различных заболеваний, однако в литературе не описано применения такого подхода для поиска новых метаболитов отравляющих веществ.

Целью данного исследования являлось проведение ненаправленного метаболомного профилирования образцов мочи крыс, которым подкожно вводили зарин, для поиска потенциальных новых метаболитов нервно-паралитических отравляющих веществ. Хроматографическое разделение проводили в варианте обращенно-фазовой хроматографии на колонке с мелким зернением сорбента (1.8 мкм). Оптимизировали программу градиентного элюирования и условия масс-спектрометрического детектирования для получения наибольшего количества признаков. Автоматическую разметку и выравнивание пиков по временам удерживания и массам проводили на вэб-сервисе XCMS online. Алгоритмы машинного обучения и статистический анализ были реализованы в программной среде R. Для найденных биомаркеров проводили корреляция их содержания с содержанием метилфосфоновой и изопропилметилфсофоновой кислотой (известные биомаркеры применения зарина). Также проводили кластеризацию по времени воздействия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № №19-13-00057.

Методы разделения и концентрирования в проточном анализе

Булатов А.В., Москвин Л.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
bulatov_andrey@mail.ru

Химический анализ проб сложного состава, как правило, включает стадии выделения и концентрирования определяемых веществ с целью устранения мешающего матричного влияния и повышения чувствительности для достижения требуемых пределов обнаружения. Среди множества методов разделения и концентрирования наиболее эффективными и востребованными остаются методы, основанные на различиях в межфазном распределении разделяемых веществ (экстракционные, сорбционные, мембранные и хроматографические методы).

В последнее время в аналитической химии особое внимание уделяется миниатюризации и автоматизации процедур пробоподготовки, включающих выделение и концентрирование целевых аналитов. Проточные методы обеспечивают возможность уменьшения масштабов аналитических процедур на всех стадиях выполнения анализа и их полную/частичную автоматизацию, а также они могут сочетаться с различными инструментальными методами (комбинированные методы). В докладе будут представлены основные подходы к автоматизации методов разделения и концентрирования, основанных на различиях в межфазном распределении разделяемых веществ, реализуемых в проточных системах (проточно-инжекционный, последовательный инжекционный, циклический инжекционный анализ и др.). Кроме того, будет показаны возможности автоматизации процедур предконцентрирования для хроматографического, спектрального и электрохимического анализа проб сложного состава (пищевые продукты, биологические жидкости, биотопливо и др.).

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-13-00020).

Сенсор на основе углеродной вуали для определения мочевой кислоты в слюне

Бухаринова М.А., Стожко Н.Ю., Новаковская Е.А.
Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург
mbuharinova@mail.ru

Мочевая кислота (МК) является антиоксидантом и играет немаловажную роль в защите организма от окислительного стресса. Отклонения содержания МК от нормы могут свидетельствовать о наличии таких заболеваний как подагра, гиперурикемия, синдром Леша-Нихана. Повышенное содержание МК является риском развития диабета, болезней почек и сердца. В связи с этим определение МК необходимо для диагностики и терапии различных заболеваний, а разработка неинвазивных и безопасных для человеческого организма способов её определения в биологических жидкостях является актуальной аналитической задачей.

К числу привлекательных объектов биохимического анализа относится слюна, благодаря простоте и быстроте её отбора. Линейная корреляция между содержаниями МК в сыворотке и слюне позволяет использовать слюну в качестве диагностической жидкости [1]. Среди методов анализа слюны на содержание мочевой кислоты следует выделить электрохимические методы, как наиболее простые, чувствительные, селективные, с возможностью миниатюризации и использования в режимах in-situ и on-situ. Главным инструментом электрохимического анализа служит сенсор. Один из подходов повышения чувствительности и селективности электрохимических сенсоров состоит в использовании новых материалов. Весьма перспективным электродным материалом является углеродная вуаль (УВ). Она представляет собой трехмерную структуру с развитой активной поверхностью. УВ обладает рядом уникальных свойств, среди которых высокая электропроводность и механическая прочность, термоустойчивость и химическая стабильность.

На основе УВ методом горячего ламинирования был изготовлен рабочий электрод. Для активации поверхности электрода его выдерживали в течение 5 минут при высоком положительном потенциале в растворе серной кислоты. При этом увеличивается степень покрытия вуали функциональными кислородсодержащими группами, что было доказано с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что активная площадь поверхности электрода после электрохимической активации увеличилась в 1.5 раза. Проведены кинетические исследования процесса электроокисления МК на активированном электроде из УВ, в результате которых сделан вывод о диффузионно-контролируемом характере электродного процесса. Установлены аналитические характеристики сенсора. Величина предела обнаружения оказалась на несколько порядков ниже по сравнению с существующими сенсорами для определения МК в слюне. Линейный диапазон концентраций МК составил пять порядков. Относительное стандартное отклонение аналитического сигнала МК на одном электроде не превышает 5.9 %, а для разных электродов – 10.4 %. Успешно проведена апробация предлагаемого сенсора в образцах слюны. Правильность определения оценивали по методу «введено-найдено». Степень извлечения близка к 100 %, что подтверждает корректность определения МК с использованием сенсора на основе активированной УВ.

Библиографические ссылки

1. Vernerová A., Kujovská Krčmová L., Melichar B., Švec F. Non-invasive determination of uric acid in human saliva in the diagnosis of serious disorders. *Clin. Chem. Lab. Med.* V. 59(5), 2021, 797-812.

Идентификация компонентного состава противообледенительных реагентов методами хроматомасс-спектрометрии

Васильева И.А., Густылева Л.К., Каракашев Г.В., Савельева Е.И.
Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский
vasilyevaia@mail.ru

Попадание в объекты окружающей среды химических веществ, используемых в качестве противообледенительных реагентов на дорожных и аэродромных покрытиях, на протяжении многих десятилетий вызывает обеспокоенность общественности и экологических служб. Одним из отрицательных последствий применения антигололедных реагентов (АГР) и противообледенительных жидкостей (ПОЖ) является неприятный запах. Для выявления причин его появления крайне важно получение информации о составе ПОЖ и АГР с использованием высокочувствительных и информативных аналитических методов.

Методами газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС) и высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого разрешения ВЭЖХ-МС/ВР изучены составы четырех реагентов: ПОЖ «Max Flight AVIA», ПОЖ «Octaflo Lyod» - на основе этиленгликоля, АГР «ДЕФРОСТ Ф», АГР «ДЕФРОСТ СФ» - на основе формиатов калия и натрия, соответственно. Для исследования реагентов на содержание летучих компонентов проводили автоматическую твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ) веществ из паровой фазы над образцами, разбавленными водой в соответствии с инструкциями по применению. Компоненты концентрировали на микроволокно с комбинированным полимерным покрытием Dvb/Carboxene/PDMStableFlex. Определение термодесорбированных с микроволокна компонентов выполняли на газовом квадрупольном хроматомасс-спектрометре QP-2010 Plus фирмы SHIMADZU (Япония). Для идентификации среднелетучих компонентов реагенты экстрагировали хлористым метиленом. Газохроматографическое разделение компонентов паровой фазы и экстрактов проводили на капиллярной колонке HP-5ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм. Для идентификации компонентов использовали библиотеку масс-спектров NIST2014.

В результате проведенных исследований в пробах были идентифицированы вещества, обладающие специфическим запахом: низшие спирты и кислоты, альдегиды, ацето- и бутирофеноны, бензальдегид, *N,N*-диметиланилин, терпены. В образце «ДЕФРОСТ СФ» в значимых количествах были обнаружены масляная кислота и пиридин. Анализ органических экстрактов позволил дополнительно выявить ряд веществ, применяющихся в составах в качестве ингибиторов коррозии, эмульгаторов и пленкообразователей - бензотриазолы, N,N-диметилоктадеканамид, альгинат пропиленгликоля и др. Дополнительно проводили исследование органических экстрактов после дериватизации бис(триметилсилил)трифторацетамидом, в результате которого в реагентах на основе этиленгликоля был идентифицирован бисфенол А, применяющийся в качестве антипирена.

Согласно литературным источникам, токсичность противообледенительных реагентов связывают с присутствием бензотриазолов. Содержание бензотриазолов оценивали количественно методом ВЭЖХ-МС/ВР.

Оценка эффективности различных методов машинного обучения для диагностики рака легких с использованием профилей летучих органических соединений из выдыхаемого воздуха

Гашимова Э.М.[1], *Темердашев А.З.*[1], *Порханов В.А.*[2], *Поляков И.С.*[2], *Перунов Д.В.*[2], *Осипова А.К.*[1]
[1]*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар*
[2]*Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С. В. Очаповского, г. Краснодар*
elina.gashimova@yandex.ru

Одной из наиболее интенсивно развивающихся направлений современной медицины является создание новых, экспрессных, неинвазивных и точных способов диагностики различных заболеваний с применением таких объектов исследования, как выдыхаемый воздух. Наибольший интерес представляет идентификация биомаркеров труднодиагностируемых на ранних стадиях заболеваний, таких как рак легких.

Для анализа профилей летучих органических соединений (ЛОС) в выдыхаемом воздухе здоровых субъектов и пациентов с раком с целью выявления биомаркеров, специфичных для рака легких, уже было применено множество подходов и предложен широкий перечень потенциальных веществ-маркеров, однако результаты, полученные различными исследовательскими группами, далеко не всегда коррелируют между собой. Помимо отсутствия единообразия относительно применяемых аналитических методов, условий отбора и концентрирования проб, можно наблюдать применение различных подходов к статистической обработке данных, что обусловливает необходимость изучения эффективности различных методов статистической обработки данных и поиск наиболее.

В настоящем исследовании применяли ГХ-МС с предварительным концентрированием летучих органических соединений в сорбционных трубках с сорбентом Tenax для анализа проб выдыхаемого воздуха 112 пациентов с раком легких и 120 здоровых людей. Массив данных был разделен на обучающую и тестовую выборки (70% и 30% соответственно). На основе полученных данных построены диагностические модели с применением следующих методов машинного обучения: метод опорных векторов, нейронные сети, случайный лес и логистическая регрессия, где в качестве переменных использовали соотношения площадей пиков. Сопоставлена производительность различных алгоритмов машинного обучения.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № FZEN-2020-0022 Минобрнауки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90033, с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

QSRR-подход для моделирования удерживания липидов разных классов

Голубева А.А.[1,2], Стекольщикова Е.А.[2], Ставрианиди А.Н.[1,3]
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Россия, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3
[2]Сколковский институт наук и технологий, центр Нейробиологии и Нейрореабилитации, 121205 Россия, Москва, ул. Нобеля, д. 3
[3]Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4
anna.golubeva@chemistry.msu.ru

Липидомика – новое и интенсивно развивающееся направление науки, осуществляющее всеобъемлющий анализ липидных метаболитов биологических систем. На сегодняшний день идентификацию липидов осуществляют на основании тандемного масс-спектрометрического анализа. Количество возможных изомерных форм, а также возможное перекрывание изобарных пиков затрудняют проведение аннотации. Использование информации о времени удерживания, полученной из хроматографического разделения, повышает точность и достоверность идентификации. В настоящее время для предсказания времен удерживания в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) используют различные эмпирические модели, например, модели зависимости структура-удерживание (QSRR). Такие модели могут быть построены либо на основе экспериментально определенных молекулярных дескрипторов, либо – теоретически рассчитанных. Подобная вычислительная модель способна прогнозировать времена удерживания для любой молекулярной структуры и сужать список возможных кандидатов при аннотации.

Данная работа посвящена построению эмпирической и полуэмпирической моделей для предсказывания времени удерживания липидов с использованием теоретически рассчитанных дескрипторов. Для всех установленных в ходе ВЭЖХ-МС/МС анализа брутто-формул липидных молекул собрана библиотека кодов SMILES, включающая в себя все возможные изомеры для каждого представителя. Структуры липидов были взяты из баз данных LipidMaps (http://www.lipidmaps.org/) и Swiss Lipids (http://swisslipids.org/). Файл SMILES был преобразован в файл MOL с помощью ChemAxon Molconvert (ChemAxon, Венгрия). Для расчета молекулярных дескрипторов использовали программное обеспечение PaDEL Descriptor (Национальный Университет Сингапура, Сингапур), рассчитаны все 1444 предлагаемых 1 и 2D дескриптора.

Для двух участков градиентного профиля разделения липидов построены эмпирические модели удерживания, включающие 7 и 6 переменных (дескрипторов), соответственно. Ошибка предсказания времени удерживания оказалась на уровне 1,0 мин. Предложенная трехпараметрическая модель $lgRT = f(MLogP, nBondsD, AATSC6e)$, учитывающая длину ацильной цепи (дескриптор *MLogP*), количество двойных связей (*nBondsD*) и влияния головной группы липида на его удерживание (*AATSC6e*), является наиболее универсальной и удовлетворительно работает для всех рассмотренных липидных классов. Средняя абсолютная ошибка составила 0,128 мин, что соизмеримо с разницей во временах удерживания отдельных изомеров липидов.

Экстракционно-люминесцентное определение сульфаниламидов без разделения фаз с помощью калибратора мониторов i1Pro2

Горбунова М.В.[1], *Васильева А.А.*[1], *Спицына К.С.*[1], *Апяри В.В.*[1], *Дмитриенко С.Г.*[1], *Золотов Ю.А.*[1,2]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва*
masha13_1992@mail.ru

Развитие микроэлектроники способствует улучшению характеристик существующих цветорегистрирующих устройств и созданию новых приборов, простота использования и невысокая стоимость которых делает их широко доступными. Такие приборы можно использовать для целей химического анализа в качестве альтернативы простому спектроскопическому оборудованию (спектрофотометрам, спектрометрам диффузного отражения), они выгодно отличаются невысокой стоимостью и в ряде случаев компактностью. Интересна, в частности, и на данный момент еще детально не исследована возможность использования калибраторов мониторов в качестве портативных устройств для определения люминесцирующих веществ. Между тем такая возможность существует, поскольку спектр испускания источников излучения, которыми оснащены многие калибраторы мониторов, часто захватывает ближнюю УФ область (380 нм), что достаточно для возбуждения люминесценции некоторых веществ. Таким образом, калибраторы мониторов потенциально могут быть использованы в качестве дешевой и компактной альтернативы традиционным флуориметрам.

Цель данной работы состояла в изучении возможности применения калибратора мониторов i1Pro2 для люминесцентного определения сульфаниламидов после их взаимодействия с флуорескамином и экстракционного концентрирования люминофора без отделения органической фазы.

Известно, что при взаимодействии флуорескамина с первичными аминами (в т.ч. с сульфаниламидами) образуются интенсивно люминесцирующие соединения (максимум возбуждения люминесценции – 395 нм, максимум люминесценции – 495 нм). Установлено, что при проведении взаимодействия в кювете с чёрными поглощающими стенками возможна прямая регистрация люминесценции с помощью калибратора мониторов: первичное излучение возбуждает молекулы образовавшегося люминофора, а на детектор калибратора попадает вторичное излучение. Таким образом, результаты измерения коррелируют со спектром люминесценции вещества.

Экстракция ионных ассоциатов продукта люминесцентной реакции с додецилсульфатом натрия в несмешивающийся с водой растворитель позволяет провести концентрирование люминофора. Если органический растворитель имеет меньшую плотность, чем вода, то возможно определение сульфаниламидов в экстракте без предварительного разделения фаз, что недостижимо в случае традиционного флуориметра (в качестве кюветы используется узкая пробирка, V = 15 мл). Это существенно упрощает анализ и повышает его экспрессность.

Показано, что при использовании в качестве растворителя амилацетата степень извлечения сульфаниламида составляет 80%, сульфаметазина – 90%, предел обнаружения снижается с 1,2 до 0,7 мкМ в случае сульфаниламида и с 1,5 до 0,6 мкМ в случае сульфаметазина.

Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7.

Концентрирование и хемометрическая идентификация ионов Cu(II), Pb(II) и Co(II) в водно-мицеллярных средах Тритона X-114

Данчук А.И., Махова Т.М., Серина А.Е., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I
alexandra-danchuk@yandex.ru

Тяжелые металлы (ТМ) в настоящее время являются одними из приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды и представляют потенциальную опасность для здоровья человека, вследствие их высокой токсичности при относительно низких концентрациях и способности накапливаться в организме человека, животных и растительности.

Наряду с концентрированием ионов ТМ твердофазными сорбентами в последние годы возрос также интерес к жидкостно-жидкостным мицеллярно-экстракционным способам их концентрирования, например, по методологии экстракции в «точке помутнения» («cloud point extraction», *CP*-экстракция) с последующим количественным определением методами спектрофотометрии, хроматографии и др. Такая методология позволяет избежать применения токсичных классических растворителей, альтернативой которым являются малотоксичные, нелетучие и негорючие поверхностно-активные вещества (ПАВ), что отвечает требованиям зелёной химии.

Актуальность *CP*-концентрирования также обусловлена достижением высоких коэффициентов абсолютного концентрирования аналитов, в том числе и ТМ, при малых объёмах проб (ПАВ-насыщенной мицеллярной фазы: 0,2 – 0,5 мл), высокими коэффициентами распределения ионов ТМ в виде их комплексов с органическими лигандами, непосредственным определением ТМ в мицеллярных экстрактах ПАВ, простотой и экономичностью этого способа.

В настоящей работе приведены результаты исследования экстракции ионов ТМ (меди, свинца и кобальта) мицеллярно-насыщенными фазами Тритона X-114 (c = 0,2%) в виде их комплексов с *1*-(*2*-пиридилазо)-*2*-нафтолом (ПН, $c = 2 \cdot 10^{-4}$ М) и последующей их хемометрической идентификацией методом главных компонент (МГК, англ. – principal component analysis, PCA). Для этого предварительно спектрофотометрически оценивали оптимальное соотношение c(ПН) : $c(Me^{2+})$, которое, на примере ионов Pb^{2+} (при 580 нм и *pH* 9,0) составило 25 : 1. Для ускорения образования фаз (мицеллярно-насыщенной и обедненной ПАВ) применяли водные растворы NaCl (высаливающий агент) с концентрациями от 0,5 до 2 масс. % в ацетатно-аммиачной среде.

Для последующей хемометрической идентификации ионов ТМ мицеллярные фазы неионного ПАВ, содержащие ТМ в интервале концентраций от 2 до 10 мкМ в виде их ПН-комплексов, отбирали, фотографировали и обрабатывали цифровые изображения в графическом редакторе Adobe Photoshop CS6. По значениям координат цветовых параметров (*R,G,B,C,M,Y,K*) этих изображений и программы Excel с надстройками для метода главных компонент, проводили дальнейшую обработку данных. В методе PCA, особое внимание уделяется графикам счетов, на которых каждый образец изображается в координатах (ti, tj), чаще всего – (t1, t2), обозначаемых PC#1 и PC#2. Близость двух точек означает их схожесть, т.е. положительную корреляцию. Реализация метода PCA применительно к исследованной системе: ион ТМ – ПН – Тритон X-114 – NaCl показала возможность эффективного разделения трех ионов ТМ (меди, свинца и кобальта) с последующим их цветометрическим количественным тест-определением. Показана перспектива применения в анализе сочетания методов *CP*-концентрирования и PCA для других ионов ТМ.

Мини-сосуды для микроволновой минерализации биологических образцов малой массы в общей газовой атмосфере – повышение производительности анализа и метрологических характеристик при определении макро- и микроэлементов методами МС/АЭС-ИСП

Догадкин Д.Н., Колотов В.П., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громяк И.Н.
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва
dogadkin@geokhi.ru

Определение содержания макро- и микроэлементов в биологических образцах малой массы (10-30 мг) в частности, полученных пункцией органов, имеет огромное значение для развития металлопротеомики и диагностики состояния биосистемы живых организмов и растений. В настоящее время для элементного анализа такого рода образцов успешно применяются методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП). Перевод проб в раствор осуществляют их кислотной минерализацией в микроволновой системе. Однако стандартный объем автоклавов (50-120 $см^3$) едва ли подходит для анализа биологических образцов малой массы (10-50 мг) с содержанием микроэлементов менее 10^{-4}% вследствие необходимости значительного разбавления получаемых растворов и, соответственно, ухудшения метрологических характеристик определения элементов. К тому же, имеет место и неоправданно высокий расход особо чистых кислот. Поэтому в таких случаях целесообразно использовать сосуды меньшего объёма. Имеется ряд конструктивных решений, позволяющих уменьшить реакционный объем. Например, сосуды малого реакционного объема 3-20 $см^3$, размещаемые как на соответствующем роторе, так и внутри стандартного автоклава. Использование ротора для сосудов малого объема требует специального оборудования, которое не всегда доступно. Альтернативный вариант предполагает размещение реакционных сосудов внутри стандартных автоклавов. Ограничения такой компоновки – невозможность контролировать внутреннее давление в герметичных мини-сосудах.

Разработанная в нашей лаборатории конструкция позволяет одновременно разместить в нижней части стандартного автоклава три мини-сосуда (с внутренним объемом 3 мл) на одном уровне. Крышки сосудов имеют отверстия, в которые вмонтированы трубки (длиной несколько см), обеспечивающие разложение проб в общей газовой атмосфере мини-сосудов и основного автоклава. Пробу, размещенную в мини-сосудах, минерализуют небольшим количеством особо чистой кислоты, в то время как во вмещающий автоклав добавляют определенный объем кислоты химической чистоты, обеспечивающий выравнивание давления в общем объеме. Предложенная система кислотной минерализации апробирована на ряде стандартных образцов растительного содержания, а также образцов биопсий жировых тканей человека (молочной железы). Показана эффективность использования разработанных мини-сосудов для количественного определения элементов от лития до урана в широком интервале концентраций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-00953.

Хроматомасс-спектрометрическое профилирование пивоваренных сортов *Humulus lupulus* для решения задач географической и генетической классификации

Ихалайнен Ю.А., Плющенко И.В., Родин И.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Россия, Москва, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3
ikh.ya@yandex.ru

Омиксный подход, применимо к анализу объектов царства растений, находит самое разное применение: от решения задач ботанической классификации, до поиска потенциальных биологически активных соединений. Наша работа направленна на классификацию пивоваренных сортов *Humulus lupulus* на основании данных хроматомасс-спектрометрического профилирования образцов этого растения методом ВЭЖХ-МС высокого разрешения, в том числе, с целью выявления соединений маркеров, характеризующих ту или иную группу.

В исследовании учувствовало 18 сортов хмеля, каждая в трёх биологических проворностях. В силу специфики ненаправленного эксперимента, была проведена рандомизация экспериментального сиквенса, а так же использовались образцы контроля качества. Хроматографический анализ проводился с использованием хроматомасс-спектрометра Shimadzu LCMS-IT-TOF, оснащенного источником электрораспылительной ионизации и колонки для обращено-фазовой хроматографии Thermo Acclaim RSLC 120 C18. Разметка пиков и выравнивание полученных хроматограмм проводилось с использованием пакетов IPO и XCMS для языка R. Полученные таблицы пиков прошли процедуру предобработки, включающую такие этапы как: заполнение пропущенных значений, коррекция сигнала, фильтрация и нормализация. Для выявления соединений-маркеров был проведён ряд статистических тестов, предикторы выбирались исходя из пересечения следующих критериев: p значение < 0.05 (t-тест и его непараметрические аналоги), кратность изменения (fold change) > 1, VIP значение из модели ЧНК > 1. Для выбранных соединений были получены спектры фрагментации на разных энергиях, на основании которых была проведена предварительная идентификация компонентов с использованием инструментов для *in-silico* генерации MS^2 спектров (Metfrag и CFM-ID).

Способ рентгеноспектральной сепарации при покусковой подаче сепарируемого материала

Калинин Б.Д.
ООО «Прецизионные технологии», Санкт-Петербург
kalinin_boris@mail.ru

С увеличением эффективного атомного номера материала (Zэфф) интенсивность рассеянного излучения, пропорциональная отношению массового коэффициента рассеяния к массовому коэффициенту ослабления, уменьшается, что часто используется в сепарации (разделении) и обогащении (концентрировании) руд.

Способ рентгеноспектральной сепарации, основанный на сравнении интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения от сепарируемого образца и расположенного за ним экрана, при этом сравнивают отношения интенсивностей двух участков рентгеновского спектра рассеянного излучения от сепарируемого материала и расположенного за ним экрана с эффективным атомным номером, промежуточным между эффективными атомными номерами отбираемого и пропускаемого сепарируемого материала [1].

Сепаратор включает питатель (систему покусковой подачи сепарируемого материала), рентгеновскую трубку, детектор, расположенный с облучаемой стороны образца, перед которым помещен фильтр, поглощающий низкоэнергетический диапазон рентгеновского спектра, коллиматор, экран, систему регистрации и обработки информации и исполнительный механизм отсечки полезного минерала.

При отсутствии поступающего анализируемого материала интенсивность рассеянного излучения от экрана будет постоянной. При покусковой подаче материала интенсивность рассеянного излучения будет уменьшаться при попадании в зону облучения породы в высоким Zэфф (кимберлитовая глина); при попадании в зону облучения полезного ископаемого с низким Zэфф (алмаз) регистрируемая интенсивность рассеянного излучения будет увеличиваться. Увеличение интенсивности служит сигналом для отсекателя. При обогащении железной руды интенсивность рассеянного излучения увеличивается при поступлении в зону облучения бедной руды и уменьшается при поступлении в зону облучения богатой железом руды; уменьшение интенсивности служит сигналом для отсекателя. Пример выбора экрана в конструкции сепаратора при извлечении из породы алмазов и обогащении железной руды приведен в таблице.

Отбираемый компонент	Экран	Остаток	Полезный сигнал
Алмаз, $Z_{эфф} = 6$	Фторопласт-4, $Z_{эфф} = 7.11$	Порода $Z_{эфф} = 12$	Увеличение интенсивности
Железная руда, CFe = 62.5%	Титан, $Z_{эфф} = 22$	Железная руда, CFe < 62.5% (Порода $Z_{эфф} = 12$)	Уменьшение интенсивности

В конструкцию сепаратора введены элементы, исключающие зависимость интенсивности рассеянного излучения от формы поступающего материала, от низкоэнергетического флуоресцентного излучения породы и предложен алгоритм регистрации и обработки информации для минимизации статистической погрешности.

Библиогафические ссылки

1. Родинков О.В., Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Способ рентгеноспектральной сепарации при покусковой подаче сепарируемого материала и устройство для его реализации // RU (11) 2 536 084(13) C1 (51) МПК *G01N 23/22* (2006.01). Опубликовано: 20.12.2014. Бюл. № 35.

Модификаторы на основе имидазолиевого катиона при он-лайн концентрировании методом капиллярного электрофореза

Кравченко А.В.[1], *Колобова Е.А.*[1,2], *Карцова Л.А.*[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*
[2]*ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург*
kravchenko161216@gmail.com

Применение различных подходов к внутрикапиллярному концентрированию позволяет существенно расширить возможности электрофоретического метода, преодолев одно из главных его ограничений – низкую концентрационную чувствительность. Наиболее простыми в исполнении являются стэкинг (концентрирование на границе раствор пробы - фоновый электролит из-за различной их проводимости) и электростэкинг (электрокинетический ввод заряженных аналитов). При этом наиболее востребованным является свипинг (*sweeping*), при котором в состав фонового электролита вводятся мицеллообразующие агенты в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Концентрирование основано на образовании ассоциатов *аналит-мицелла*. Традиционно в качестве мицеллообразующего агента используются додецилсульфат натрия (ДДСН) и цетилтриметиламмоний бромид. В последние годы отмечен интерес к имидазолиевым ионным жидкостям как полифункциональным модификаторам. Показано, что совместное использование *N*-алкилимидазолиевых ковалентных покрытий стенок кварцевого капилляра и гибридного варианта он-лайн концентрирования (свипинг с электростэкингом; в роли мицеллообразующего агента ДДСН), обеспечивает заметное снижение пределов обнаружения (ПО) биогенных аминов до 0.6-2.0 нг/мл.

Введение в фоновый электролит имидазолиевой ионной жидкости, где в качестве одного из заместителей при атоме азота выступает β-циклодекстрин, позволяет с высокой селективностью разделить важнейшие кортикостероидные гормоны благодаря образованию комплексов включения типа *«гость-хозяин».* Образование положительно заряженных ассоциатов *«ионная жидость-аналит»* легло и в основу предложенного нами нового подхода к концентрированию нейтральных аналитов: положительно заряженные ассоциаты обеспечивают ввод и концентрирование аналитов с факторами концентрирования 16 - 25 в режиме электростэкинга. ПО стероидов снижены до 35-50 нг/мл, что позволило провести их электрофоретическое определение в плазме крови человека, предварительно сконцентрировав эти аналиты в 5 раз в ходе жидкостно-жидкостной экстракции (внутренний стандарт – преднизолон).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370 с использованием оборудования Ресурсного Центра «Методы анализа состава вещества» Научного Парка СПбГУ.

Применение электрофлотационной деэмульсификации в микроэкстракционном концентрировании полициклических ароматических углеводородов из воды

Крылов В.А., Мосягин П.В., Сапожникова Е.В., Селивёрстов М.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
k658995@mail.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются часто встречающимися высокотоксичными загрязнениями. Предельно допустимые концентрации этих токсикантов в воде составляют $m \cdot 10^{-2}$-$n \cdot 10^{-6}$ мг/л. Для надежного определения столь низких концентраций необходимо использовать методы эффективного концентрирования примесей. Для решения этой задачи используют твердофазную и жидкофазную микроэкстракцию. Применение твердофазной микроэкстракции при концентрировании ограничено сложностью десорбции лабильных, высококипящих и полярных аналитов. По этой причине для концентрирования предпочтительнее использовать жидкофазную микроэкстракцию. Наиболее эффективное концентрирование достигается микроэкстракцией с диспергированием экстрагента. Существенной проблемой данного метода является деэмульсификация экстракта, реализуемая обычно с помощью центрифугирования. Это затрудняет автоматизацию процесса микроэкстракции, вызывает риск разрушения стеклянных емкостей для микроэкстракции, увеличивает время пробоподготовки. Для решения данной проблемы предложено проводить электрофлотационную деэмульсификацию экстрагента (ЭФДЭ). В этом случае микрокапли экстракта сорбируются пузырьками газов, образующихся при электролизе воды, достигают водной поверхности и выделяются в отдельную фазу.

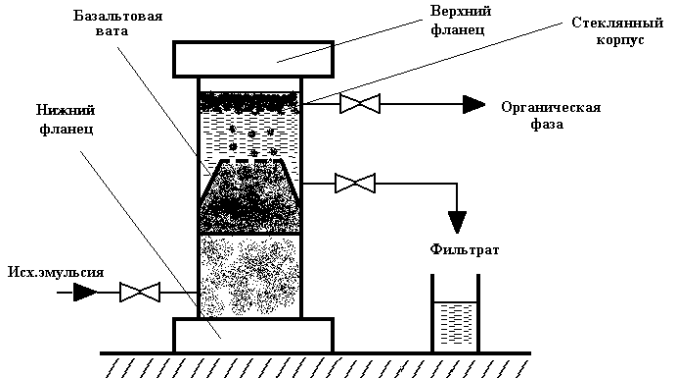
Разработана установка для электрофлотационной деэмульсификации и последующего капиллярного сбора экстракта. Электролиз проводился на платиновых электродах, впаянных в стеклянный экстрактор. Время разрушения эмульсии не превышало 10 минут. Собранный экстракт анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Изучено микроэкстракционное концентрирование ПАУ из воды. Установлено, что использование напряжения 4 В не приводит к разрушению аналитов при проведении электролиза. Показано отсутствие статистически значимого различия между коэффициентами концентрирования и степенями извлечения, достигнутыми при микроэкстракции с ЭФДЭ и центрифугированием для относительно летучих ПАУ: нафталина и 1-метилнафталина. Для высококипящих ПАУ происходит увеличение коэффициента концентрирования. Это объясняется дополнительным концентрированием высококипящих ПАУ за счет испарения экстрагента (толуола) выделяющимися газами. Достигнуты коэффициенты концентрирования примесей 970-2710. Степень извлечения аналитов составила 34-95 %, а пределы обнаружения – 10^{-4}-10^{-5} мг/л. Полученные результаты находятся на уровне ведущих мировых показателей. Разработанные методики апробированы при анализе вод различного происхождения.

Разделение эмульсий типа «масло в воде» с помощью базальтовой ваты

Кулемин В.В., Кулюхин С.А.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, корп. 4, 119071 Москва, Россия
kulem-ipc@yandex.ru

В настоящее время большое внимание уделяется защите окружающей среды. Один из важных подходов в этом направлении связан с разработкой фильтрационного оборудования для очистки технологических растворов с их последующим использованием в технологических схемах. Наиболее часто технологические воды загрязнены нефтепродуктами. При этом могут образовываться стойкие эмульсии типа «масло в воде», которые не расслаиваются при отстаивании в течение значительного времени. В данной работе исследовано применение базальтовой ваты для очистки водных растворов от нефтяного масла.

В работе использовалась базальтовая вата с содержанием более 98% волокон с толщиной (2.0 ± 1.5) мкм. На рисунке представлена экспериментальная установка.



.

№№	Время контакта базальтовой ваты и водного раствора, мин	Исходная концентрация ОММ, г/дм^3	Концентрация масла в фильтрате, мг/дм^3
1	0.49	7.0	11.2
2	0.91	7.0	12.4
3	1.76	7.0	8.6

Из таблицы видно, что базальтовая вата позволяет эффективно отделить нефтяное масло от водной среды.

Применение ТСХ/МАЛДИ для анализа смесей дипептидов

Куликова Л.Н.[1], *Борисова А.Р.*[1], *Эспарза С.А.*[1], *Половков Н.Ю.*[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, 117198, Москва, Россия*
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 29, 119991, Москва, Россия*
borisov@ips.ac.ru

Метаболомика – одно из наиболее быстро развивающихся направлений структурной билоги. Большую роль в метаболоме играют олигопептиды, формирующие пептидом организма. Работы последних лет показали, что состав пептидома может играть важную диагностическую роль при выявлении заболеваний различной природы. В некоторых случаях особый акцент делается на наиболее простых низкомолекулярных соединениях этого класса – дипептидах, которые могут являться, например, маркерами рака [1]. Фактически единственным высокочувствительным и экспрессным методом изучения состава пептидома является масс-спектрометрия в сочетании с различными методами ионизации и разделения смесей аналитов. Одним из вариантов такового подхода является сочетание тонкослойной хроматографии (ТСХ) и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Важным препятствием на пути широкого применения этого метода является низкая эффективность ионизации многих типов аналитов, усугубляемая в случае малых пептидов попаданием сигналов аналитов в зашумленную низкомолекулярную область. Решением этой проблемы является использование дериватизации. Поэтому мы опробовали ранее описанный нами подход, заключающийся в обработке зон элюирования аналитов раствором соли трис-(2,6-диметоксифенил)метилия с образованием производных со связанным зарядом, для анализа смесей дипептидов.

В качестве модельных объектов использовали смеси дипептидов различного строения. Растворы смесей наносили на пластины ТСХ (Macherey-Nagel ALUGRAM Xtra Sil G silica 60), элюировали смесью метанол/этилацетат 1:3. Зоны элюирования визуализировали в УФ-кабинете, обрабатывали раствором дериватизирующего агента трис(2,6-диметоксифенил)метилия и наносили композитную матрицу на основе 2,5-дигидроксибензойной кислоты. Затем пластины помещали в масс-спектрометр Bruker autoflex speed, оснащенный твердотельным лазером с λ=355 нм, и регистрировали масс-спектры МАЛДИ с использованием программного обеспечения Bruker TLC вдоль всего трека элюирования с шагом 0.5 мм.

Анализ полученных данных показал, что проведение дериватизации позволяет регистрировать масс-спектры, содержащие практически только пики продуктов дериватизации. Сравнение результатов, полученных для исходных соединений и продуктов химической модификации однозначно указывает на резкое увеличение выходов ионов. Еще одним преимуществом предлагаемого подхода стало формирование в условиях активации соударением характеристичного набора ионов, позволяющего устанавливать аминокислотную последовательность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-70134 Стабильность.

Библиографические ссылки

1. Wu M., Xu Y., Fitch W.L., Zheng M., Merritt R.E., Shrager J.B., Zhang W., Dill D.L., Peltz G., Hoang C.D. // *Rapid Commun. Mass Spectrom*. 2013. Vol. 27, N 18. P. 2091–2098.

Газовый сенсор — система разделения без концентрирования, концентрирования без разделения

Кучменко Т.А., Крылов В.В.
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж
Tak1907@mail.ru

На сегодняшний день одним из приоритетных направлений в развитии нашей и других стран мира является расширение возможностей и повышение доступности средств медицинской диагностики. Наиболее желанными решениями, направленными на решение стратегических задач здоровьясбережения населения всех стран мира, являются работы по разработке методов, методик, систем, ПО для них, которые наряду с тест-системами позволят не инвазивно, в режиме реального времени, с минимальными затратами, просто и доступно проинформировать человека (рядового пользователя) о состоянии здоровья по как можно большему числу показателей.

Массив нескольких разно селективных сенсоров позволяет решать задачи сравнения совокупности данных для смесей. Обучение массива сенсора по тест-веществам позволяет решать более сложные задачи распознавания их в смесях без разделения, что значительно повышает информативность систем «электронный нос» и повышает статус метода в ряду классических инструментальных методов при сохранении уникальных свойств реакции на совокупность соединений. Накоплен материал по применению метода пьезокварцевого микровзвешивания для фактически прямого детектирования летучих органических соединений различных классов массивами от 1 до 8 разно селективных пьезосенсоров в самых разных объектах, Главный инструмент детектирования – электронный нос на основе 8 пьезосенсоров с наноструктурированными покрытиями разной природы

Статистическая надежность измерений определяется состоянием и свойствами каждого из 8-ми имеющихся сенсоров «электронного носа» марки «МАГ-8» (Россия), на котором проводились системные исследования. Сбой или дрейф базовой линии хотя бы одного из них приводит к увеличению доли ложных результатов.

Цель работы: минимизировать достаточное число сенсоров в массиве «электронного носа» с сохранением диагностической информации о биопробе для пациентов гинекологического профиля.

Рассмотрим принципиальную возможность применения единичного сенсора для решения аналитической задачи по многокомпонентному детектированию газовых смесей. Аналитические характеристики сенсора определяются многими параметрами, но основной из них – сорбционные свойства модификатора поверхности электродов ПРК. Особенности взаимодействия с разными по природе парами из фронта смеси будем рассматривать только при статических условиях, когда вещества из пробы диффундируют к сенсору/рам, взаимодействуют с модификатором и десорбируются с покрытия самопроизвольно, без участия газа-носителя. Статические условия фронтальной подачи анализируемой смеси в околосенсорное пространство позволяют проявить индивидуальные свойства молекул с учетом их строения, размеров, летучести и тп. С практической точки зрения важной является тенденция к уменьшению времени регистрации аналитического сигнала без потери информации о состоянии пробы. Какую информацию можно получить с помощью только одного стабильного наноструктурированного сенсора по составу легко летучих соединений биопроб и самой большой и динамично меняющейся, непрерывно отражающей состояния организма и процессов в нем – кожи человека?

Применена золь-гель методика синтеза гидроксиапатита (ГА) $Ca_5(PO_4)_3OH$. При формировании на электродах ПКР фаз ГА близких масс (2,00 – 3,00 мкг) относительные характеристики сенсора в парах определенных веществ хорошо воспроизводятся. Это позволяет говорить о зависимости выбранных параметров от природы молекул.

Совместное проточно-инжекционное амперометрическое определение адреналина, кортизола и мелатонина на электроде, модифицированном композитом на основе бинарной системы золото-палладий и нафиона

Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Саляхова К.Р., Будников Г.К.
Химическийинститут им. А.М. Бутлерова КФУ, г. Казань
leksina_yulia@mail.ru

Острый стресс активирует симпатическую нервную систему и ось гипоталамус-гипофиз-кора надпочечников приводит к повышению уровня адреналина (АД) и глюкокортикоидов. Помимо регуляции циркадных ритмов и сна, гормон шишковидной железы мелатонин (МТ) напрямую регулирует уровни катехоламинов и кортизола (ГК).

Поскольку гормоны стресса, АД и ГК, влияют на кодирование, консолидацию и извлечение воспоминаний, а модуляция стрессовой реакции МТ сопровождается изменениями в обработке памяти, было важно рассмотреть одновременное определение трехкомпонентной системы АД/ГК/МТ. Селективное вольтамперометрическое определение трехкомпонентной системы удалось осуществить на планарных углеродных электродах (ПЭ), модифицированных бинарной системой Au-Pd (Au-Pd-ПЭ) и покрытых катионообменной полимерной пленкой нафиона (НФ-Au-Pd-ПЭ).

Установлено, что при переходе от электрода Au-Pd-ПЭ к НФ-Au-Pd-ПЭ наблюдается разделение максимумов пиков тока окисления гормонов – АД, ГК и МТ, и регистрируется большее значение каталитического тока. Кроме того, определена возможность использования НФ для концентрирования АД, ГК и МТ, молекулы которых находятся в протонированном состоянии в кислых средах. Накопление протонированных молекул происходит в гидрофильных каналах НФ, содержащих отрицательно заряженные сульфогруппы – SO_3H. Величины тока и потенциала окисления АД, ГК и МТ на композитном электроде НФ-Au-Pd-ПЭ зависят от содержания НФ в наносимой на поверхность электрода капле раствора полимера, так как по мере увеличения процентного содержания НФ возрастает число ионогенных групп в полимерной пленке. Изменение содержания НФ проводили путем последовательного разбавления исходного раствора этанолом для получения 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 2.5, 5.0 %-ных растворов НФ. Максимальный ток регистрировали при процентном содержании НФ, равном 0.75.

Предложена двухдетекторная схема проточно-инжекционной системы для амперометрического детектирования АД, МТ и ГК. В качестве первого детектора использовали ПЭ с двумя рабочими электродами с иммобилизованной бинарной системой Au-Pd, покрытой пленкой НФ, на котором определяли МТ и ГК при E 0.80 и 1.00 В соответственно, а в качестве второго детектора – ПЭ с одним модифицированным рабочим электродом, на котором определяли АД при E 0.40 В. Полученные градуировочные графики в билогарифмических координатах линейны в диапазоне концентраций от 1×10^{-9} до 5×10^{-3} М для ГК и АД и от 1×10^{-11} до 1×10^{-5} М для МТ.

Разработанный проточно-инжекционный амперометрический способ отличается простотой и невысокой стоимостью и может быть использован для совместного определения АД, ГК и МТ в биологических жидкостях.

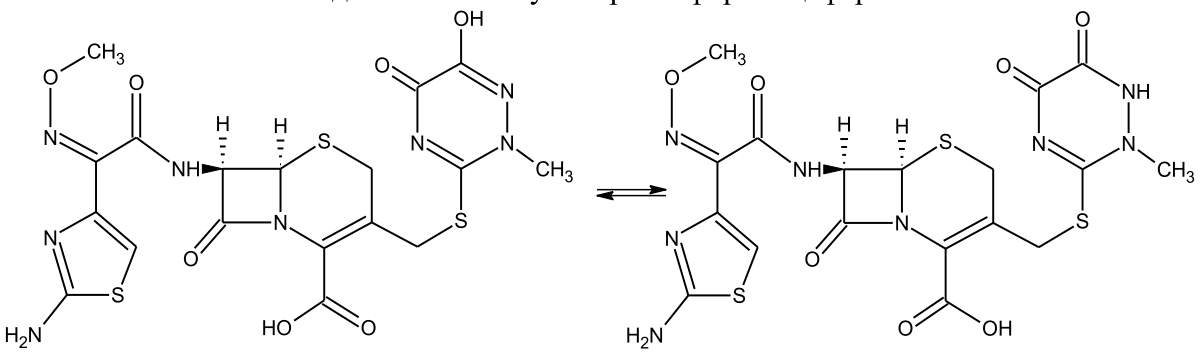
Полуэмпирические расчеты в экстракции и ионной ассоциации цефтриаксона с различными ионофорами

Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Зейналов Р.З., Магомедова В.С.
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»
m_kurban@mail.ru

Мощным инструментальным методом исследования антибиотиков служит спектроскопия, однако, главным затруднением при этом является интерпретация спектров сложных систем. Выходом из сложившей ситуации могут стать современные полуэмпирические и хемометрические подходы (например, метод независимых компонент) и квантовохимические расчеты. Для декомпозиции спектров поглощения использован полуэмпирический метод программы ACD/Labs 6.00 (Advanced Chemistry Development Inc., Канада).

Цель настоящей работы создание условий образования ионных ассоциатов антибиотиков с ПАВами путем полуэмпирических расчётов Констант протонизации, экстракции и расчет липофильностей для изготовления сенсоров на антибиотики.

Молекула цефтриаксона содержит одну карбоксильную группу, однако при этом цефтриаксон ведет себя как двухосновная кислота и образует динатриевую соль Na_2Ctx. Именно в виде Na2Ctx цефтриаксон используется в медицине. В литературе имеются сведения, что помимо карбоксильной группы кислотные свойства проявляет также гидроксильная группа гидрокситриазинонового цикла боковой цепи молекулы. При этом аминотиазольная группа другой боковой цепи проявляет слабые основные свойства и способна к протонированию в кислой среде. Литературные данные о константах кислотно-основных равновесий в растворах цефтриаксона немногочисленны и неоднозначны. Таутомерные формы цефтриаксона:



Определены липофильность, константы протонизации, распределения для цефтриаксона от pH. По этим данным сделан вывод о возможности создания ионоселективного электрода на двух или одно зарядный анион цефтриаксона. Электрохимическими методами доказана возможность создания такого сенсора с удовлетворительной крутизной для двухзарядного аниона S=–28мВ/дек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания FZNZ-2020-0002. Работа выполнена на базе НОЦ «Химия и химическая технология».

On-line концентрирование и электрофоретическое определение метилксантинов в черном чае

Махницкая И.Э., Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г.
Кубанский государственный университет,
г. Краснодар
inga27mah@gmail.com

Продукты растительного происхождения ценятся высоким разнообразием биологически активных веществ в своем составе. Особую роль среди них играют метилксантины, стимулирующие работу сердца и оказывающие возбуждающее действие на организм человека. Основными метилксантинами чая являются кофеин, теобромин (ТБ) и теофиллин (ТФ). Содержание ТБ и ТФ на фоне основного метилксантина чая – кофеина, незначительно, а биологическая роль этих компонентов при потреблении чая может быть не столь велика. Однако содержание ТБ и ТФ в продукте зависит от различных факторов: места и условий произрастания чайного растения, а также технологических особенностей производства продукта. Так, выявлено, что уровни содержаний метилксантинов в черном чае несколько выше, чем в зеленом: для ТБ на 60-80, а для ТФ на 20 %. Известно также, что ТФ содержится в почке и первом листе чайной ветки, в то время как в более старых листьях это соединение не было обнаружено. Таким образом, определение ТБ и ТФ может играть важную роль для оценки качества чая.

Содержание ТБ и ТФ в чае определяют преимущественно хроматографическими, электрофоретическими, электрохимическими и спектрофотометрическими методами. Непосредственному определению предшествует этап подготовки пробы. Так как ТФ относится к минорному компоненту, то для его надежного определения в чае целесообразно проведения концентрирования аналита. Для сокращения процедуры пробоподготовки и повышения предела обнаружения в методе капиллярного электрофореза (КЭ) широко применяют процедуры *on-line* концентрирования аналитов непосредственно в капилляре перед их детектированием.

Целью данной работы является разработка методики одновременного определения теофиллина и теобромина в чае методом КЗЭ-УФ с применением on-line концентрирования аналитов.

Определение ТБ и ТФ в чае проводили методом капиллярного зонного электрофореза с УФ-детектированием (система Agilent^{3D} CE G1600A) в среде боратного буферного раствора (pH 9,8, концентрация 90 мМ). В процессе разработки методики оптимизированы условия пробоподготовки, а также условия концентрирования ТБ и ТФ в капилляре методом стэкинга с большим объемом образца и обращением полярности (время обращения, время ввода пробы и напряжение обращения). Выявлено, что максимальное концентрирование аналитов достигается при удалении матрицы пробы под напряжением -10 кВ и введении в капилляр разбавленого в 50 раз водного экстракта чая в течение 200 секунд (50 мбар), что позволяет проводить надежное определение ТБ и ТФ в образцах чая без проведения сложной и длительной пробоподготовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-43-230010/20) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Внутрикапиллярное он-лайн концентрирование в процессе хиральной дериватизации при электрофоретическом разделении аминокислот

Москвичев Д.О., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
moskvichev_dan@mail.ru

Капиллярный электрофорез (КЭ) - экспрессный метод разделения ионогенных и нейтральных аналитов, характеризуемый высокой эффективностью и простотой пробоподготовки. Аминокислоты (АК) – прекрасные объекты для электрофоретического метода, поскольку могут быть определены в зонном режиме КЭ в катионной или анионной формах в зависимости от значения pH фонового электролита. Однако при использовании наиболее распространенного спектрофотометрического детектора возникает ряд проблем. Большинство аминокислот не имеют в составе молекул хромофорные группы и не поглощают в УФ области спектра. Разделение энантиомеров АК требует предварительной стадии дериватизации или введения хиральных модификаторов в фоновый электролит с тщательной оптимизацией условий. Преодоление этих ограничений возможно при электрофоретичеком определении АК, где в одном аналитическом цикле проходит внутрикапиллярная хиральная дериватизация и он-лайн концентрирование. Реакция аминокислот с ортофталевым альдегидом и N-ацетил-L-цистеином обладает высокой скоростью и позволяет получать диастереомерные производные и проводить хиральное разделение в ахиральной среде. Он-лайн концентрирование аминокислот достигается за счет градиента pH: проба растворена в фосфатном буферном растворе (pH 5.3), а в качестве фонового электролита выбран боратный буферный раствор (pH 9.5). В данной работе выявлены аналитические возможности такого подхода (*внутрикапиллярная хиральная дериватизация и концентрирование*) при определении энантиомеров Ser, Val, Met, Thr, Ala, Tyr и Thr. Изучено влияние концентрации буферного раствора (50-200 мМ), объемов вводимых растворов реагентов и добавок 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (до 0-1 мМ) при энантиоселективном разделении аминокислот.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 19-13-00370).

Флуоресцентный ридер для иммунохроматографического анализа

Новикова С.А., Шириков И.В., Понкин Д.О., Леткин Д.С., Люосев Д.А., Гладышев П.П.
Государственный университет «Дубна», г. Дубна
sagila@uni-dubna.ru

Направление иммунохроматографического анализа было всегда актуальным и в связи с ситуацией во всем мире, в том числе и в России, требуются быстрые и точные методы анализа патогенов в биологической жидкости. Иммунохимические тест-системы широко используются в медицине и ветеринарии, позволяя достоверно установить наличие в биоматериале как антигенов инфекционного агента, так и специфических антител к ним.

В рамках работы разработана тест-система ранней иммунохроматографической диагностики (РИХД) заболеваний, включающий новый тип ридера основанного на получении и обработки цифрового флуоресцентного изображения тест-полоски после проведения иммунохроматографического процесса. В качестве модельного вируса используется вирус болезни Ауески, т.к. данная система относительно простая и хорошо воспроизводимая. В качестве метчиков белков используются квантовые точки, флуоресцирующие в ближней ИК-области спектра.

Конструкция опытного образца флуориметра включает цифровой микроскоп, в который интегрирован определенный светофильтр, светодиоды и корпус для ручной подачи кассет, обеспечивающий строгую фиксацию отдельных тест-полосок общей кассеты. Исследование спектров флуоресценции тестовой и контрольной зон, а также фоновой флуоресценции вне этих зон при различных длинах волн возбуждения флуоресценции позволило определить оптимальные оптические характеристики флуоресцентного ридера, которые соответствовали длине волны возбуждения 470 нм и регистрации выше 700 нм. Сигналы с фотоматрицы обрабатываются с помощью специальной программы на персональном компьютере. Пример получаемых при этом результатов приведен на рисунке 1.

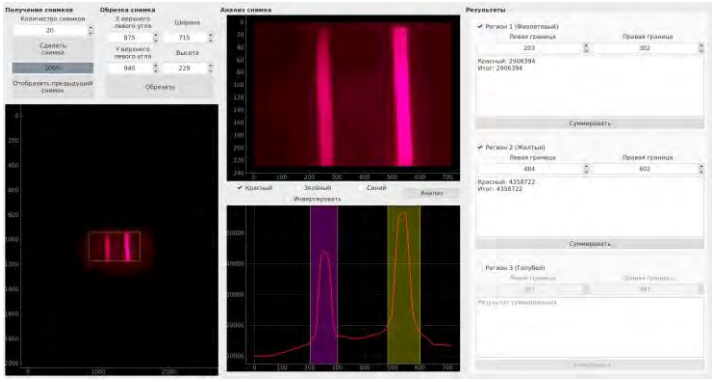


Рисунок 1 — Флуоресцентный скан иммунохроматографической тест-полоски

Фракционное концентрирование элементов в тигельных электротермических атомизаторах

Орешкин В.Н., Цизин Г.И.
Институт фундаментальных проблем биологии РАН ФИЦ ПНЦБИ РАН, Россия, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, д.2.
ski.nikolaev@yandex.ru
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.
tsisin@analyt.chem.msu.ru

В экологическом контроле и геохимии для определения ультрамалых количеств редких и рассеянных элементов (Ag, Bi, Cd, Pb, Hg, Tl и др.) часто применяют методы аналитической спектрометрии, в частности, электротермический, атомно-абсорбционный (АА) анализ. Этот метод позволяет напрямую определять элементы в твёрдых образцах и концентратах и, таким образом, исключать стадии химической пробоподготовки, уменьшать риски внесения загрязнений или потерь аналита. Однако определение следов элементов в образцах сложного состава сильно затруднено неселективными помехами и матричными влияниями в аналитической зоне атомизаторов твёрдых образцов (кювет, печей, тиглей и др.). Оптимизация стадий термообработки, испарение образцов в нагретую изотермическую аналитическую зону в двухстадийных атомизаторах часто недостаточны для устранения помех. Применяют и другие способы, например, предварительное фракционное концентрирование элементов с последующим анализом конденсата. Такой подход осуществляют в более сложных конструкциях атомизаторов, включающих поверхность (зону) конденсации.

Предложены варианты низкотемпературного и высокотемпературного фракционного концентрирования микрокомпонентов в двух/трёхкамерных электротермических атомизаторах, которые конструировали на базе известной модели графитового тигля с поперечным нагревом, изначально специализированного в АА анализе, а ранее в атомно-эмиссионном методе для испарения больших навесок твёрдых образцов. Эксперименты показали, что варианты фракционного концентрирования могут быть разными, но поверхность конденсации всегда находится, по существу, в облаке паров образца и частичная конденсация матричных компонентов, неиспарившихся частиц увеличивает помехи в аналитической зоне при определении следов элементов. Испытана новая модель тигельного атомизатора с вертикальным расположением зон испарения, конденсации и атомизации в графитовых цилиндрических блоках с независимым поперечным нагревом “тигель-цилиндр-цилиндр”. В такой тигельной цилиндрической колонке можно последовательно проводить термообработку – испарение исходного твёрдого образца (масса 10-50 мг) и конденсацию паров, а затем испарение конденсата в зону атомизации, в которой происходит фильтрация паров через пористую среду графитовой трубки в аналитическую зону, защищённую от попадания частиц и аэрозолей. В результате, благодаря эффективному уменьшению мешающих влияний, улучшены метрологических характеристики определения элементов в твёрдых органоминеральных образцах. Пределы АА обнаружения серебра, кадмия, таллия в образцах почв, донных отложений, концентратов и взвесей природных вод снижены в 3-8 раз (до 0.001 – 0.005 ppm, Ag, Cd;0.01-0.03 ppm, Tl), по сравнению с вариантом анализа с циклом фракционного концентрирования, но без стадии фильтрации паров конденсата. Относительное стандартное отклонение обычно не превышает 0.20 на уровне концентраций в 5 раз выше предела обнаружения при использовании экспериментальной модели атомизатора лабораторного изготовления, что вполне удовлетворительно для целей экологии и геохимии.

Численное моделирование процесса высокоградиентной магнитной сепарации

Панчук В.В.[1,2], *Гусев Б.А.*[3], *Семенов В.Г.*[1,2], *Москвин Л.Н.*[1,3]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*
[2]*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
[3]*ФГУП Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова (НИТИ), Ленинградская область, г. Сосновый Бор*
vitpan@mail.ru

Высокоградиентная магнитная сепарация основана на разделении частиц в водном или газовом потоке с помощью магнитых полей, характеризующимися высокими градиентами силовых линий. При этом, чем выше градиент поля, тем больше сила, воздействующая на частицы, поэтому в высокоградиентных полях возможно разделение не только ферромагнитных, но и парамагнитных частиц. Наиболее высоких градиентов, можно добиться, если совмещать эффекты, приводящие к искажению траектории магнитных силовых линий как за счет схемы включения магнитов, так и за счет внесения в магнитный зазор концентраторов магнитных силовых линий, которые позволяют наиболее эффективно использовать весь рабочий объем сепаратора.

Поскольку на частицу в потоке действуют различные силы, то вероятность её захвата магнитным полем можно определить как результат взаимодействия между магнитными и конкурирующими силами, к которым в первую очередь относятся гравитационная сила и сила гидродинамической вязкости. Этот подход положен в основу разработанного программного обеспечения для моделирования процесса высокоградиентной магнитной сепарации в зависимости от различных параметров магнитной системы и разделяемой среды. В программу заложена возможность моделирования магнитных систем, основанных на различных способах создания высокоградиентного магнитного поля.

В докладе представлены результаты численного моделирования процесса разделения парамагнитных форм оксидов железа в водных потоках с помощью высокоградиентных магнитных сепараторов различной конструкции. Получены данные об эффективности работы сепараторов в зависимости от их параметров (конфигурации магнитной системы, силы магнитов, доли и диаметра концентраторов поля) и свойств частиц (размер и магнитные свойства).

Применение микротермодесорбера для концентрирования следовых количеств углеводородов в воздухе

Платонов И.А.[1], Платонов Вл.И.[1], Ледяев М.Е.[1]
[1]Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

В декабре 2019 года Правительство Российской Федерации утвердило «Национальный план мероприятий адаптации к изменениям климата на период до 2022 года». Документ предусматривает «обеспечение выполнения международных обязательств Российской Федерации по Рамочной конвенции ООН об изменении климата и других международных договоров, в которых участвует Российская Федерация». Сегодня крайне важным представляется наличие собственного независимого карбонового мониторинга с привлечением всего доступного научного и технологического потенциала страны.

В целях создания сети карбоновых полигонов, обеспечивающих формирование системы автоматизированной оценки выбросов углерода, Минобрнауки России направлено предложение в Минприроды России по включению соответствующего мероприятия в план по сокращению выбросов парниковых газов.

В связи с этим, разработка микрофлюидных газохроматографических систем, новых переносных, мобильных, портативных, в том числе летающих комплексов экологического мониторинга, является одной из приоритетных задач современной аналитической химии. Данные системы метрологически обеспечены и позволяют осуществлять непрерывный хроматографический контроль за содержанием углеводородов, угарного и углекислого газов, а также других летучих органических и неорганических соединений.

В данной работе представлены результаты по включению в состав микрофлюидного газохроматографического комплекса микротермодесорбера непрерывного действия, который позволяет экспрессно концентрировать следовые количества углеводородов в воздухе. Показано, что при концентрировании смеси 2,5 ppm изо-пентана и 2,2 ppm пентана в воздухе с помощью разработанного микротермодесорбера возможно достижение коэффициента концентрирования больше 40. Кроме того, разработана управляющая программа для микротермодесорбера, позволяющая эффективно проводить концентрирование и очистку сорбента, на котором осуществляется процесс сорбции для последующего цикла анализа.

Потенциальные неинвазивные биомаркеры рака мочевого пузыря

Плющенко И.В.[1], *Фёдорова Е.С.*[2], *Глухов А.И.*[3,4], *Родин И.А.*[1,5]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, 119071, Москва, Россия*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Биологический факультет, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 12, 119991, Москва, Россия*
[4]*ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Кафедра биохимии, ул. Б. Пироговская, д. 2, стр. 4, 119435, Москва, Россия*
[5]*ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Кафедра эпидемиологии и доказательной медицины, ул. Б. Пироговская, д. 2, стр. 4, 119435, Москва, Россия*
plyushchenko.ivan@gmail.com

Для поиска потенциальных биомаркеров рака мочевого пузыря было проведено ненаправленное метаболомное профилирование образцов мочи (более 100 образцов) методом ВЭЖХ-МСВР. Были выбраны оптимальные методы обработки сигнала (разметка и выравнивание пиков, заполнение пропущенных значений, коррекция дрейфа, нормализация, учет фенотипической изменчивости). Отбор биомаркеров проводили путем применения мультикритериального подхода (статистические тесты, метод частных наименьших квадратов, размах средних). Для валидации панели биомаркеров исходную когорту образцов случайным образом разбивали на два поднабора и оценивали площадь под ROC-кривой (после классификации методом машины опорных векторов с радиальной базисной функцией), а также вычисляя распределение значений точности классификации на полном наборе данных после 1000 бутстрэповских выборок (с тем же классификатором). Идентификацию биомаркеров проводили одновременно путем сравнения библиотечных значений точных масс аддуктов (HMDB, RefMet) и сопоставления масс-спектров 2-го поколения ионов (MetFrag, CFM-ID).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: Аспиранты 19-33-90071).

Цифровые спектры российских вин защищенных географических наименований

Пожидаев В.М., Федосов Д.Ю., Сергеева Я.Э., Камаев А.В.
Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

Вступивший в силу в 2020 году Федеральный закон «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» ускорил возрождение и реформирование отрасли. Одной из важных проблем в этом направлении является борьба с массовыми подделками российских вин.

В формировании органолептических свойств вина значительную роль играют органические кислоты, которые определяют не только важный вкусовой показатель вина, но и отличительный химический признак. По содержанию отдельных кислот и соотношению между ними можно объективно судить о натуральности виноградных вин. Методы газовой хроматографии обеспечивают эффективное разделение и определение летучих компонентов в различных винах.

В целях создания системы верификации российских вин, основанной на профиле органических кислот, были исследованы более 80 образцов красных и белых сухих вин российских и зарубежных производителей. Для определения подлинности и географического происхождения вин на основе профиля органических кислот были предложены цифровые спектры вина.

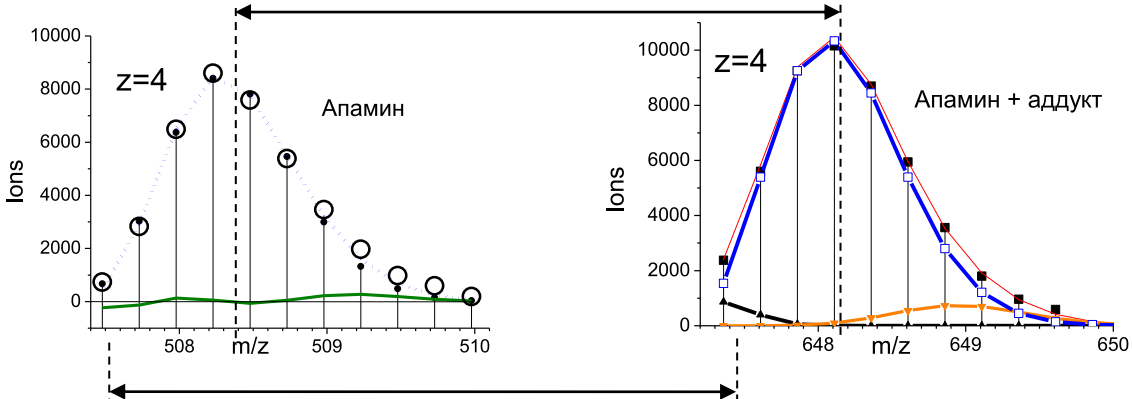
Полученные результаты показали, что вина, произведенные разными производителями из одного сорта винограда, имеют различные цифровые спектры. Это является следствием того, что спектр вина отражает несколько факторов: клональные различия одного и того же сорта винограда, условия выращивания и винификации, а также разновидности используемых штаммов дрожжей. Спектры вин разных производителей из винограда определенного географического происхождения формируют оригинальные «отпечатки пальцев», исключающие их фальсификацию. Цифровая база подобных хроматографических спектров российских вин разнообразного сортового и географического происхождения способна гарантировать их подлинность.

Новый метод разделения структурных форм биомолекул на основе анализа масс-спектров дейтероводородного замещения их ионов

Разников В.В.[1], *Разникова М.О.*[2], *Сулименков И.В.*[1]
[1]*Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук в г. Черноголовке, Россия, 142432 Московская область, г.Черноголовка, проспект Академика Семёнова, д. 1, корп. 1/10*
raznikov@hotmail.com*; *soulimenkov@mail.ru
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия, 142432 Московская область, г.Черноголовка, проспект Академика Семёнова, д. 1, корп. 1/10*
raznikova.mari@yandex.ru

Новый метод для анализа масс-спектров дейтерозамещённых многозарядных электроспрейных ионов полипептидов и белков позволяет определять вклады в наблюдаемые данные от различных структурных форм исследуемых биомолекул без предварительного разделения этих форм и регистрации индивидуальных масс-спектров. Метод основан на подтверждённом ранее предположении о независимом замещении «подвижных» атомов водорода (H) в структурно однородных молекулярных ионах атомами дейтерия (D). Приемлемая аппроксимация зарегистрированных данных линейной комбинацией минимально возможного числа H/D распределений пиков ионов данной биомолекулы при независимой замене подвижных H на D является результатом работы метода. Такая аппроксимация суммой трёх компонент с вкладами ~57%, ~ 39% и ~5% была получена для апамина, полипептида из 18 аминокислот с молекулярной массой ~2026 Да, подвергнутого дейтероводородному замещению в реакторе, расположенном в газофазном интерфейсе времяпролетного масс-спектрометра с ортогональным вводом ионов. Близкие три вклада были обнаружены для комплекса апамина с неизвестным аддуктом с массой около 560 Да. Полученные данные позволяют сделать определённые выводы о природе связи аддукта с апамином и механизме его образования, особенно при сравнении масс-спектров остаточного H/D обмена при выключенном потоке ND_3. Этому обмену оказываются подвержены в основном структурные формы бимолекул из раствора. На графиках показаны сдвиги по массе моноизотопных пиков и средних значений масс дейтерированных ионов апамина и его комплекса с неизвестным аддуктом. То, что этот сдвиг меньше средней массы аддукта, может быть объяснено присоединением аддукта в жидкой фазе и блокировкой некоторых подвижных H-атомов апамина. Близкие результаты были получены и для трёх- и двухзарядных ионов.

ΔM ≈ 559 Да (ΔM меньше, чем средняя масса аддукта 559.9 Да)



ΔM ≈ 559.4 Да (ΔM близка к моноизотопной массе аддукта 559.52 Да)

Окситермография – метод определения общего органического углерода в природных объектах и фракционного температурного разделения органического вещества

Сараева А.Е., Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Михайлова А.В., Коротков А.С.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва
saraeva.88@inbox.ru

Определение органического вещества (ОВ) в природных объектах (вода, грунт, торф) является важной и актуальной задачей. Традиционно идентификация и определение ОВ основывается на хорошо развитых спектральных и других инструментальных методах разделения и определения вещества. Однако определение всех индивидуальных органических соединений (ОС) входящих в состав пробы природного вещества практически невозможно. В природных объектах наличие ОС характеризуется интегральными (суммарными) показателями такими, как химическое потребление кислорода (ХПК) или общий органический углерод (ООУ). Это один из самых массовых анализов в мире. Ранее метод термоокислительной спектроскопии (окситермографии) использовался только для определения кислорода затраченного на окисление ОВ, аналог ХПК [1].

В настоящие время создан прибор с двумя датчиками регистрации воздуха, выходящего из высокотемпературного реактора. В реакторе происходит программируемое окисление анализируемого природного образца. В качестве датчика регистрирующего изменения концентрации кислорода в потоке воздуха используется твердоэлектролитный сенсор. Изменения концентрации диоксида углерода контролируется с помощью ИК-сенсора. Созданный прибор позволяет одновременно определять окисляемость анализируемого образца и содержание в нем ООУ. Максимальная температура реактора 850 °С достаточна, чтобы проводить анализ почвы и торфа [2]. Калибровка датчиков проводится с использованием чистых ОС. Прибор позволяет регистрировать наименьшее содержание ООУ, которое можно обнаружить по разработанной методике анализа при окислении 0.005 г ОВ (торф) в потоке воздуха, составляет $4 \cdot 10^{-5}$г.

Разработана методика, позволяющая проводить многоступенчатый последовательный нагрев анализируемого образца. Таким образом, возможно, осуществлять разделение по температурным фракциям в диапазоне температур от 100 до 800 °С. Методическое обеспечение прибора позволяет контролировать содержание остаточной влаги в анализируемом образце и определять ООУ в каждой температурной фракции. Данный метод и созданный прибор позволяют также изучать термоокислительную деструкцию растений и получать спектры схожие с ИК-спектрами.

Библиографические ссылки

1. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Окситермография – новый метод определения органического вещества в природных объектах // Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки. – 2009. – № 4. – С. 47-52.
2. Михайлова А.В., Сараева А.Е., Зуев Б.К. Количественное определение общего содержания органических веществ в почвах и торфе методом термооксиметрии. Сб. материалов VI Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологической и химической экологии». Мытищи: МГОУ, 2019. 407 с. – С. 281-285.

Разделение и фокусировка ионов в статических масс-анализаторах заряженных частиц

Саченко В.Д.
Институт Аналитического Приборостроения РАН
v.sachenko@mail.ru

Принципы разделения и фокусировки заряженных частиц в электромагнитных полях лежат в основе большинства корпускулярно-оптических инструментов, предназначенных для физико-химических исследований сложных веществ на атомно-молекулярном уровне. К таким приборам относятся масс-анализаторы ионных пучков, сканирующие и эмиссионные электронные микроскопы и т.д.. Список областей применения указанных приборов очень широк - от ядерной физики, геологии, химии, атомной промышленности до биофизики, биохимии, медицины и многих других областей науки и техники.

Доклад посвящен статическим масс-анализаторам, в которых сформированные в источнике ионов заряженные пучки пропускаются через ионно-оптическую систему (ИОС), содержащую магнитный сектор. В магнитном поле последнего они пространственно разделяются в соответствие со значением импульсов ионов. При этом каждая моноимпульсная ионная компонента пучка фокусируется в области детектирования, образуя на линии фокусов (ЛФ) масс-спектр анализируемого вещества. В зависимости от принципа детектирования моноимпульсных ионных компонент различают масс-спектрографы и масс-спектрометры. Для реализации первого варианта детектирования требуется, чтобы ИОС масс-анализатора обеспечивала прямолинейность ЛФ в регистрируемом диапазоне масс-спектра. В данном режиме регистрируется весь состав масс-спектра одновременно. Второй вариант детектирования предполагает установку на ЛФ узкой щели детектора, через которую поочередно пропускаются разделившиеся моноимпульсные компоненты анализируемого пучка. Данный вариант детектирования позволяет более точно измерить масс-спектр, но требует большего времени на его получение.

В докладе планируется рассказать об элементах, составляющих ИОС, а также об актуальных проблемах и направлениях ионно-оптических исследований.

Применение методов обучения без учителя к данным ВЭЖХ-МС анализа для поиска хемотаксонометрических маркеров

Турова П.Н.[1], *Ставрианиди А.Н.*[1,2]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4*
turova.polina@gmail.com

Метод ВЭЖХ-МС благодаря своей информативности и чувствительности является подходящим инструментом для определения биологически активных соединений. В данной работе были изучены возможности сочетания ВЭЖХ-МС с несколькими алгоритмами многомерного статистического анализа для извлечения полезной химической информации и кластеризации образцов. Образцы листьев 19 растений семейства *Apiaceae* были проанализированы в единых условиях методом ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией высокого и низкого разрешения в режиме сканирования в широком диапазоне. Статистическому анализу предшествовала предварительная обработка исходных данных ВЭЖХ-МС: сглаживание, вычитание шума и т.д. Была предложена оригинальная схема конструирования тензора из данных ВЭЖХ-МС высокого и низкого разрешения. После этого использовались два способа организации данных: разложение тензора (на примере PARAFAC) и развертка тензора. Далее, несколько методов уменьшения размерности (PCA, ICA, NMF) и метод отбора признаков без учителя (UFS) были применены к двум развернутым тензорам данных (полученных с помощью масс-спектрометра высокого и низкого разрешения). Результаты, полученные этими методами, сравнивались с помощью разных критериев: площадь под ROC-кривой; коэффициент «силуэта»; время вычисления модели; число компонент, несущих шумовую информацию. Также, путем вычисления среднеквадратичной ошибки для всех ячеек матрицы расстояний, был выявлен метод, который кластеризует образцы, принадлежащие к разным видам, наиболее близко к биологическому таксономическому дереву. Кроме того, был предложен алгоритм выбора сигналов биомаркеров, из которых 23 потенциальных хемотаксономических маркера были предварительно идентифицированы с использованием данных MS^2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90036 с использованием оборудования демо-лаборатории Bruker Daltonics Russia и консультации специалиста Подольского И. И.

Дообучение для предсказания времен удерживания в ОФ ВЭЖХ

Федорова Е.С.[1], *Матюшин Д.Д.*[1], *Плющенко И.В.*[2], *Ставрианиди А.Н.*[1,2], *Буряк А.К.*[1]
[1]*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Россия, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3*
elizaveta.chemi@gmail.com

Прогнозирование времени удерживания в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) является предметом многих исследований, поскольку оно может улучшить идентификацию неизвестных молекул при нецелевом профилировании с использованием ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения. Недавно созданный большой набор данных о времени удерживания стандартных соединений из базы данных METLIN позволяет исследователям создать модель, которая может использоваться для прогнозирования времени удерживания малых молекул с широким разнообразием структур и физико-химических свойств. В работе была исследована возможность предварительного обучения модели на большой базе данных для предсказания времен удерживания в ОФ ВЭЖХ для малых наборов данных.

В данной работе была обучена нейронная сеть на базе данных METLIN и использована для предсказания времен удерживания для малых наборов данных. Сверточная нейронная сеть была обучена на SMILES, представленных в виде матриц. Точность предсказания была сравнима или превосходила предыдущие модели на данном наборе данных. Предварительно обученную сеть использовали для дообучения на небольших наборах данных. Эффективность предсказания времен удерживания с помощью дообучения проверяли для четырех наборов данных, полученных в различных хроматографических условиях.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

Оптимизация пробоподготовки в анализе полихлорированных нафталинов в пищевых продуктах методом хроматомасс-спектрометрии

Финаков Г.Г., Левашова Е.А., Зыкова Г.В.
Федеральное государственное унитарное предприятие Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства, 123182 г. Москва, ул. Щукинская, 40
finakov@ntcrhbg.ru

Полихлорированные нафталины (ПХН) оказывают токсическое действие на организм человека, выделены в группу стойких органических загрязнителей (СОЗ) и включены в Приложения А и С Стокгольмской конвенции о СОЗ. Ратификация Россией в 2011 г. Стокгольмской конвенции поставила перед отечественными лабораториями задачу контроля содержания ПХН в объектах окружающей среды и продуктах питания.

Пробоподготовка пищевых продуктов к проведению следового анализа СОЗ хроматомасс-спетрометрическим методом представляет собой сложную задачу при разработке аналитических методик. В последнее время тенденции в разработке методов пробоподготовки сместились в сторону более экологичных и экспрессных, обеспечивающих минимальное потребление органических растворителей и увеличивающих производительность анализа. При разработке методик измерений в пищевых продуктах авторами были предложены процедуры экстракции и очистки ПХН как в «ручном режиме», так и с применением высокоскоростной автоматизированной системы подготовки проб Total-Rapid-Prep ™ (FMS, Waltham, MA, США), выбраны оптимальные экстрагенты, температура и давление экстракции. Для контроля извлечения анализируемых конгенеров и проведения количественных измерений использовали изотопно-меченые по углероду ($^{13}C_{10}$) стандарты-имитаторы ПХН. Применение автоматизированной системы позволило сократить время пробоподготовки в 4 раза, расход растворителей в 2 раза, а также избежать возможных ошибок «человеческого фактора» за счет упрощения работы с пробами.

Анализ подготовленных экстрактов выполняли хроматомасс-спектрометрическим методом, используя магнитно-секторный масс-спектрометр высокого разрешения Autospec Premier и квадрупольный масс-спектометр низкого разрешения Agilent 5975 с газовыми хроматографами Agilent в режиме селективного детектирования характеристических ионов. В стандартном режиме ионизации электронным ударом квадрупольный масс-спектрометр значительно уступает в чувствительности магнитно-секторному масс-спектрометру. Для повышения чувствительности квадрупольного масс-спектрометра он был переведен в режим отрицательной химической ионизации с детектированием отрицательно заряженных ионов (ОХИ). Предел определения ПХН на квадрупольном масс-спектрометре в режиме ОХИ не хуже ppt, что сопоставимо с пределом определения ПХН магнитно-секторного масс-спектрометра в режиме ионизации электронным ударом. Разработанная программа селективного детектирования характеристических ионов ПХН в режиме ОХИ была использована авторами при разработке методик измерений ПХН в пробах молока, молочных продуктах, в пробах мяса, птицы, рыбы и др.

Учитывая низкую стоимость квадрупольных масс-спектрометров в сравнении с тандемными или магнитно-секторными масс-спектрометрами, предлагаемый способ повышения чувствительности ГХ-МС анализа является доступным и может быть использован российскими лабораториями, оснащенными разным по уровню и стоимости аналитическим оборудованием.

Определение новокаина в смеси с антибиотиками

Чердакова Е.Н., Варыгина О.В., Чернова Р.К.
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии
varigini@mail.ru

Местные анестетики, в частности новокаин, часто используют в смеси с антибиотиками при введении инъекционных растворов внутримышечно для обезболивания инъекций. Разработаны ион-селективные электроды (ИСЭ) на основе ионных ассоциатов анестетик:тетрафенилборат (ТФБ), и анестетик:фосфорномолибденовая кислота (ФМК), определены их электроаналитические и операционные характеристики в растворах новокаина. Для определения новокаина в смеси с антибиотиками предварительно были оценены коэффициенты их потенциометрической селективности по отношению к цефтриаксону и цефазолину методом биионных потенциалов: $K_{новок/цефаз,цефтр}$ составил $<<10^{-5}$. Для определения новокаина в смеси готовили растворы: в мерную колбу на 25 мл помещали 2,5 мл раствора новокаина $C=10^{-3}$ моль/л и 2,5 мл цефтриаксона или цефазолина $C=10^{-3}$ моль/л и доводили дистиллированной водой до метки, помещали ИСЭ (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения новокаина в смесях с антибиотиками Снов.=Сцефаз.=Сцефтриакс.=10^{-3} моль/л (n=3, P=0,95).

Введено мг/25мл новокаин+антибиотик	Найдено мг/25мл новокаина в смесях	S	Sr
новокаин 6,80 + цефазолин 11,45	6,73 ±0,15	0,08	0,01
новокаин 6,80 + цефтриаксон 16,54	6,70±0,50	0,10	0,03

Определена устойчивость растворов новокаина в смеси с антибиотиками во времени. Для этого измеряли потенциал новокаин-селективным электродом смеси новокаина с цефазолином (1:1) и новокаина с цефтриаксоном (1:1) в течение 7 дней.

Таблица 2. Результаты определения новокаина в смеси с антибиотиками во времени. Снов.=Сцефаз.=Сцефтриак.=10^{-3} моль/л (n=3, P=0,95).

Введено мг/25 мл новокаин+ антибиотик	m найдено новокаина mг/25мл сразу	m найдено новокаина mг/25мл через 3 часа	m найдено новокаина mг/25мл через 1 день	m найдено новокаина mг/25мл через 2 дня	m найдено новокаина mг/25мл через 7 дней
новокаин 6,80 + цефазолин 11,45	6,8±0,1	6,7±0,1	6,5±0,1	6,5±0,2	6,5±0,3
новокаин 6,80 + цефтриаксон 16,54	6,7±0,1	6,6±0,15	6,6±0,1	6,6±0,1	6,5±0,2

Таким образом, из приведённых данных можно сделать вывод о том, что раствор новокаина с антибиотиками устойчив в течение 7 дней. Разработаны ИСЭ на основе ионных ассоциатов анестетик:ТФБ, анестетик:ФМК, определены их электроаналитические и операционные характеристики в растворах новокаина. Показано применение ИСЭ для определения анестетиков в различных объектах.

Использование ионных жидкостей в качестве неподвижной фазы для анализа сложных смесей с применением методов глубокого обучения

Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4
shonastya@yandex.ru

Газовая хромато-масс-спектрометрия — важный метод нецелевого анализа сложных смесей. Существенно повысить надежность идентификации возможно с использованием индексов удерживания наряду с масс-спектрами. Предсказание газохроматографических индексов удерживания является важной задачей, поскольку базы данных содержат информацию лишь для небольшой доли всех соединений и всего нескольких типов неподвижных фаз. В последние несколько лет точность предсказания удалось повысить за счет использования глубокого обучения. В этой работе мы впервые показываем возможности применения глубокого обучения для предсказания индекса удерживания на неподвижных фазах различной полярности, включая полиэтиленгликоль, и ионные жидкости (ИЖ). Для полимерных жидких неподвижных фаз достигнутая средняя абсолютная ошибка на 21-49% меньше по сравнению с существующими моделями. Этот подход может быть применен к предсказанию времен удерживания для второго измерения (ГХ × ГХ).

ИЖ используются в качестве неподвижной фазы для газовой хроматографии, в частности для анализа полярных летучих соединений. В данной работе показаны преимущества разделения сложных смесей (на примере озонированных продуктов пиролиза шин и пластика) на ИЖ, по сравнению с полиэтиленгликолем. Для идентификации соединений наряду с масс-спектрами использовали сравнение наблюдаемого индекса удерживания с предсказанным для кандидата. В ряде случаев это позволило отсечь ложные кандидаты.

Был проведен анализ сложной смеси озонированных продуктов пиролиза шин и пластика с использованием методом газовой хромато-масс-спектрометрии и современных методов машинного обучения. Идентифицированы основные продукты пиролиза, выполнен предварительный качественный анализ смеси.

Хиральные вольтамперометрические сенсоры для определения и распознавания энантиомеров биологически активных веществ

Яркаева Ю.А., Загитова Л.Р., Зильберг Р.А., Назыров М.И., Майстренко В.Н.
Башкирский государственный университет, г. Уфа
julijajarkaeva05@gmail.com

Хиральное распознавание и разделение энантиомеров биологически активных и лекарственных соединений имеет большое значение в фармацевтике, так как большое количество лекарственных соединений существуют в виде двух оптических изомеров, из которых только один обладает необходимым терапевтическим действием. Традиционными методами для разделения и определения энантиомеров являются хроматографические методы, круговой дихроизм и капиллярный электрофорез, но несмотря на их эффективность, для применения в рутинном анализе обладают невысокой экспрессностью и относительно высокой стоимостью. В последние годы стали широко развиваться методы электрохимического хирального распознавания с использованием энантиоселективных электрохимических сенсоров, в том числе вольтамперометрических (ЭВС), поскольку они могут выполнять анализ смесей энантиомеров в режиме реального времени с использованием недорогих приборов с практически нулевым расходом дорогостоящих реагентов. При разработке ЭВС ключевым моментом является подбор хирального селектора и получение энантиодифференциированного сигнала-отклика.

Для объяснения механизма хирального распознавания следует рассматривать не только известную модель “трехточечного взаимодействия” Далглиша и нековалентные взаимодействия: водородные связи, ионные, диполь-дипольные, ван-дер-ваальсовые и π-π взаимодействия и др. Также влияние могут оказывать стерические факторы, обусловленные несоответствием размера полости селектора молекулам определяемого энантиомера. К числу селекторов, проявляющих энантиоселективность, обусловленную неклассическими взаимодействиями, можно отнести различные комплексы переходных металлов, в том числе аминокислотные комплексы, так как аминокислоты (кроме глицина) являются оптически активными соединениями. Так, в данной работе для распознавания и определения энантиомеров атенолола разработана энантиоселективная вольтамперометрическая сенсорная система на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитом полиариленфталида и аминокислотных комплексов меди (II) и цинка: глицин-L-аланината меди (II), глицин-L-аргинината меди (II), бис-L-фенилаланината цинка. Энантиоселективность полученных сенсоров обусловлена наличием энантиомеров аминокислот в составе используемых комплексов и, предположительно, обменом энантиомеров атенолола с определенными аминокислотами. Изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсоров. Показано, что предложенные сенсоры обладают перекрестной чувствительностью, и сенсорная система на их основе успешно использована для распознавания S- и R-энантиомеров атенолола с применением хемометрических методов. Использование сенсорной системы способствует повышению процента правильно распознанных образцов практически до 99 %. Кроме того, разработанная сенсорная система использована для определения энантиомеров атенолола в рацемических смесях с их разным соотношением. Содержание S-энантиомера атенолола в смеси было установлено правильно с относительной погрешностью, не превышающей 9 %, относительная ошибка определения не превышает 3.1 %.

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

Библиографические ссылки

1. Dalgliesh C.E. The optical resolution of aromatic amino acids on paper chromatograms // J. Chem. Soc. 1952. V. 137. P. 3940-3942.

VII. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ – НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ

Самоорганизующиеся супрамолекулярные экстракционные системы на основе первичных аминов

Вах К.С., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии, Санкт–Петербург
kristina-fulmes@mail.ru

Методы разделения и концентрирования находят широкое применение для анализа сложных по составу матриц. С одной стороны, они позволяют устранить мешающее влияние компонентов пробы, а с другой – провести концентрирование целевых аналитов и их чувствительное определение на необходимом уровне. В настоящее время пристальное внимание уделяется миниатюризации химического анализа, где все стадии осуществляют в микромасштабе. В случае методов разделения и концентрирования предпочтение отдается микроэкстракционным методам, среди которых особую популярность находят капельная, дисперсионная, гомогенная и мембранная жидкостные микроэкстракции. Развитие методов жидкостной микроэкстракции включает в том числе поиск новых экстрагентов, позволяющих осуществлять селективное и чувствительное определение целевых аналитов. К числу перспективных экстрагентов, применяемых в жидкостной микроэкстракции, можно отнести глубокие эвтектические растворители и самоорганизующиеся супрамолекулярные системы.

В настоящем докладе внимание уделено самоорганизующимся супрамолекулярным системам, которые в общем случае представляют собой наноструктурированные ансамбли, образующиеся в коллоидных растворах амфифильных соединений в результате спонтанных и последовательных явлений самоорганизации и коацервации. Ранее были предложены системы на основе различных ионных и неионных соединений, например, алкилкарбоновых кислот, этоксилатов спиртов и алкилсульфонатов. Нами были замечены аналогичные свойства для первичных аминов (C6-C12) и установлены способы разделения фаз путем добавления раствора электролита, полярного растворителя и противоиона. На основе выявленного феномена разработан ряд схем химического анализа биологических жидкостей и пищевых продуктов для определения в них антибактериальных лекарственных веществ (тетрациклинов, сульфаниламидов, карбапенемов) и пищевых красителей соответственно.

В докладе внимание уделено как общим характеристикам самоорганизующихся супрамолекулярных экстракционных систем и их применению в методах разделения и концентрирования, так и частному случаю, основанному на использовании первичных аминов.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-13-00020).

Адсорбенты с супрамолекулярной хиральностью: механизм разделения энантиомеров и применение в аналитической химии

Гуськов В.Ю., Аллаярова Д.А., Шаяхметова Р.Х., Шарафутдинова Ю.Ф.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
guscov@mail.ru

Задача разделения энантиомеров как в условиях хроматографии, так и при адсорбции из растворов, остаётся нерешённой по причине недостаточно высокой энантиоселективности, особенно при высоких концентрациях разделяемых веществ. При этом потенциал классических хиральных селекторов с молекулярной хиральностью практически исчерпан. Поэтому актуален поиск энантиоселективных адсорбентов, основанных на новых принципах хирального распознавания. В качестве таковых представляют интерес энантиоморфные кристаллы, а также их двумерные аналоги, обладающие специальной группой орнамента. Такие надмолекулярные структуры могут не обладать хиральностью на уровне отдельных молекул, но характеризуются наличием супрамолекулярной хиральности. Однако распознавание и разделение энантиомеров на таких поверхностях практически не изучено.

На основании существенной экспериментальной базы изотерм адсорбции энантиомеров на адсорбентах на основе 2D- и 3D-энантиоморфных кристаллов, а также MD-моделирования установлено, что распознавание оптических изомеров происходит в нелинейной области изотермы. Установлено, что для проявления энантиоселективности адсорбированные молекулы должны терять 3 поступательные степени свободы, то есть, адсорбция должна быть локализованной. Также, концентрация молекул адсорбата на поверхности кристаллов должна быть достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат и формирования упорядоченного слоя молекул энантиомера. При формировании второго слоя адсорбата энантиоселективность исчезает, так как второй и последующие слои взаимодействуют уже не с поверхностью энантиоморфного кристалла, а со слоем адсорбата. В случае начала формирования второго слоя до завершения формирования первого (изотермы III типа по БЭТ) наблюдается меньшая энантиоселективность, вплоть до полного её исчезновения.

Трансфер хиральности от поверхности в процессах разделения происходит не к отдельной молекуле адсорбата, а к объекту того же уровня иерархии – слою локализовано адсорбированных молекул. По этой причине разделение энантиомеров на таких адсорбентах возможно только при высокой степени заполнения поверхности. Нижняя граница способности к хиральному распознаванию находится в точке начала отклонения изотермы адсорбции от линейной; верхняя граница лежит при $\theta \approx 2$. Нижняя граница может лежать выше при наличии конкурентной адсорбции.

Разработанные адсорбенты были применены для разделения оптических изомеров в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии. Показано, что в жидкостной хроматографии разделения сопровождаются меньшим размыванием и большей энантиоселективностью по причине большей стабильности адсорбционного слоя. В условиях нф-ВЭЖХ успешно проведён анализ энантиомерного состава ряда продуктов тонкого органического синтеза, а также проведены полупрепаративные выделения оптически чистых веществ с последующим их анализом методами поляриметрии и ВЭЖХ-МС.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079.

Экстракция ионов металлов в системах хлорид натрия – оксиэтилированное ПАВ – вода

Елохов А.М., Станкова А.В., Изместьева В.А., Носкова М.А.
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
elhalex@yandex.ru

Неионные оксиэтилированные ПАВ являются приемлемой альтернативной органическим растворителям для концентрирования различных по природе веществ, в том числе ионов металлов. Расслаивание водных растворов ПАВ возможно при их нагревании выше определенной температуры (точки помутнения) или введения неорганической соли в качестве высаливателя. Хлорид натрия имеет невысокую высаливающую способность, поэтому расслаивание в системах наблюдается только при температурах выше комнатной, но его применение позволяет расширить экстракционные возможности систем, за счет хлорид-ионов, способных участвовать в процессе экстракции.

В работе рассмотрены закономерности распределения ионов металлов в системах, содержащих технические неионные ПАВ – оксиэтилированные нонилфенолы (неонол АФ 9-12, $C_9H_{19}(C_6H_4O)(CH_2CH_2O)_{12}H$), моноалкилполиэтиленгликоль (синтанол ДС-10, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, n = 10–12) или этоксилированный кокоалкиламин (ethomeen C/15, $H(CH_2CH_2O)_5$-RN-$(CH_2CH_2O)_5H$), хлорид натрия в качестве высаливателя и воду.

Визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений изучены фазовые равновесия в системах хлорид натрия – неонол АФ 9-12 (синтанол ДС-10 или ethomeen C/15) – вода в интервале температур 25–90°C и установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры осуществления экстракции во всех системах.

Наличие в молекулах ПАВ атомов кислорода, способных к протонированию обуславливает возможность концентрирования ионов металлов по гидратно-сольватному механизму в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов. Изучение распределения ионов металлов в присутствии хлороводородной и серной кислот позволило определить условия количественного извлечения таллия (III) и галиия в системах с неонолом АФ 9-12 и синтанолом ДС-10. Экстракция из кислых сред с использованием ethomeen C/15 оказалась невозможной, так как введение кислот в концентрации более 0,01 моль/л приводит к гомогенизации расслаивающейся системы вследствие протонирования ПАВ по атому азота аминогруппы.

Другим возможным направлением применения систем на основе оксиэтилированных ПАВ является концентрирование комплексных соединений ионов металлов с органическими реагентами, ПАВ при этом выступают в качестве фазообразователя. Изучение закономерностей распределения комплексных соединений сульфарсазена с катионами свинца, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола с катионами никеля и кобальта позволило предложить новые экстракционно-спектрофотометрические методики определения указанных металлов. Исследование показало, что ПАВ практически не влияют на устойчивость и состав образующихся комплексных соединений, но в некоторых случаях приводят к снижению чувствительности, вероятно, вследствие солюбилизации окрашенного соединения мицеллами ПАВ.

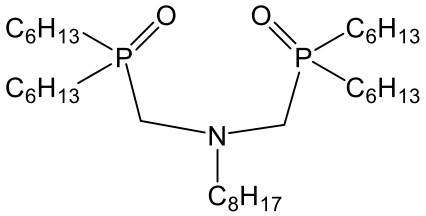
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

Мембранная экстракция трехзарядных катионов редкоземельных элементов N,N-бисдигексилфосфинилметилоктиламином

Зайцева Е.В., Чибирев О.Е., Кукарова М.В., Вахнина К.П., Гарифзянов А.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань
zaev@mail.ru

Все более широкое значение и распространение в различных сферах деятельности человека приобретают редкоземельные элементы (РЗЭ), обладающие уникальными химическими и физическими свойствами. Эти металлы относительно широко распространены в земной коре, но редко встречаются в высококонцентрированных отложениях, поэтому важной задачей является отделение РЗЭ от матричных и сопутствующих элементов. В качестве перспективного метода извлечения и концентрирования ионов РЗЭ все чаще рассматривается метод мембранной экстракции.

В настоящей работе исследованы мембранно-транспортные свойства нового реагента - N,N-бисдигексилфосфинилметилоктиламина, который был синтезирован в нашей лаборатории.



Установлено, что это соединение может быть использовано в качестве переносчика в процессах мембранной экстракции с импрегнированными жидкими мембранами (ИЖМ) трехзарядных катионов редкоземельных металлов (La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Er и Yb) из нитратных и перхлоратных сред.

Процесс мембранной экстракции в исследуемой системе осуществляется по механизму симпорта, движущей силой процесса является градиент концентраций нитрат- или перхлорат-ионов между отдающим и принимающим растворами.

Экспериментальные данные по проницаемости ИЖМ, в качестве жидкой фазы в которых использовался 0,2 М раствор переносчика в смеси керосин-дихлорбензол (1:1), имеют достаточно высокие значения - более 10^{-6} м/с для нитратных и выше 10^{-5} м/с для перхлоратных отдающих растворов. При этом проницаемости мембраны по отношению к разным РЗЭ оказались близки друг к другу при одинаковых условиях эксперимента. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованная экстракционная система может быть использована для группового концентрирования ионов РЗЭ.

Для проверки этого предположения была проведена мембранная экстракция Sm(III), Tb(III), и Yb(III) из перхлоратного раствора, содержащего десятикратные избытки катионов магния(II) и алюминия(III). В результате этого эксперимента были достигнуты коэффициенты разделения La(III)/Mg(II) более 1000 и La(III)/Al(III) более 100.

Микроэкстракционное выделение адреналина из биологических жидкостей на принципах супрамолекулярной экстракционной системы

Каспер С.В., Вах К.С.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
st085522@student.spbu.ru

В настоящее время в аналитической практике особое внимание уделяется микроэкстракционным методам разделения и концентрирования. С одной стороны это вызвано внедрением концепции «зеленой» аналитической химии, а с другой – возможностью проведения процедуры выделения целевых аналитов в микромасштабе и, как следствие, радикальное сокращение применяемых органических растворителей.

К числу перспективных экстрагентов, применяемых в жидкостной микроэкстракции, можно отнести супрамолекулярные экстракционные системы, которые представляют собой наноструктурированные ансамбли, образующиеся в коллоидных растворах амфифильных соединений в результате спонтанных и последовательных явлений самоорганизации и коацервации. Изначально, в гомогенном растворе амфифильного вещества протекает процесс самоорганизации и образование мицелл. Далее протекает процесс коацервации, в результате которого агрегаты, соединяясь в более крупные частицы, отделяются от коллоидного раствора и образуют *in situ* новую жидкую несмешивающуюся с водой фазу, обогащенную амфифильными соединениями (рис. 1).

Ранее в качестве супрамолекулярных экстракционных систем были использованы ионные и неионные соединения, например, алкилкарбоновые кислоты, этоксилаты спиртов и алкилсульфонаты, а разделение фаз проводили под действием триггера –сильного электролита, полярного растворителя, температуры или pH.

В настоящей работе использовалась система основанная на природном неионогенном ПАВ – алкилполигликозиде. В качестве триггера коацервации исследовали высшие карбоновые кислоты. Данная схема была применена для определения адреналина в биологических жидкостях. В оптимальных условиях предел обнаружения адреналина составил 1 нмоль/л. Диапазон определяемых концентраций – 3×10^{-9}–3×10^{-6} моль/л, относительное стандартное отклонение не превышало 7±1 %.

Схема анализа была апробирована на реальных пробах мочи и лекарственных препаратах.



Рисунок 1. Схема извлечения аналитов с использованием супрамолекулярной экстракционной системы

Разделение низкомолекулярных олигомеров лигнина методом масс-спектрометрии приращения ионной подвижности

Косяков Д.С., Ульяновский Н.В.
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия
d.kosyakov@narfu.ru

Лигнин, составляющий до 30% биомассы растений, является продуктом окислительной энзиматической полимеризации трех мономерных фенилпропановых предшественников (монолигнолов) – конифирилового, синапового и п-кумарового спиртов Учитывая разнообразие связей между ними, а также возможность частичного окисления с образованием альдегидных, кетонных и карбоксильных групп, макромолекулы лигнина могут приобретать чрезвычайно сложную разветвленную нерегулярную структуру. Все это диктует необходимость разработки новых подходов к предварительному разделению большого количества изомерных и изобарных лигнинных соединений.

Значительными перспективами в этом плане обладает масс-спектрометрия приращения ионной подвижности в несимметричном поле высокой напряженности.

На модельном образце – смеси продуктов ферментативной полимеризации конифирилового спирта была проведена оптимизация масс-спектрометрических параметров. Наибольшее количество наблюдаемых изомерных и изобарных соединений удается зафиксировать при величине разделяющего напряжения 3100-3300 В и максимально допустимой скорости подачи изопропилового спирта в качестве модификатора.

Наилучшее разделение с применением данного метода достигается для дилигнолов, например, наиболее интенсивному иону в масс-спектре соответствует как минимум 6 компонентов (рис.). Для каждого из них удалось получить МС/МС спектры, отличия между которыми подтверждают факт присутствия разных изобарных и изомерных компонентов.

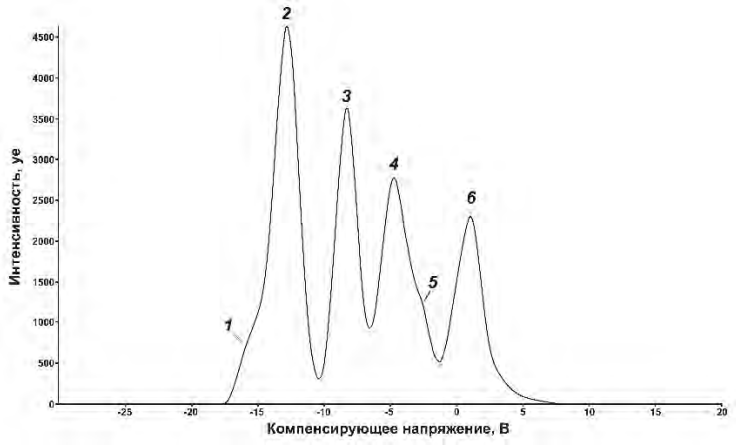


Рисунок. Разделение дилигнолов с m/z 357 методом масс-спектрометрии приращения ионной подвижности (FAIMS) при сканировании компенсирующего напряжения. Разделяющее напряжение 3300 В, модификатор – изопропанол.

С увеличением молекулярной массы аналитов разделение ухудшается, тем не менее для олигомеров лигнина с массами до 700 Да сохраняется возможность получения «чистых» МС/МС спектров, открывая дополнительные перспективы для структурных исследований лигнинных веществ.

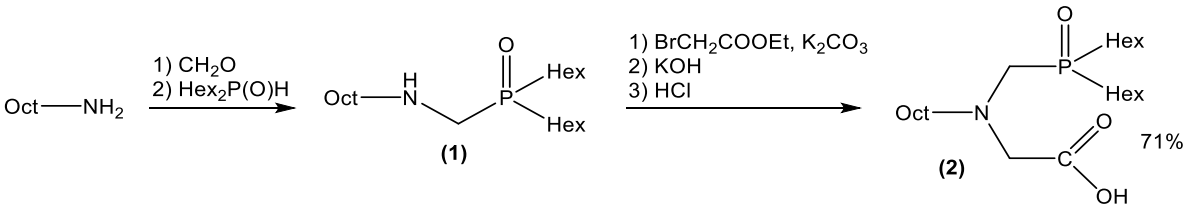
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20275).

Синтез и мембранная экстракция ионов Cu(II) N-(карбоксиметил)-N-(дигексилфосфорилметил)октиламином

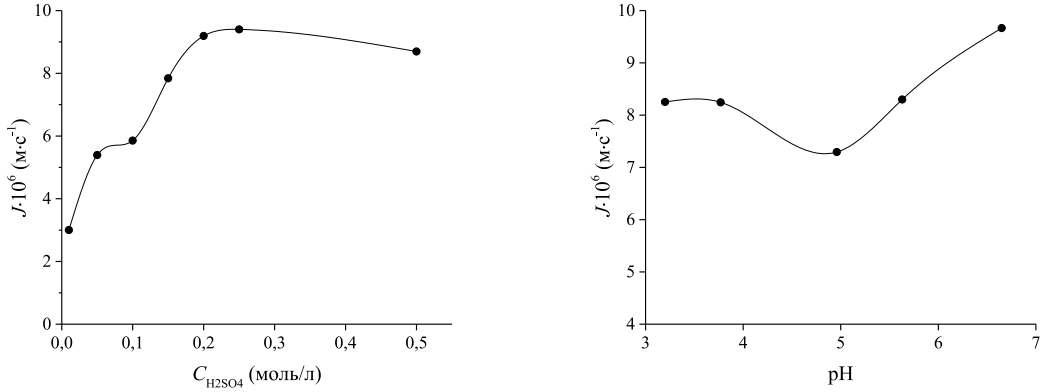
Мирзаянов И.И., Закиров А.М., Гарифзянов А.Р., Чибирев Е.О.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
ildar4016@mail.ru

На сегодняшний день в связи с возрастающим спросом промышленности на использование металлов, всё большую актуальность приобретают их вторичная переработка, а также новые методы добычи металлов из руд. Перспективными методами являются технологии экстракции, в том числе с использованием жидких мембран, с помощью которых можно осуществлять извлечение меди из кислых концентратов.

В настоящей работе предложен метод синтеза N-(карбоксиметил)-N-(дигексилфосфорилметил)октиламина в системе «монофосфорилированный амин-этилбромацетат-карбонат калия» в ацетонитриле. Предложенная методика синтеза позволяет получать аминофосфорильные соединения, содержащие карбоксиметильную группу, с различными заместителями у атомов азота и фосфора, что дает возможность в широких пределах варьировать липофильность комплексонов.



Полученный реагент был исследован в качестве мембранного переносчика ионов меди (II). Определены зависимости проницаемости мембраны, импрегнированной 0.1 М раствором соединения (2) в 1,2-дихлорбензоле, от концентрации серной кислоты в принимающей фазе ($pH_{отд.}$ 3.6) и pH отдающей фазы (C_{H2SO4} 0.1 М). Показано, что оптимальные условия концентрации меди достигаются при концентрации серной кислоты 0.2–0.3 М, а pH отдающей фазы 5.5–7.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90235.

Изучение экстракции аскорбиновой кислоты сополимером «Плуроник» методом люминесценции

Мокшина Н.Я.[1], *Минаков Д.А.*[1], *Пахомова О.А.*[2], *Соколова А.В.*[2]
[1]*Военно-воздушная академия имени проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина (г. Воронеж)*
[2]*Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина*
moksnad@mail.ru

Лекарственные препараты и пищевые добавки, в состав которых входит аскорбиновая кислота, занимают ведущее место в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. В связи с возрастающими случаями фальсификации этих объектов необходимы поиск и разработка новых экспрессных методик надежного определения аскорбиновой кислоты, включающих экстракцию целевого компонента. Нами в качестве экстрагента предлагается раствор блоксополимера «Плуроник».

Для экстракции аскорбиновой кислоты готовили ее водно-солевой раствор с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ мг/см^3 в насыщенном растворе сульфата аммония. Концентрации блоксополимера «Плуроник» в водных растворах составляли 0,04-0,09 г/см^3. Наиболее эффективны системы при соотношении объемов водно-солевой и органической фаз 10:4 и концентрации полимера 0,08-0,09 г/см^3: степень извлечения витамина достигает 90-91%.

С целью изучения комплексообразования в экстракционных системах на основе «Плуроника» нами получены спектры люминесценции растворов аскорбиновой кислоты и блоксополимера 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 (Ocean Optics).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что интенсивность люминесценции «Плуроника» в 4 раза выше, чем аскорбиновой кислоты. Анализ спектров люминесценции показывает, что «Плуроник» и аскорбиновая кислота вступают во взаимодействие и тем самым меняют свечение как по интенсивности, так и по положению полосы свечения. Вода сильно тушит люминесценцию как сополимера, так и аскорбиновой кислоты. Установлено также, что интенсивность свечения сополимера и аскорбиновой кислоты снижается по сравнению со свечением самого «Плуроника». Этот факт свидетельствует о том, что комплексообразование при экстракции аскорбиновой кислоты блоксополимером приводит к тушению люминесценции.

На основании результатов экстракции аскорбиновой кислоты и анализа спектров люминесценции образцов до и после экстракции нами установлен механизм комплексообразования в системе на основе блоксополимера «Плуроник» и предложены соответствующие схемы взаимодействия компонентов.

Замена ацетонитрила на экологически благоприятные растворители в ОФ ВЭЖХ: совместное определение хлорогеновых кислот и кофеина

Олейниц Е.Ю., Дейнека В.И.
НИУ «БелГУ», Белгород
oleinits_e@bsu.edu.ru

В обращенно-фазовой ВЭЖХ одним из самых распространенных органических модификаторов является ацетонитрил. Ацетонитрил обладает рядом физико-химических свойств, благоприятных для хроматографирования: относительная невысокая вязкость, отсутствие хромофоров в УФ и видимой областях, доступность высокоочищенного растворителя, пригодного для градиентного элюирования со спектрофотометрическим детектированием, низкая летучесть. Благодаря указанным свойствам ацетонитрил широко используется в практике лабораторий различного профиля. Однако при этом возникают проблемы, связанные с его утилизацией, поскольку ацетонитрил имеет такие недостатки как токсичность для человека и окружающей среды и относится к дорогостоящим растворителям. В связи с этим в последнее время в мировой практике наблюдается тенденция отказа от ацетонитрила в пользу экологически более благоприятных растворителей. Данное направление получило название «зеленая хроматография».

Возможность замены ацетонитрила на другие, экологически более благоприятные, растворители была исследована нами на примере разделения трех изомерных кофеоилхинных кислот и кофеина. Такая комбинация веществ встречается в таких природных источниках как зерна кофе и листовой чай мате. В работе изучена зависимость удерживания данных веществ от содержания каждого из компонентов в трехкомпонентных подвижных фазах «органический модификато-подкислитель-вода». Исследование осуществляли с помощью карт разделения, построенных по варианту относительного удерживания, которые позволяют оценить возможность разделения многокомпонентных смесей в широком диапазоне состава подвижных фаз. Установлено, что ацетонитрил может быть заменен на изопропанол или этилацетат с подкислителями ортофосфорной или муравьиной кислотам при полном разделении всех четырех компонентов

Экстракционно-электрохимическое выделение платиновых металлов с использованием водных двухфазных систем

Рудик И.С.[1], Моходоева О.Б.[1], Шкинев В.М.[1], Чернышова О.В.[2], Волчкова Е.В.[2], Марютина Т.А.[1]
[1]ГЕОХИ РАН, г. Москва
olga.mokhodoeva@mail.ru
[2]МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва
volchkovaev@bk.ru

Проблема выделения, разделения и концентрирования металлов платиновой группы (МПГ) приобретает особую актуальность в виду истощения рудных запасов, необходимости совершенствования существующих аффинажных технологий и способов пробоподготовки при определении МПГ в различных объектах. Трудности разработки эффективных методов извлечения данных металлов обусловлены не только их ультрамалыми содержаниями и сложным матричным составом объектов, но и требованиями безопасности, соответствия экологическим нормам, доступности.

В настоящей работе предложены новые подходы для селективного извлечения МПГ с использованием водных двухфазных экстракционных систем и последующего электрохимического выделения.

Водные двухфазные системы хорошо изучены для экстракционного извлечения различных биоорганических соединений, ионов тяжелых металлов, РЗЭ, радионуклидов. Для выделения платиновых металлов системы на основе водорастворимых полимеров и солей исследованы нами впервые. Использовали полимеры полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полипропиленгликоль (ППГ) с молекулярной массой 200-10000 при их содержании в системе от 8 до 30% масс. В качестве фазообразующих солей использованы сульфаты, нитраты, ацетаты, карбонаты натрия и аммония при их концентрации в системе от 10 до 60% масс. Показано, что в оптимальных условиях возможно количественное извлечение палладия(II) и платины(IV) из солянокислых и хлоридных растворов и разделение указанных металлов при варьировании состава фазообразующей соли двухфазной системы.

Установлено, что электрохимическим методом ионы палладия(II) и платины(IV) могут быть количественно выделены как из фазы полимера, так и солевой фазы. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме с использованием электрохимического комплекса ЭХК-1012, реализующего некомпенсационный способ измерения потенциала, и титановой пластиной ВТ1-0 в качестве катода. В процессе электролиза образуются нанодисперсные порошки черного цвета, характеризующиеся низкой адгезией к поверхности катода. Чистота получаемых образцов металлов составляет не менее 99.5%.

Таким образом, предложенный метод экстракционно-электрохимического выделения МПГ отличают нетоксичность и доступность используемых материалов, а также широкие возможности для внедрения как в технологические процессы, так и в практику химического анализа платиносодержащих объектов.

Определение ципрофлоксацина методом ВЭЖХ с использованием организованных сред

Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г., Симбирева Н.А.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов
Smirnovatd@mail.ru

Антибиотики ряда 4-хинолон-3-карбоновой кислоты относятся к третьему поколению антибактериальных средств, широко используемых в клинической практике. Введение фтора в положение 6 и пиперазина в положение 7 хинолонового цикла позволило получить соединения с широким спектром антибактериального действия, относительно малой токсичностью. Достижение положительного результата в лечебной практике и профилактике заболеваний в животноводстве и птицеводстве невозможно без организации контроля содержания основного вещества в фармацевтических препаратах, антибиотика в биологических жидкостях и пищевых продуктах. Часто используемым в практике химического анализа является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Целью работы явилось изучение возможности определения ципрофлоксацина методом ВЭЖХ в смеси антибиотиков с использованием организованных сред. Разделение компонентов смеси проводили в колонке Phenomenex Luna 5u C_{18}, как наиболее доступной и универсальной для решения задач анализа. Состав подвижной фазы подбирали экспериментально. Оптимальные параметры разделения смеси антибиотиков и максимальная высота хроматографического пика ципрофлоксацина наблюдались при соотношении компонентов подвижной фазы ацетонитрил: ацетатно-аммиачный буферный раствор 43:57 об./об. Ципрофлоксацин, как амфолитное соединение, в кислой среде переходил в протонирование состояние катиона, что обеспечивало однородность ионного состава исследуемого раствора. Оптимальным значением кислотности для элюирующей смеси явилось pH 4.3.

В качестве организованной среды исследованы α-, β-, γ- циклодекстрины, содержащие жесткие трехмерные полости. Циклодекстрины выступали в роли «хозяев» в процессе солюбилизации ципрофлоксацина, микропсевдофазы, с присущими ей локальными свойствами среды. Установлено, что только в присутствии γ – циклодекстрина наблюдалось увеличение высоты хроматографического пика в 1.5 раз.

Исследовалась возможность определения ципрофлоксацина в присутствии флюмеквина, окситетрациклина, тетрациклина и налидиксовой кислоты методом ВЭЖХ с помощью γ-ЦД. Серию растворов для построения градуировочного графика готовили следующим образом. В каждую пробирку вносили 1 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH 4), 0.25 мл 5.0×10^{-5} М γ-циклодекстрина, 4.1×10^{-5} до 1.4×10^{-7} М ципрофлоксацина, 0.2 мл 1.0×10^{-3} М налидиксовой кислоты, 0.4 мл 1.0×10^{-3} М флюмеквина, 0.1 мл 1.0×10^{-3} М тетрациклина, 1.0 мл 1.0×10^{-4} М окситетрациклина и буферный раствор до общего объема 5 мл, перемешивали. Из каждого раствора брали аликвоту 50 мкл, вводили в хроматограф. Показано, что определение ципрофлоксацина с помощью γ - циклодекстрина в смеси указанных антибиотиков возможно в диапазоне концентраций аналита 0.25-75 мкг/мл, ПрО 0.21 мкг/мл. С помощью разработанной методики определено содержание ципрофлоксацина в лекарственных препаратах различного производства. Правильность контролировали методом стандартной добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН (проект № 21-13-00267).

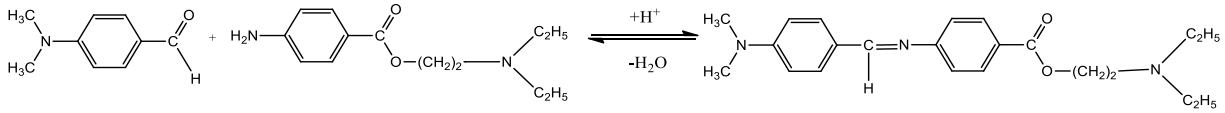
Смешанные мицеллы ПАВ как эффективные системы для концентрирования и определения новокаина

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, doroninsu@mail.ru

Известно, что дифильные вещества различной природы способны к формированию смешанных мицеллярных структур, способных резко изменять физико-химические свойства их водных растворов, а именно, солюбилизировать малорастворимые в воде соединения, увеличивая растворимость исходных реактантов и повышая, тем самым, их концентрации в системах, а также диспергировать малорастворимые аналитические формы, что может в значительной степени влиять на химические процессы взаимодействия органических реактантов.

Известно применение смешанных мицелл, в которых ПАВ одной природы отвечают за каталитические свойства аналитической реакции, например, ионные ПАВ, а другой, как правило, неионные ПАВ, за формирование двухфазных жидкостно-жидкостных систем. Так, предложен вариант спектрофотометрического определения гидразина, основанный на его конденсации с *пара*-диметиламинобензальдегидом (ДМАБА) с образованием азина и последующего концентрирования аналитической формы в мицеллярные фазы смешанных мицелл Тритона Х-114 и ДДС. Другим примером реализации в анализе смешанных мицелл Тритона Х-100 и ДДС является определение следовых количеств фурфурола в пробах воды. Метод основан на экстракции в точке помутнения фенилгидразона – окрашенного продукта реакции фурфурола с фенилгидразином в кислых средах.

Нами впервые предложена методика экстракционно-фотометрического определения новокаина, базирующаяся на реакции его конденсации с ароматическими альдегидами (ДМАБА или *п*-диметиламинокоричным альдегидом, ДМАКА) с образованием интенсивно окрашенных аналитических форм, оснований Шиффа (ОШ), в присутствии смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ [1].



Разработанный способ количественного определения новокаина включает обработку анализируемой пробы раствором органического реагента, полученным диспергированием ДМАБА в растворе ДДС. Такую реакционную смесь добавляют к пробе в количестве $4 \cdot 10^{-4} \le C \le 2 \cdot 10^{-3}$ М и $3 \cdot 10^{-3} \le C \le 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ М соответственно. Реакция конденсации протекает в среде цитратного буферного раствора (pH 2,5 – 3,5). Таким образом, в среде анионного ПАВ (ДДС) фиксируется образование продукта, что свидетельствует о каталитическом действии на скорость реакции конденсации ДМАБА с новокаином. Добавление в систему мицелл неионного ПАВ (Тритон Х-114) в количестве $2 \cdot 10^{-3} \le C \le 1 \cdot 10^{-2}$ М и насыщенного раствора хлорида натрия позволяет получить мицеллярно-насыщенные фазы смешанных мицелл, в которые и концентрируется аналитическая форма новокаина - ОШ.

Таким образом, предложенный способ сочетает в себе эффекты «псевдофазного» и «cloud point» концентрирования аналитических форм ОШ (эффект «двойного» концентрирования). Эффект «двойного» концентрирования позволил повысить чувствительность определения новокаина путем снижения его предела обнаружения на ~3 порядка (уровень сотых долей ПДК, нанограммовые количества).

Библиографические ссылки

1. Пат. 2715997 Российская Федерация. Способ количественного определения новокаина / С.Ю. Доронин, Т.А. Соколова. – Заявка № 2019135824 от 08.11.2019; опубл. 05.03.2020, Бюл. № 7.

Применение масс-спектрометрии приращения ионной подвижности для разделения изомерных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

Ульяновский Н.В., Воронов И.С., Косяков Д.С.
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия
n.ulyanovsky@narfu.ru

Применение в качестве компонента ракетного топлива высокотоксичного 1,1-диметилгидразина (несимметричного диметилгидразина, НДМГ) неотъемлемо приводит к попаданию данного соединения в окружающую среду. Благодаря его высокой реакционной способности в ходе окислительной трансформации образуется широкий круг продуктов, зачастую не уступающих по токсичности исходному гидразину.

Надежная идентификация всех компонентов таких сложных смесей весьма затруднена невозможностью их полного хроматографического разделения, а также наличием среди них большого количества изомерных и изобарных структур. В качестве альтернативы хроматографическим методам выступает масс-спектрометрия приращения ионной подвижности.

На примере трех изомеров (диметилгидразид муравьиной кислоты - ДМГ МК, 1,1-диметилмочевина - НДММ, 1,2-диметилмочевина - СДММ), выступающих в качестве важнейших продуктов деградации НДМГ исследовано поведение низкомолекулярных азотсодержащих соединений в несимметричном поле высокой напряженности.

Изучено влияние прикладываемого напряжения, а также типа используемого модификатора (азот, метанол, ацетонитрил, ацетон, этилацетат, а также азеотропная смесь ацетонитрила с водой) на разделение аналитов.

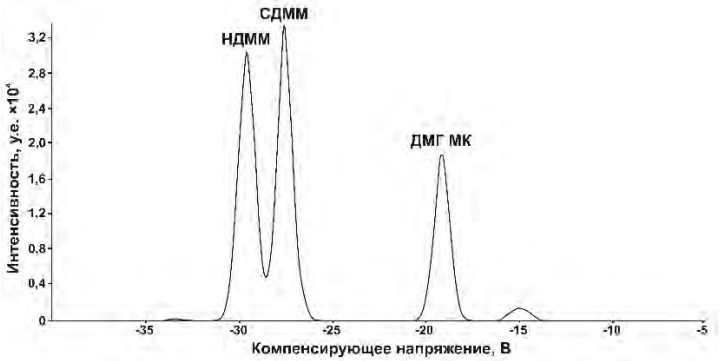


Рисунок. Разделение изомерных продуктов трансформации НДМГ в режиме масс-спектрометрии приращения ионной подвижности. Разделяющее напряжение 2900 В, модификатор – азеотропная смесь ацетонитрила с водой

Наилучшее разделение наблюдается при величине разделяющего напряжения в диапазоне 2500-3400 В и подаче азеотропной смеси в качестве модификатора (рис.). Несмотря на высокую эффективность разделения, данных подход существенно зависит от состава вводимого образца в источник ионов масс-спектрометра.

Для исключения подавления ионизации компонентами матрицы целевых аналитов, предложено сочетание масс-спектрометрии приращения ионной подвижности с предварительным хроматографическим отделением аналитов от присутствующих в образце компонентов.

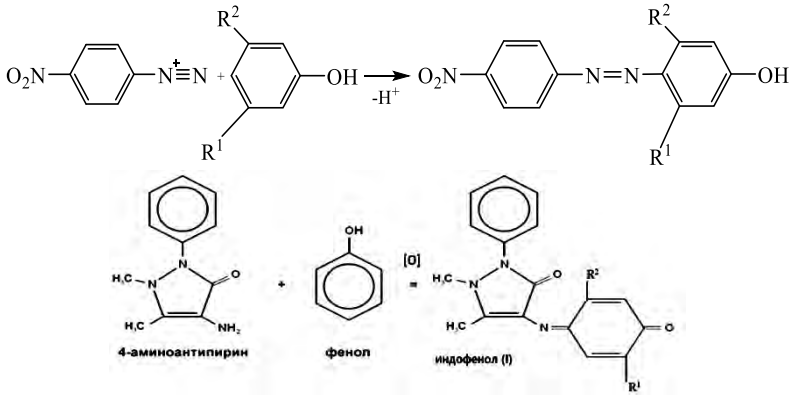
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке РФФИ (19-33-60011), гранта Президента РФ (МК-1866.2020.3) и Министерства образования и науки РФ (проект № 0793-2020-0007).

Мицеллярные фазы ПАВ как эффективные экстрагенты некоторых фенолов

Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии,
410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I
musja2525@mail.ru

Фенольные соединения – органические загрязнители, компоненты природных и сточных вод, которые влияют на вкус и запах питьевой воды и рыбы. Они токсичны (ПДК – в воздухе 5 мг/м³, в водоёмах 0,001 мг/л), склонны к бионакоплению в объектах окружающей среды (ООС), обладают канцерогенными свойствами. Для предотвращения негативного влияния фенолов на ООС, необходим надежный и экспрессный их контроль. Поэтому тест-определение как раздельного, так и суммарного их содержания на уровне долей ПДК, например, изомерных фенолов или фенолов с близкими свойствами, является актуальной аналитической задачей.

Для предварительного концентрирования и последующего суммарного и раздельного определения фенолов предложена методология мицеллярной экстракции в "точке помутнения" («cloud point» extraction, CP-экстракция). Экстрагентами являются разбавленные водные растворы неионных ПАВ, которые при нагревании, изменении pH, добавлении различных высаливателей разделяются на две изотропные фазы: обогащенную и обедненную ПАВ. Эффективность CP-экстракции может быть повышена реализацией двух аналитических реакций на примере систем: *4*-нитрофенилдиазоний – фенол - Тритон X-100 – NaOH и *4*-аминоантипирин – фенол – $K_3Fe(CN)_6$ – Тритон X-100 – Na_2CO_3 (определяют «фенольный индекс»).



R^1=R^2=H (фенол);
R^1=OH, R^2=H (резорцин);
R^1=R^2=OH (флороглюцин);
R^1=C_6H_5, R^2=H (нафтол);
R^1= CH_3, R^2=C_3H_7 (тимол)

Указанными реакциями неокрашенные фенолы переводили в окрашенные аналитические формы соответственно азосоединений или индофенолов. Интенсивность окраски полученных мицеллярных фаз регистрировали цифровым фотоаппаратом высокого разрешения. Для суммарного и раздельного определения содержания фенолов применяли как цветометрические (R, G, B- каналы), так и геометрические (площадь и периметр) параметры профилей лепестковых диаграмм. Параллельное проведение двух реакций позволило осуществить достоверную идентификацию низких содержаний исследованных фенолов. Так, линейность градуировочных зависимостей наблюдалась в пределах $2\cdot10^{-6}$-$5\cdot10^{-5}$ М для фенола и $1\cdot10^{-7}$-$2\cdot10^{-5}$ М для резорцина.

Мицеллярные фазы ПАВ являются не только альтернативой органическим экстрагентам, но и тест-средствами для разработки целого спектра методик, как идентификации фенолов, так и количественного их определения, не уступающего по прецизионности спектрофотометрическим вариантам. Показаны перспективы дальнейшего применения CP-экстракции для эффективного извлечения фенолов.

Микроэкстракционное выделение полициклических ароматических углеводородов из сухого молока в глубокие эвтектические растворители для последующего ВЭЖХ-ФЛ определения

Шакирова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
shakirovafiruza@mail.ru

Контроль качества пищевых продуктов является обязательным этапом для реализации мер безопасности и защиты здоровья человека. Благодаря низкой стоимости и возможности длительного хранения при комнатной температуре, одним из широко присутствующих в потребительской корзине продуктов является сухое молоко. Помимо основного состава в сухом молоке могут присутствовать примесные компоненты, представляющие опасность для здоровья человека. К таким веществам относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Они представляют собой соединения, содержащие два и более конденсированных бензольных кольца, концентрацию которых необходимо строго контролировать, поскольку они обладают канцерогенным, мутагенным, генотоксическим воздействием на человека даже в следовых концентрациях. Следовательно, разработка надежных, чувствительных и безопасных аналитических процедур для определения следовых концентраций ПАУ в сухом молоке является важной задачей современной аналитической химии.

Основной проблемой химического анализа молока является сложный состав матрицы пробы, что приводит к необходимости использования сложных процедур пробоподготовки. Высокое содержание жиров способствует удерживанию неполярных аналитов в пробе и снижает эффективность экстракции. В данной работе впервые предложен вариант извлечения ПАУ из пищевых продуктов за счет непосредственного образования глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в процессе пробоподготовки.

Реализована схема образования ГЭР в процессе гидролиза проб сухого молока. Показано, что образующиеся при гидролизе жирные кислоты формируют в присутствии ментола гидрофобную фазу ГЭР. Новый способ микроэкстракции нашел применение для хроматографического определения следовых концентраций ПАУ в сухом молоке. Оптимизированы условия микроэкстракционного выделения ПАУ (антрацен, бензо[*a*]антрацен, дибензо[*a,h*]антрацен, бензо[*ghi*]перилен, бензо[*a*]пирен, бензо*[b*]флуорантен, бензо[*k*]флуорантен, нафталин, пирен, фенантрен, флуорен, флуорантен, хризен). Достигнуты пределы обнаружения (3σ) ПАУ 0,25 мкг/кг.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

VIII. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Концентрирование ПХБ из почв дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией

Абрамян Л.А., Васенко Р.С., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
cheta97@yandex.ru

Промышленные выбросы предприятий могут содержать большое число токсичных веществ – стойких органических загрязнителей, включая полихлорированные бифенилы (ПХБ). Актуальным вопросом является контроль содержания ПХБ в объектах окружающей среды в широком диапазоне их концентраций.

Применение газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием позволяет проводить надежную идентификацию аналитов в природных объектах со сложной матрицей, однако особое внимание при разработке аналитических методик их определения необходимо уделить повышению чувствительности анализа за счет концентрирования. Техника дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME) является достаточно универсальной и позволяет проводить концентрирование аналитов после их предварительного извлечения из тех или иных объектов окружающей среды.

В данной работе исследовали применимость варианта DLLME для концентрирования ПХБ после предварительного их извлечения из почв и донных отложений различными экстрагентами. Проведенные исследования позволили определить в качестве оптимальных смеси растворителей ацетон:этилацетат (смесь №1) и ацетон:метанол:ацетонитрил (смесь №2). В качестве диспергирующих агентов изучали применимость ацетона, метанола и ацетонитрила, а в качестве экстрагента – хлороформа. Экспериментально установлено, что наиболее устойчивые экстракционные системы со всеми исследуемыми диспергирующими агентами достигаются с применением смеси № 2. Для всех изученных ПХБ наилучшее извлечение достигнуто при использовании в качестве диспергирующего агента ацетона. Подобраны оптимальные объемы компонентов, время и скорость центрифугирования смеси для количественного отделения экстракта. Предложенный способ концентрирования позволяет проводить ГХ-МС определение конгенеров в почвах различного состава на уровне 0.5 мкг/кг.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№20-43-235001 р_Наставник_Краснодар) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Оптимизация техники DLLME при ВЭЖХ-определении ПАУ в поверхностных водах

Арутюнян Ж.В., Семенова А.С., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
cheta97@yandex.ru

В природных объектах полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) распределены крайне неравномерно. Помимо этого, ввиду высокой канцерогенной опасности ПАУ, методики их определения должны быть достаточно «универсальными» с точки зрения диапазонов концентраций определяемых аналитов. Методики должны быть чувствительными и позволять прогнозировать развитие неблагоприятной экологической ситуации на ранних стадиях накопления ПАУ. Лимитирующей стадией определения ПАУ в сложных природных матрицах является пробоподготовка, которая должна обеспечивать высокую эффективность извлечения и концентрирование аналитов.

В данной работе исследована эффективность ВЭЖХ-определения ПАУ в поверхностных водах с применением техники дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME). Данный подход предполагает использование, как минимум, двух агентов – диспергирующего и экстрагирующего, – для повышения эффективности концентрирования аналитов. Проведенные нами исследования показали, что, в сравнении с индивидуальными растворителями, в качестве диспергирующиего агента более эффективны их смеси (1:1) типа ацетон : ацетонитрил, метанол : ацетонитрил. Смеси такого состава показали воспроизводимые результаты, сопоставимые степени извлечения, и могут быть использованы как эффективные при одновременном определении широкого спектра ПАУ, обладающих различными физико-химическими свойствами.

При определении ПАУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием системы «Shimadzu LC-30 Nexera», оснащенной флуориметрическим детектором «RF-20A/20Axs», пределы определения различных по строению ПАУ составили от 0.10 до 0.20 нг/л при степени извлечения 85–100%.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№20-43-235001 р_Наставник_Краснодар) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Применение различных вариантов экстракции для извлечения БАВ и последующего их определения в плодах Silybum marianum (L.) Gaertn

Балаева Ш.А., Рамазанов А.Ш.
Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43А, Махачкала, 367002 (Россия)
balashamsiyat@mail.ru

Лекарственно растительное сырье не потеряло популярность в фармацевтической промышленности, благодаря содержанию разных биологически активных веществ (БАВ), низкой токсикологической активностью и отсутствием побочных эффектов получаемых из них препаратов. Процесс экстракции в различных вариантах широко используется при химическом анализе лекарственного растительного сырья и извлечении из них БАВ. Плоды расторопши пятнистой [Silybum marianum (L.) Gaertn] (РП) является одним из не многих источников БАВ, после обработки, которых не остается отходов. Они служат источником жирного масла и флаволигнанов, после извлечения которых шрот содержит большое количество белка с незаменимыми аминокислотами, водорастворимых витаминов и минеральных веществ.

В данной работе представлены результаты использования различных способов экстракции БАВ из плодов РП для последующего их определения.

Извлечение жирного масла из плодов РП проводили двумя способами: сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода в течение 60 мин и н-гексаном в аппарате Сокслета в течение 14 часов. Полученные экстракты, состоящие в основном из триглицеридов жирных кислот, переводили в метиловые эфиры для определения последних на ГХ-МС. Извлечение флаволигнанов из шрота проводили этиловым спиртом. В полученных спиртовых экстрактах определяли общее содержание флаволигнанов спектрофотометрическим методом, качественный состав флаволигнанов определяли применением ВЭЖХ-ДМД-МС. Водорастворимые витамины извлекали из шрота раствором 1 % фосфорной кислоты под действием ультразвука в течение 1 часа. В извлечениях водорастворимые витамины определяли с использованием ВЭЖХ. В плодах и шроте определяли содержание дубильных веществ, для этого экстракцию проводили кипящей водой в течение 30 мин. Для определения органических кислот экстракцию проводили теплой водой (50 ° С) в течение 15 мин.

В жирном масле плодов РП идентифицированы и количественно определены насыщенные (пальмитиновая, стеариновая, миристиновая, эйкозановая) и ненасыщенные (олеиновая, линолевая, эйкозеновая и линоленовая) жирные кислоты. В спиртовых извлечениях шрота плодов РП определены такие флаволигнаны как силибин, силидианин, силикристин и флавоноид - таксифолин. В водных вытяжках плодов и шрота РП определены: витамины - тиамина хлорид, никотиновая кислота, никотинамид, пантотеновая кислота, цианокоболамин, фолиевая кислота, биотин, пиридоксин и рибофлавин; органические кислоты - щавелевая, яблочная, лимонная, янтарная, молочная и уксусная. Причем содержание этих кислот в шроте меньше, чем в плодах, что свидетельствует о переходе кислот в жирное масло. Следует отметить, что после СКФЭ-CO_2 содержание флаволигнанов, водорастворимых витаминов в шроте повышается.

Алкилирование серосодержащих соединений как метод их выделения из нефтей для масс-спектрометрического анализа

Борисов Р.С.[1,2], *Половков Н.Ю.*[2], *Старкова Ж.Е.*[2], *Заикин В.Г.*[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, 117198, Москва, Россия*
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 29, 119991, Москва, Россия*
borisov@ips.ac.ru

Одним из основных направлений повышения качества моторных топлив является снижение содержания в них сернистых соединений. При этом нефти большинства нефтегазоносных месторождений РФ являются высокосернистыми, что приводит к необходимости разработки промышленных процессов их обессеривания. Проведение таких работ, в свою очередь, требует детального изучения состава таких соединений для поиска наиболее оптимальных путей их превращений. Следует, однако, подчеркнуть, что, не смотря на высокое общее содержания серы в нефтях, большое разнообразие сернистых соединений ограничивает возможности их детектирования и установления строения даже с использованием высокочувствительных методов анализа на основе различных масс-спектрометрических подходов. В научной литературе описано достаточно большое разнообразие способов концентрирования аналитов такого рода. Одним из наиболее простых является метод, основанный на получении солей сернистых соединений [1]. При этом полученные соли можно напрямую анализировать мягкими масс-спектрометрическими методами или разрушать с последующим изучением состава с помощью газохроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС). Недостатком этого подхода является необходимость использования тетрафторбората серебра, что приводит к образованию комплексных соединений затрудняющих выделение целевых аналитов. Вместе с тем нами предложен удобный метод получения солей сернистых соединений в результате их взаимодействия со спиртами в присутствии трифторметилсульфоновой кислоты. В настоящей работе мы опробовали этот способ для выделения таких соединений из нефти и каменноугольной смолы.

В качестве объектов использовали нефть Ромашкинского месторождения и каменноугольную смолу производства Московского коксогазового завода. В раствор нефти или смолы в толуоле добавляли алифатический спирт (нонанол или деканол) и трифторметилсульфоновую кислоту. Полученная смесь выдерживали при 100°C в течении 5 мин, после чего верхний слой образовавшейся двухфазной системы отделялся. Нижний слой либо анализировали с масс-спектрометра с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker autoflex speed, либо обрабатывали щелочью и экстрагировали хлороформом. Полученные экстракты изучали с помощью ГХ/МС Thermo ISQ.

Анализ полученных результатов показал, что предложенных подход позволяет эффективно извлекать сернистые соединения для их последующего анализа различными масс-спектрометрическими методами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-73-20032).

Библиографические ссылки

1. M. Wang, S. Zhao, K.H. Chung, C. Xu, Q. Shi. Anal Chem, 87 (2) (2015), pp. 1083-1088.

Оптимизация условий извлечения ПХБ при их хроматомасс-спектрометрическом определении в почвах и донных отложениях

Васенко Р.С., Абрамян Л.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
cheta97@yandex.ru

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к стойким органическим загрязнителям, склонным к длительной миграции и дальнейшей аккумуляции в природных объектах. Несмотря на запрет применения продукции, содержащей ПХБ, в местах утилизации отходов, либо вблизи предприятий концентрации загрязнителей в почвах и донных отложениях могут достигать 5000 мкг/кг, при этом вдали от индустриальных центров суммарная концентрация этих веществ обычно не превышает 100 мкг/кг. Необходимость определения низких концентраций ПХБ в объектах окружающей среды ставят задачу разработки более чувствительных методик их определения. Важным вопросом при этом является пробоподготовка, а именно стадия извлечения (концентрирования) ПХБ из многокомпонентных природных матриц.

В данной работе исследовали возможность применения ультразвуковой жидкостной микроэкстракции для повышения эффективности извлечения полихлорированных бифенилов из почв и донных отложений. В качестве потенциальных экстрагентов изучали ацетон, метанол, ацетонитрил, этилацетат, изопропиловый спирт, а также их смеси в различном соотношении. Установлено, что смеси на основе ацетона показывают бо́льшие степени извлечения исследуемых ПХБ, из которых самой эффективной оказалась смесь ацетон : этилацетат. Установлено оптимальное время ультразвукового воздействия на исследуемые образцы для максимального извлечения ПХБ. Методом «введено-найдено» исследована применимость предложенного варианта извлечения ряда ПХБ в диапазоне концентраций 5 – 100 мкг/кг. В оптимальных условиях степени извлечения ПХБ составили 86 – 98 %. Детектирование компонентов проводили методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Предложенная схема извлечения ПХБ может быть в дальнейшем сочетаться с техникой концентрирования – дисперсионной жидкость жидкостной экстракцией, что позволит значительно снизить пределы определения разрабатываемой методики.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№20-43-235001 р_Наставник_Краснодар) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Характеристики способов извлечения фенилпропаноидов из водно-спиртовых экстрактов эхинацеи пурпурной *Echinacea purpurea* L. для последующего их хроматографического определения

Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Мещерякова Е.Е.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
elenashilko94@gmail.com

Принадлежащие к семейству *Asteraceae* растения рода *Echinacea* характеризуются антибактериальными, антипролиферативными и ингибирующими свойствами. Основной формой применения эхинацеи пурпурной *Echinacea purpurea* L. для фитотерапевтических целей являются водно-спиртовые экстракты, которые содержат фенилпропаноиды, проявляющие противовоспалительный, гипогликемический и умеренный антипролиферативный эффект. Для фитотерапевтических целей из эхинацеи водно-спиртовые экстракты получают мацерацией, кипячением в аппарате Сокслета, микроволновой, ультразвуковой и субкритической экстракциями, которые интенсифицируют подготовку растительного образца.

Целью настоящей работы является хроматографическое исследование водно-спиртовых экстрактов *Echinacea purpurea* L., полученных различными способами для оценки влияния способа экстракции на компонентный состав извлечения.

В качестве объекта исследования выбраны образцы эхинацеи пурпурной различных торговых марок. Экстракцию фенольных соединений из образцов проводили с применением ультразвуковой, микроволновой и субкритической экстракции, а также в условиях, прописанных соответствующей Фармакопейной статьёй. В качестве экстрагента во всех способах, за исключением фармакопейного, использовали 70%-ный этанол. Экстракты исследовали хроматографически на хроматографе LC 20 Prominence с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детекторами. Разделение аналитов осуществляли на колонке Luna C18 100Å, 250×2.0 мм, 5 мкм (Phenomenex, США). Идентификацию и количественное определение соединений в экстрактах эхинацеи проводили с использованием стандартных образцов.

В работе установлены оптимальные условия субкритической экстракции – 70% этанолом при температуре 120°С. Микроволновая и субкритическая экстракции сопоставимы друг с другом по эффективности извлечения аналитов. Экстракция по фармакопейной статье из эхинацеи позволяет извлечь максимальное количество фенольных соединений в пересчете на цикориевую кислоту. Проведен сравнительный анализ образцов эхинацеи, выращенных на различных территориях. В данном случае суммарное содержание фенольных соединений в 70%-ых водно-спиртовых экстрактах эхинацеи пурпурной в пересчете на цикориевую кислоту минимально у образцов «Травы Горного Крыма» и максимально у сырья, предоставленного компанией «Родные Травы». Среди всех изученных образцов наибольшее содержание рутина выявлено в сырье компании «Трав Горного Крыма». На основе полученных данных предложен коэффициент, характеризующий качество сырья эхинацеи и лекарственных препаратов на ее основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90045), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Определение остаточного количества продуктов биотрансформации зарина в моче отравленных крыс для дальнейшего изучения закономерностей изменения метаболомного профиля

Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
vokuevmihail@mail.ru

Боевые отравляющие вещества, к которым относятся фосфорорганические отравляющие вещества нервно-паралитического действия (зарин, зоман, VX и др.) – высокотоксичные соединения, которые ингибируют гидролиз ацетилхолина, связывая фермент ацетилхолинэстеразу. Химические соединения данного типа относят к боевым отравляющим веществам, поэтому их производство, использование и хранение строго контролируется организацией по запрещению химического оружия. Несмотря на существующие запреты во втором десятилетии XXI века были случаи использования такого рода химического оружия против мирных граждан, что позволяет судить об актуальности работ, связанных с улучшением контроля за обращением химического оружия с целью предотвращения подобных бесчеловечных инцидентов. Поэтому создание высокочувствительных аналитических методов для определения отравляющих веществ является довольно важной задачей для безопасности современного общества.

Целью данной работы являлось определение содержания продуктов биодеградации зарина (метилфосфоновой кислоты и изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты) в моче крыс, подвергнутых подкожному заражению раствором зарина, и исследование кинетических кривых выведения аналитов из организма животных через мочу.

Для получения достаточного количества биоматериала у пяти особей крыс отбирали мочу в течение месяца после отравления зарином. Также были отобраны контрольные образцы, то есть образцы мочи «чистых» крыс до отравления.

Определение аналитов проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для разделения аналитов использовали обращенно-фазовую хроматографическую колонку со смешанным типом удерживания. Предварительная подготовка проб включала в себя стадию очистки мочи на картриджах для твердофазной экстракции с полярным сорбентом. Пределы определения метилфосфоновой кислоты и изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты составили 100 и 5 нг·мл$^{-1}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-13-00057.

Определение следовых количеств фолиевой кислоты в БАД сложного состава методом ВЭЖХ с УФ детектированием

Голубицкий Г.Б.
ООО «Промомед», г. Москва
79651174697@yandex.ru

Фолиевая кислота (витамин B_9, ФК) – важнейшее биологически активное вещество, регулирующее и стимулирующее процессы кроветворения [1]. Количественному определению ФК и ее производных посвящено большое количество публикаций, как в фармакопейных изданиях, например, [2], так и в научной периодике [3–6]. В большинстве опубликованных работ для количественного определения ФК используют ВЭЖХ с УФ [2–5] и (или) МС/МС [5,6] детектированием. ФК растворима в кислых или щелочных растворах, в которых она нестабильна [1,4], и не растворяется в большинстве органических растворителей [1]. По этим причинам подготовка образцов для определения ФК в следовых (менее 0,01%) или ультраследовых (менее 0,0001%) [7] количествах в многокомпонентных образцах – сложная задача.

Нами разработана методика анализа БАД, содержащей 0,0002 % (масс.) ФК, более 94% термически обработанной смеси сгущенного молока, крахмальной патоки и сахара, около 5% черного пищевого альбумина, витамины С, B_6, соли железа (II) и меди (II). Оптимизированы условия пробоподготовки: показано, что максимальная стабильность ФК при ее полном извлечении из матрицы препарата достигается при использовании в качестве растворителя смеси (1:4) ДМСО – вода, содержащей 0,37% NH_3. При указанных условиях содержание ФК в стандартном растворе снижается менее чем на 2% за сутки. В испытуемом растворе аналогичное снижение происходит в течение двух часов, что связано с присутствием солей железа и меди. Методика селективна, предел количественного определения ФК в анализируемом растворе – 0,022 мкг/мл, в образцах БАД – 0,2 мкг/г (0,00002% или 0,2 ppm, или 10% от нормируемого содержания), извлечение ФК из образцов БАД – около 90%. Методика пригодна для контроля качества продукции, а более дорогое МС-детектирование не требуется.

Библиографические ссылки

1. Л.О. Шнайдман. Производство витаминов. М: Пищевая промышленность, 1973, С. 213–215.
2. Folic acid. European Pharmacopoeia, 7 ed. 2010. P. 2065–2066.
3. Sasaki K., Hatate H., Tanaka R. Determination of 13 vitamin B and the related compounds using HPLC with UV detection and application to food supplements. Chromatographia, 2020, V. 83, P. 839–851.
4. Kall M. A., Nørgaard P., Pedersen S. J., Leth T. Optimised extraction of folic acid from multivitamin-mineral preparations for liquid chromatographic analysis. J. Pharm. Biomed. Anal. 2000, V. 23, P. 437 – 445.
5. Chen P., Wolf W. R. LC/UV/MS-MRM for the simultaneous determination of water-soluble vitamins in multi-vitamin dietary supplements. Anal. Bioanal. Chem., 2007, V. 387, P. 2441–2448.
6. Nelson B. C., Sharpless K. E., Sander L. C. Quantitative determination of folic acid in multivitamin/multielement tablets using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 2006, V. 1135, P. 203–211.
7. Г.К. Будников. Определение следовых количеств веществ как проблема современной аналитической химии. Соросовский образовательный журнал, Т. 6, № 3, 2000. С. 45–51.

Подход к определению нефтяных компонентов в отходах и в водной среде методом тонкослойной хроматографии

Гребенкина А.В., Литвинова Т.А., Косулина Т.П.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар
grebenkinaanna94@mail.ru, soleado_STA@mail.ru, kosylina@rambler.ru

Актуальна проблема определения содержания углеводородов, смол и асфальтенов в нефтесодержащих отходах, а также оценки загрязнения водных объектов нефтяными компонентами в связи с мутагенными и канцерогенными свойствами нефтепродуктов. Решением данной проблемы является разработка подхода для определения состава вредных веществ нефтесодержащего отхода и их концентрации при эмиссии нефтепродуктов в водную среду на основе метода тонкослойной хроматографии.

Для определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды рекомендованы гравиметрический, ИК-спектроскопический, флуориметрический и газохроматографический методы анализа.

На кафедре технологии нефти и газа ФГБОУ ВО «КубГТУ» разработаны и апробированы оригинальные методики на основе количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Sorbfil с автоматическим аппликатором.

Методика определения состава нефтяных компонентов позволяет выполнить измерения массовой доли углеводородов, смол и асфальтенов в пробах нефтесодержащих отходов. Метод включает экстракцию ацетоном и хлороформом, концентрирование и хроматографическое разделение в тонком слое веществ экстракта в системе подвижных растворителей гексан – четыреххлористый углерод – ледяная уксусная кислота, применение тонкослойной хроматографии и расчет содержания анализируемых веществ в смеси методом простой нормировки.

Методика определения эмиссии загрязняющих веществ из отходов позволяет количественно установить содержание нефтяных компонентов в водных вытяжках из нефтесодержащих отходов в диапазоне массовых концентраций от 0,05 до 20,0 мг/дм^3. Метод включает выделение эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из водной вытяжки нефтесодержащих отходов экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическое отделение нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия. С помощью денситометра методом абсолютной калибровки с внешним стандартом производится количественное определение нефтепродуктов.

Разработанные методики на основе тонкослойной хроматографии с применением денситометра Sorbfil просты и доступны в применении, обладают высокой точностью и позволяют быстро провести два вида количественных расчетов: определение процентного содержания углеводородов, смол и асфальтенов в нефтешламе и массовой концентрации нефтепродуктов, мигрирующих в воду.

Спектрофотометрический и хроматографические методы определения антоцианов: возможности и ограничения

Дейнека В.И., Саласина Я.Ю., Дейнека Л.А.
НИУ БелГУ, Белгород
deineka@bsu.edu.ru

Антоцианы (**Ац**), вторичные метаболиты растений, представляют интерес как природные красители и мощные водорастворимые антиоксиданты, объясняющую высокую биологическую активность. Являясь представителями обширного класса флавоноидов, **Ац** отличаются существованием в водных растворах нескольких pH-зависимых форм, осложняющих методы определения этих соединений. Другая причина – высокая химическая лабильность **Ац**, приводящая к ряду превращений, включая само- и гетеро-конденсацию, приводящим к необратимому превращению «мономерных» **Ац** в полимерные и/или пираноантоцианы.

Спектрофотометрия в видимой области электромагнитного света используется благодаря образованию в сильнокислой среде окрашенной флавилиевой формы. Это позволяет определять **Ац** на фоне даже превосходящих концентраций иных сопутствующих экстрактивных веществ - фенольных кислот, флавоноидов и др. Однако «полимерные» (как и пираноантоцианы) **Ац** вносят порой существенный вклад в суммарную абсорбцию видимого света, поэтому для количественного определения антоцианов в мировой практике предложена дифференциальная спектрофотометрия. Наши исследования показали, что этот метод далеко не всегда может быть применен. При преимущественном направлении превращения флавилиевой формы в полуацетальную его применение может быть частично оправдано. Но при большом вкладе депротонирования, что напрямую связано с ацилированием **Ац** замещенными коричными кислотами, - с образованием хиноноидных форм использование метода не допустимо. При этом есть вопросы и к применимости метода в первом из указанных выше случаев, поскольку нет доказательств неизменности электронных спектров поглощения полимерных антоцианов при изменении pH. Хроматографические методы (ОФ ВЭЖХ и гидрофильная хроматография) при спектрофотометрическом и масс-спектрометрическом детектировании могут быть эффективно использованы для качественного и количественного определения **Ац**. В работе определены эффективные методы экстракции, очистки и концентрирования **Ац**, и предложен хроматографический метод количественного определения «мономерных» **Ац**.

Использование дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции для определения производных стероидных гормонов в моче человека

Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
catherine_dmitrieva@outlook.com

Стероидные гормоны – соединения, синтезируемые из общего предшественника холестерола и играющие значительную роль в развитии и функционировании организма. Выделяют нескольких классов стероидных гормонов, основываясь на общности некоторых регуляторных функций: андрогены, эстрогены, прогестины, минералокортикоиды и глюкокортикоиды. Ввиду важности этих соединений для человека, возникает необходимость в разработке способов их определения в моче человека.

Принимая во внимание широкий диапазон концентраций данных соединений в моче (от десятых нг/мл до тысяч нг/мл), необходима разработка методик, способных охватить данный диапазон концентраций. Наиболее распространенным и удобным подходом в этих целях является применение дериватизации в сочетании с такими методами концентрирования как твердофазная или жидкость-жидкостная экстракция. Данные способы экстракции имеют ряд недостатков включая использование больших объемов токсичных растворителей, сложность и длительность процедур.

Альтернатива данным подходам с учетом критериев зеленой химии была предложена в 2006 г. и получила название дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции. В данном способе используют смесь растворителей – экстрагента и диспергента, которую быстро вводят в анализируемый раствор, что обеспечивает большую поверхность контакта фаз и, как следствие, высокие степени извлечения аналитов.

В то же время дериватизация позволяет увеличить чувствительность определения стероидных гормонов методами хромато-масс-спектрометрии благодаря увеличению эффективности их ионизации. В настоящее время используют несколько дериватизирующих агентов, среди которых одним из наиболее удобных является гидроксиламин ввиду простоты протекания реакции.

Разработанный нами способ включал несколько этапов пробоподготовки: ферментативный гидролиз с использованием фермента кишечной палочки (E. coli) для декоюъюгации глюкуронидов; дисперсионную жидкость-жидкостную микроэкстракцию с использованием ацетона и хлороформа в качестве экстрагента и диспергента, соответственно; дериватизацию для увеличения чувствительности определения целевых аналитов. Анализ проводили с использованием обращенно-фазовой ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием. В оптимальных условиях значения пределов обнаружения составили 0.1–0.25 нг/мл.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № FZEN-2020-0022 Минобрнауки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-43-230004 р_а, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Применение реакционной газовой хроматографии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией в токсикологических исследованиях

Корягина Н.Л., Савельева Е.И., Хлебникова Н.С.
Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека»
Федерального медико-биологического агентства
Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский
nkoryagina@mail.ru

Метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), основанный на специфическом взаимодействии аналита и сорбента, нанесенного тонким слоем на иглу шприца обеспечивает эффективное разделение, выделение, очистку и концентрирование следовых количеств аналитов из сложных матриц. Выбор сорбента определяется физико-химическими свойствами аналитов и составом исследуемой пробы. Извлечение аналитов может быть проведено из равновесного пара (альтернатива ПФА) или путем погружения микроволокна в образец (альтернатива ЖЖЭ или ТФЭ в зависимости от фазы сорбционного покрытия). Метод ТФМЭ в сочетании с реакционной газовой хроматографией позволяет проводить анализ нелетучих, полярных органических соединений. Дериватизация аналитов может быть проведена в пробе или на микроволокне. Подход, основанный на дериватизации аналитов в пробе с последующим отбором дериватов на микроволокно, был успешно применен к определению фторацетата натрия и продуктов гидролиза дихлор(2-хлорвинил)арсина в биопробах. Этилирование фторацетата натрия в кислой среде в сконцентрированном органическом экстракте биопробы позволило достигнуть предела обнаружения на уровне 5 нг/мл [1]. Дериватизация устойчивым в водной среде 1,3-пропандитиолом 2-хлорвиниларсонистой кислоты непосредственно в пробе мочи позволила определять аналит на уровне 0,1 нг/мл [2]. Подход, основанный на извлечении аналитов на микроволокно с последующим их силилированием на микроволокне был реализован при определении *О*-алкилметилфосфоновых кислот в моче на уровне от 1 до 5 нг/мл [3]. Дериватизация аналитов в пробе с последующим концентрированием дериватов в режиме погружения микроволокна в пробу были применены в процедуре определения реактивированного из состава белковых аддуктов О-пинаколилметилфторфосфоната в плазме крови (предел обнаружения 0,25 нг/мл) [4] и процедуре определения продуктов гидролиза 2-дихлордиэтилсульфида в биопробах (предел обнаружения тиодигликоля и его оксида после их конверсии в перфторированные производные составил 1 нг/мл) [5].

Селективное извлечение аналитов из матрицы методом ТФМЭ, правильный выбор дериватизирующего реагента позволяют использовать рутинное аналитическое оборудование в анализе метаболитов ксенобиотиков в биопробах.

Библиографические ссылки

1. Handbook of the Toxicology of Chemical Warfare Agents, 3rd ed. Academic Press/Elsevier, Amsterdam, 2020, pp.215-238. ISBN: 978-0-12-819090-6, 1284 pp.
2. Н.Л. Корягина, Е.И. Савельева, Е.С. Уколова и др. // Токсикологический вестник. – 2013. – №3. – С. 21-29
3. Н.Л. Корягина, Е.И. Савельева, Н.С. Хлебникова и др. // Масс-спектрометрия. – 2015. – Т. 12. – № 4. – С. 236-246.
4. Н.Л. Корягина, Е.И. Савельева, Н.С. Хлебникова и др. // Токсикологический вестник. 2014; 4: 39-46.
5. Н.Л. Корягина, Е.И. Савельева, Н.С. Хлебникова и др. // Масс-спектрометрия. – 2017. Т. 14. № 2. С. 124-132.

Разработка жидкостно-жидкостной микроэкстракции с флотационной деэмульсификацией для концентрированияэфиров *о*-фталевой кислоты из этилового спирта и крепких спиртных напитков

Крылов В.А., Мосягин П.В., Панфилова Е.А., Селивёрстов М.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
k658995@mail.ru

Эфиры *о*-фталевой кислоты (*о*-фталаты) является часто встречающимися и высокотоксичными загрязнениями. Присутствие *о*-фталатов в этаноле обусловлено поступлением этих веществ из пластифицированных конструкционных материалов. Диэтилфталат используется также в качестве денатурирующей добавки для этанола, полученного не из пищевого сырья.

В качестве пробоподготовки выбран метод жидкостно-жидкостной микроэкстракции с диспергированием экстрагента, позволяющий проводить эффективное концентрирование примесей. Существенным ограничением выбранного метода является стадия деэмульсификации, обычно реализуемая с помощью центрифугирования. Это усложняет автоматизацию методик с концентрированием, вызывает риск разрушения стеклянных ампул для микроэкстракции и удлиняет процесс пробоподготовки. Для решения данной проблемы предложено проводить деэмульсификацию флотационным методом. В этом случае микрокапли экстракта сорбируются пузырьками барботируемого воздуха, достигают поверхности водной фазы и агрегируют.

Разработана методика высокочувствительного газохроматографического определения *о*-фталатов в этаноле и крепких спиртных напитках с микроэкстракционным концентрированием и электронозахватным детектированием. В качестве экстрагента применили *п*-ксилол. Диспергирование фазы экстрагента проводили с помощью ультразвукового излучения. Он удовлетворяет требованиям к экстрагентам, обладает невысоким значением давления насыщенных паров, что важно для снижения потерь экстракта при флотационной деэмульсификации. Диспергирование экстрагента и разрушение эмульсии проводили в концентраторе, позволяющем барботировать воздух из капилляра, находящегося в нижней части концентратора. Барботирование воздуха осуществляли с помощью портативного насоса ПУ-2Э. Сбор экстракта проводили в капилляре, припаянном к верхней части ампулы-концентратора. Установлено, что агрегирование фазы экстракта происходит за 1 минуту, что в 10 раз быстрее, чем при использовании центрифугирования. Достигнуты коэффициенты концентрирования *о*-фталатов 30-100, а пределы их обнаружения понижены до $5 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Определение стабильных маркеров фосфорорганических токсичных химикатов в конструкционных материалах методом ВЭЖХ-МС/МС

Ленинский М.А., Савельева Е.И., Васильева И.А., Каракашев Г.В.
Федеральное государственное унитарное предприятие «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агенства России. 188663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово
m.leninskii@ya.ru

В процессе перепрофилирования предприятий по уничтожению химического оружия важной задачей является оценка возможного остаточного загрязнения и выявления незафиксированных фактов контаминации фосфорорганическими отравляющими веществами (ФОВ) инфраструктуры этих предприятий. В прошлом основу арсенала химического оружия составляли О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоат (VR), изопропиловый эфир фторангидрида метилфосфоновой кислоты (зарин, GB) и пинаколиловый эфир фторангидрида метилфосфоновой кислоты (зоман, GD). Разработана процедура многоцелевого скрининга группы ретроспективных маркеров загрязнения ФОВ, включающая 9 стабильных продуктов трансформации ФОВ, представленных четырьмя моно- и пятью диалкиловыми эфирами метилфосфоновой кислоты. Также в группу маркеров включены персистентный VR и продукты его трансформации: *бис*(2-диэтил-аминоэтил) дисульфид и S-2-(диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоат. Новизна подхода заключается в возможности определения аналитов, значительно различающихся по физико-химическим свойствам, в рамках единой процедуры пробоподготовки и ВЭЖХ-МС/МС анализа в смывах с поверхностей и измельченных твердых пробах конструкционных материалов различного матричного состава. В образцах с установленными при проведении скрининга признаками контаминации ФОВ предусмотрено количественное определение по разработанной нами и аттестованной методике (№ ФР.1.31.2020.36539) VR и токсичного продукта его гидролиза S-[(2-диэтиламино)этил] метилфосфонотиоата в смывах и твердых образцах методом ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения.

Для взятия смывов с поверхностей использованы тканевые тампоны, которые в герметичной упаковке и в замороженном виде могут быть перемещены от места пробоотбора в стационарную лабораторию. При двухстадийной экстракции тампонов метанолом степень извлечения VR и S-[(2-диэтиламино)этил] метилфосфонотиоата составила 73 % и 100 %, соответственно. При анализе измельченных твердых материалов основными проблемами являются матричный эффект и низкие степени извлечения аналитов из материалов. Для внутреннего стандарта (параоксона) матричный фактор при анализе кирпича, пластика ABS, полипропилена, бетона, плитки глазурованной, металла и силикона находился в диапазоне 85-100 %. Пределы обнаружения изученных стабильных маркеров для ретроспективного установления загрязнения материалов фосфорорганическими токсичными химикатами составляют 0,05 – 2,5 мг/кг. При этом наиболее высокие (0,5-2,5 мг/кг) пределы обнаружения установлены для полных эфиров метилфосфоновой кислоты. Степень извлечения большинства изученных маркеров из кирпича, пластика ABS, полипропилена и бетона через 30 мин после нанесения в среднем составляет 20 – 30 %, но резко снижается через 48 ч после нанесения. Хуже всего маркеры загрязнения фосфорорганическими токсичными химикатами извлекаются из металлических изделий и резины.

Применение сверхсшитого и магнитного сверхсшитого полистиролов при определении метаболитов нитрофуранов в пищевых продуктах методом ВЭЖХ-МС/МС

Мелехин А.О.[1,2], *Толмачева В.В.*[1], *Шубина Е.Г.*[2], *Дмитриенко С.Г.*[1], *Апяри В.В.*[1], *Грудев А.И.*[2], *Золотов Ю.А.*[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*
[2]*Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория, Россия, 111622 Москва, ул. Оранжерейная, д. 23*

В настоящее время идентификацию и определение метаболитов нитрофуранов в пищевых продуктах чаще всего проводят методом ВЭЖХ-МС/МС. Несмотря на высокую селективность и специфичность масс-спектрометрического детектирования, в большинстве случаев такое определение проводят после сложной проподготовки, направленной на выделение целевых аналитов из пищевых продуктов с использованием различных растворителей, с последующим очисткой полученных экстрактов для минимизации матричных эффектов методами жидкостной или твердофазной экстракции.

Проблемы, возникающие при определении метаболитов нитрофуранов, в основном связаны с пробоподготовкой: необходимостью проведения кислотного гидролиза для освобождения метаболитов, связанных с белками, дериватизацией – для получения более гидрофобных производных и дополнительных методов очистки – для удаления мешающих компонентов и минимизации матричных эффектов. На этом фоне перспективным является поиск как новых дериватизирующих агентов, так и новых вариантов пробоподготовки, в том числе основанных на твердофазной (**ТФЭ**) и магнитной твердофазной экстракции (**МТФЭ**).

В настоящей работе для дериватизации метаболитов нитрофуранов мы предлагаем использовать новый дериватизирующий агент 5-нитро-2-фуральдегид (**5-НФА**), а для очистки гидролизатов, получаемых в процессе пробоподготовки пищевых продуктов – сверхшитый (**ССПС**) и магнитный сверхшитый полистиролы (**МССПС**), которые ранее для этих целей не применяли. Важно отметить, что метаболиты нитрофуранов взаимодействуют с 5-НФА с образованием исходных нитрофуранов. Таким образом при использовании этого дериватизирующего агента становится возможным заранее выбрать условия пробоподготовки и определения с помощью нитрофуранов, а не продуктов дериватизации метаболитов, что ускоряет анализ и снижает его стоимость. Цель работы состояла в изучении особенностей дериватизации метаболитов нитрофуранов с 5-НФА, идентификации полученных продуктов и оценке возможности использования ССПС и МССПС П-3 для сорбционной очистки гидролизатов, полученных в процессе пробоподготовки куриного мяса, яиц и меда перед ВЭЖХ-МС/МС определением.

Работа выполнена при финансовой поддержке (проект МД-1448.2021.1.3).

Определение низких концентраций пинаколилового спирта в матрицах сложного состава

Новикова И.В., Алексенко С.С., Новиков Р.И., Смирнова Ж.В.
Центральная лаборатория по химико-аналитическому контролю за работами в области химического разоружения Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») ГНЦ РФ, Москва
dir@gosniiokht.ru

Задача постоянного совершенствования способов и подходов определения и снижения пределов обнаружения как самих токсичных химикатов, так и продуктов их деструкции или прекурсоров связана с существующей угрозой применения химического оружия в террористических атаках и локальных конфликтах. Определенную трудность при анализе различных матриц сложного состава представляют высоколетучие соединения, к которым относится 3,3-диметилбутан-2-ол (пинаколиловый спирт, ПС), являющийся маркером токсичного химиката *О*-пинаколилметилфторфосфоната. В определении легколетучих, полярных, термически лабильных, а также нелетучих веществ в газовой хроматографии применяют подход, состоящий в дериватизации исходных соединений. Однако силильные производные ПС и процесс их получения имеют ряд недостатков. Улучшение характеристик реакции силилирования применением в качестве реагента фенилдиметилхлорсилана, а также ацилирования с *п*-толилизоцианатом позволило повысить надежность идентификации ПС, однако, детектируемые количества не превышали 1 мг/л. Эта величина отвечает требованиям профессиональных тестов Организации по запрещению химического оружия к количественному содержанию компонентов в смеси, однако не позволяет идентифицировать следовые количества.

Разработана методика определения низких концентраций ПС на основе анализа равновесной паровой фазы с использованием хромато-масс-спектрометра. Оптимизированы условия определения, изучено влияние температуры, времени термостатирования, фазового соотношения, присутствия высаливателя на количественные характеристики ПС. Показано быстрое установление равновесия в системе конденсированная фаза–пар (5 минут) в интервале температур 60–95 °С. Повысить чувствительность определения ПС в водных средах (> 3 раз) позволяет процедура высаливания; варьирование фазового соотношения увеличивает ее в 1,3 раза. Предел обнаружения в воде составил 0,5 мкг/л. Метод применен для соединений в природных матрицах (почве, воде, снеге), косметических (масле для тела) и антисептических (санитайзере) средствах.

Для сравнения результатов и повышения достоверности идентификации ПС в различных матрицах были разработаны процедуры дериватизации с участием ряда перфторацильных реагентов (гептафторбутирилимидазола, гептафтормасляного и пентафторпропионового ангидридов и N-метил-бис-(трифторацетамида).

Применение техники QuEChERS для ТФЭ ПАУ при их хроматомасс-спектрометрическом определении в почвах и донных отложениях различных типов

Овсепян С.К., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
suzannaddd7@mail.ru

Стойкие органические загрязнители с выраженной канцерогенной активностью требуют тщательного контроля их содержания в объектах окружающей среды. К числу таковых относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), по уровню биологического воздействия на человека они причислены к разряду суперэкотоксикантов. Почвы и донные отложения – основные экологические объекты, депонирующие ПАУ. Они разнообразны по структуре и свойствам, характеризуются наибольшей представительностью для оценки загрязнения территории. Разнообразие сложных органоминеральных матриц почв и донных отложений затрудняет извлечение, концентрирование и последующее хроматографирование полиароматических углеводородов, ввиду чего возникает необходимость очистки экстрактов в процессе подготовки проб к анализу. Широкое применение для удаления мешающих компонентов матрицы исследуемого образца получили сорбционные методы, а именно твердофазная экстракция (ТФЭ).

В данной работе оптимизированы условия подготовки проб по технике QuEChERS, предполагающей очистку экстрактов методом дисперсионной ТФЭ. Нами изучено влияние УЗ-обработки проб при одновременном экстракционном извлечении ПАУ и очистке экстракта. Показана эффективность техники QuEChERS в сравнении с двухстадийным вариантом пробоподготовки, предполагающим предварительное УЗ–извлечение ПАУ из образца и последующую очистку экстракта в режиме динамической ТФЭ. Экстракты анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии в режиме селективно-заданных масс на приборе “Shimadzu GCMS-QP 2020”, Япония.

Показано, что пробоподготовка в случае анализа образцов песка, суглинистых почв и илистых донных отложений по технике QuEChERS более эффективна для количественного извлечения аналитов. Кроме того, она более экспрессна и требует меньшего расхода реактивов. Степени извлечения ПАУ при подготовке проб по данной технике для образцов песка и донных отложений варьируют в пределах 80–100%, почв – 60–99 %, в случае двухстадийной пробоподготовки: для песка – 50–100%, донных отложений – 60–85 %, почв – 30 – 78 %.

Исследования проводились в рамках проекта РФФИ 19-43-230003 р_а с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр”.

Влияние курения и употребления пищи на состав выдыхаемого воздуха

Осипова А.К.[1], *Гашимова Э.М.*[1], *Темердашев А.З.*[1], *Порханов В.А.*[2], *Поляков И.С.*[2], *Перунов Д.В.*[2]
[1]*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар,*
[2]*Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С. В. Очаповского, г. Краснодар*
elina.gashimova@yandex.ru

В настоящее время анализ выдыхаемого воздуха является перспективным подходом для выявления новых биомаркеров различных заболеваний. Анализ выдыхаемого воздуха уже активно применяют в клинической практике для диагностики некоторых заболеваний, а также активно ведутся научно-исследовательские работы по выявлению новых биомаркеров других заболеваний, таких как рак легких.

Газовая хромато-масс-спектрометрия является наиболее надежным и информативным методом анализа выдыхаемого воздуха, позволяющим исследовать профиль летучих органических соединений качественно и количественно. Уже проведено много исследований в целях выявления биомаркеров различных заболеваний среди летучих органических соединений из выдыхаемого воздуха, однако, до сих пор не выявлен некий перечень биомаркеров, позволяющих надежно выявлять некоторые заболевания. Частично это может быть объяснено тем, что в различных исследованиях значительно варьируются такие параметры, как условия проведения отбора и анализа проб, методы статистического анализа данных, количество участников исследования и другие, однако, немаловажным аспектом является влияние различных факторов на профиль ЛОС из выдыхаемого воздуха, вследствие чего некоторые экзогенные компоненты могут ошибочно попасть в список биомаркеров, что повлечет за собой множество ложноположительных и ложноотрицательных результатов.

В рамках данного исследования применяли ГХ-МС с предварительным концентрированием летучих органических соединений в сорбционных трубках с сорбентом Tenax для анализа проб выдыхаемого воздуха некурящих людей и курильщиков с целью изучения изменчивости состава выдыхаемого воздуха после курения и употребления пищи во времени. Выявлены некоторые соединения, подверженные влиянию данных факторов, что необходимо учитывать при решении задач идентификации биомаркеров различных заболеваний.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № FZEN-2020-0022 Минобрнауки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90033, с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Экстракционно-хроматографическое определение фенольных кислот в краевых цветках василька синего

Подолина Е.А.
ФАОУ ВО Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь), г. Электросталь
podolina70@mail.ru

Природные фенольные кислоты – антиоксиданты (АО), которые выделяют из растительного сырья и применяют для приготовления различных лекарственных форм, косметических средств и биологически активных добавок к пище. Извлечение АО из растительной матрице осуществляют методом твердожидкостной экстракции, такими как мацерация, УЗ-экстракция, Vortex-экстракция и другие. Фенольные кислоты гидрофильны, поэтому наиболее эффективными экстрагентами являются вода, этанол, ацетонитрил и бинарные смеси на их основе. При анализе растительных экстрактов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, необходима стадия предварительного удаления мешающих веществ, а также стадия предварительного концентрирования, которую можно осуществлять методом жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) в присутствии высаливателей или пониженной температуры.

Целью настоящей работы – разработка методики ВЭЖХ-определения фенольных кислот в экстрактах краевых цветков василька синего.

Фенольные (хлорогеновая, кофейная) кислоты являются вторичными метаболитами и при их идентификации и количественном определении в краевых цветках василька синего дают адекватную оценку антиоксидантной активности (АОА). Эти соединения гидрофильны, поэтому они практически полностью выделяются из растительной матрице водой, водно-этанольными или водно-ацетонитрильными экстрактами. Изучена ЖЖЭ фенольных кислот из водных растворов гидрофильными растворителями (этанол, ацетонитрил) в присутствии высаливателя ($(NH_4)_2SO_4$ или смеси солей $MgSO_4$ + NaCl) или при охлаждении. Получено, что все бинарные экстрагенты практически полностью извлекают (R≥95 %) фенольные кислоты из водных экстрактов.

Методика экстракционно-хроматографического определения фенольных (хлорогеновая и кофейная) кислот в экстрактах краевых цветков василька синего: навеску (~0,0250 г) анализируемого образца краевых цветков василька синего, предварительно измельченного и просеянного через сито, помещают в центрифужную пробирку вместимостью 10 мл, добавляют 4 мл бидистиллированной воды, добавляют 3-4 грузика для балансировки экстракционной системы, помещают на платформу смесителя Vortex, фиксируют скорость перемешивания 1500 об/мин и выдерживают 3 мин. Полученный водный экстракт отфильтровывали через мембранный фильтр, добавляли 4 мл ацетонитрила и помещали на 10 мин в морозильную камеру (t= -10 ^oC). По истечении времени холодной ЖЖЭ отбирали верхний слой водно-ацетонитрильного экстракта и хроматографировали на жидкостном хроматографе с диодно-матричным детектором, хроматографическая колонка C_{18} (25 см×4,6 см), объем вводимой пробы 10 мкл; подвижная фаза ацетонитрил (20%): ортофосфорная кислота: бидистиллированная вода (pH=2,85) (80%).

Определение хлорогеновой кислоты: аналитическая длина волны – 330 нм, время удерживания – 24,87 мин, содержание – 0,45 %; кофейной кислоты – аналитическая длина волны 320 нм, время удерживания 27,58 мин, содержание – 0,012 %. Общее время анализа – 25 мин.

Пробоподготовка нефти для определения её микроэлементного состава методом ионной хроматографии

Полосухина М.А., Калякина О.П.
Сибирский Федеральный университет, г.Красноярск
mariua584@gmail.com

Необходимость исследования микроэлементов обуславливается, ростом сети нефтеперерабатывающих районов, вовлечением в переработку нефтей, богатых неуглеводородными компонентами, (например, нефти Западного Казахстана), увеличением доли процессов глубокой переработки нефтяного сырья [1].

Микроэлементы нефти в химически связанном состоянии с нефтяными продуктами и в механических примесях отрицательно воздействуют на качество и эксплуатационные показатели горючесмазочных материалов [2].

Кроме того, знание содержания микроэлементов в нефтяном сырье и нефтепродуктах имеет важное экологическое значение. В результате в атмосферу выбрасываются оксиды серы, азота, металлов, количество которых прямо пропорционально количеству переработанного топлива и содержанию в нем примесей [3].

Основная часть микроэлементов **нефти** содержится в высококипящих **фракциях**, преимущественно в **смолах и асфальтенах**. Сами же соединения находятся в виде мелкодисперсных водных растворов солей, тонкодисперстных взвесей минеральных пород, или химически связаны с органическими веществами. Общее количество микроэлементов в нефти редко превышает 0,02-0,03% от общей её массы, что затрудняет выделение и идентификацию соединений, в которые эти химические элементы входят [4].

Ионная хроматография современный, селективный, чувствительный и экспрессный метод обнаружения микросодержаний ионов в растворах [5].

Целью данной работы являлась разработка способов извлечения анионов из нефти экстракционным методом с целью их последующего определения методом ионной хроматографии.

Библиографические ссылки

1. Богомолов, А.И. Химия нефти и газа / А.И. Богомолов, И.Ю. Батуева, Н.И. Егоров; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – Москва : Наука, 1972. – 293с.
2. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки – Москва: Наука, 2012. – 222 с.
3. Новый справочник химика технолога / А.С.Апостолов, С.Е. Бабаш , Е.И. Белкина , А.Д.Беренц. – Санкт-Петербург: АНО НПО Мир и семья, АНО НПО Профессионал, 2002 . – 988 с.
4. Хайрудинов, И. Р. Получение синтетических нефтей из высоковязких нефтей процессом термического крекинга / И. Р. Хайрудинов, Т. И. Сажина, А. А. Тихонов, Ф. М. Султанов // Нефтегазопереработка : материалы международной научно-практической конференции по нефтегазопереработке, 22-25 апреля, Уфа. – Уфа, 2014. – С. 10-11.
5. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто; под. ред. А. В. Гармаша. – Москва : Техносфера, 2003. – Т.2. – 277 с.

Термодесорбционная газовая хроматография – масс-спектрометрия для скрининга и определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почвах

Попов М.С.[1], *Шаврина И.С.*[1], *Ульяновский Н.В.*[1,2], *Косяков Д.С.*[1]
[1]*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Наб. Северной Двины, д. 23, 163000 г. Архангельск*
markiz.popov@yandex.ru

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

В настоящем исследовании предложен альтернативный подход к скринингу и одновременному определению широкого круга азотсодержащих продуктов окисления НДМГ, основанный на прямой термодесорбции аналитов из почвы с криофокусированием и дальнейшим хроматомасс-спектрометрическим анализом.

Изучено влияние условий термодесорбции (температура, продолжительность, масса образца, влажность) на степень извлечения и стабильность аналитов для 4 типов почв (песчаная, легкий, средний и тяжелый суглинок). На этой основе предложены оптимальные параметры извлечения аналитов: термодесорбция образца массой 5 мг при температуре 250°C для песчаной почвы и 350°C для суглинистых почв в течение 30 и 60 мин соответственно. Достигнутые степени извлечения аналитов находятся в диапазоне 20–90% в случае песчаных почв. Показано, что при применении криофокусирования предельная влажность образца почвы не должна превышать 10% для сохранения эффективного хроматографического разделения. Применение сорбционных ловушек аналитов вместо криофокусирования позволяет проводить анализ почв с содержанием влаги до 20%.

Использование изотопно-меченого внутреннего стандарта (пиридин-d_5) позволило повысить воспроизводимость и правильность анализа и разработать методику одновременного определения 29 азотсодержащих соединений различных классов в песчаных и суглинистых почвах с пределами обнаружения для большинства аналитов в диапазоне 0,2-40 мкг/кг и точностью 70–130%. Разработанный метод был апробирован при анализе реальных образцов – образцов песчаных почв, отобранных с места падения ракеты-носителя «Протон-М» вблизи космодрома Байконур в 2013 г. Большинство целевых аналитов обнаружено в диапазоне содержаний 0,06-70 мг/кг. Правильность разработанной методики подтверждена сравнением полученных результатов с данными анализа ацетонитрильных экстрактов почв, полученных методом жидкостной экстракции под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (19-33-60011), гранта Президента РФ (МК-1866.2020.3) и Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007.

Качественное определение инертного газа ксенона в плазме крови человека методом газовой хроматографии тандемной масс-спектрометрии

Постников П.В., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Денисова Д.О., Мочалова Е.С.
Национальная антидопинговая лаборатория (институт) Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НАДЛ МГУ).
105005, г. Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1
nodoping@dopingtest.ru, ishutenko@dopingtest.ru

Еще с 50-х гг. XX в. инертный газ ксенон начали использовать в качестве ингаляционного анестетика и наркотического агента. Благодаря его нейро-, кардио- и ренопротективным свойствам и практически полному отсутствию побочного действия на организм человека, он достаточно быстро доказал свою пользу в клинической практике. Исследования показали, что этот эффект достигается за счет ингибирования обратного захвата норадреналина, увеличения выработки специфического регуляторного белка HIF-1α гипоксия-индуцируемого фактора, что приводит к увеличенной секреции гормона эритропоэтина, отвечающего за образование красных кровяных клеток – эритроцитов, и, как следствие, повышению кислородной емкости крови. Данный эффект ксенона делает его привлекательным для использования в качестве допингового агента недобросовестными спортсменами в спорте высших достижений для искусственного повышения толерантности к физической нагрузке и получения конкурентных преимуществ. С 2014 года газ включен в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) как потенциальный активатор гипоксия-индуцируемого фактора, в соответствии с пунктом 1.2 статьи S2 «Пептидные гормоны, факторы роста, подобные субстанции и миметики».

В настоящее время по проблематике определения ксенона в образцах биологических жидкостей опубликовано всего лишь несколько статей, часть данных требует дополнительной проверки и исследований. ВАДА не определен метод детекции возможных злоупотреблений инертным газом и аналитические параметры его определения, отсутствует какой-либо технический документ, регламентирующий порядок обнаружения ксенонового допинга. Многие метрологические характеристики его детекции, приведенные в доступных литературных источниках вызывают больше вопросов, чем реальных ответов для воспроизведения корректной методики.

В НАДЛ МГУ проводятся исследования для разработки методики качественного определения ксенона в образцах плазмы крови методом газовой хроматографии тандемной масс-спектрометрии (ГХ-МС/МС). В качестве добровольцев выступали мужчины и женщины разного возраста, которым в течение 5 дней проводились ингаляции смесью ксенон/кислород с увеличением соотношения концентрации ксенона в смеси и продолжительностью времени ингаляции от 10 минут до 30 минут. Для исследования был взят чистый газ медицинской чистоты 99.9999%.

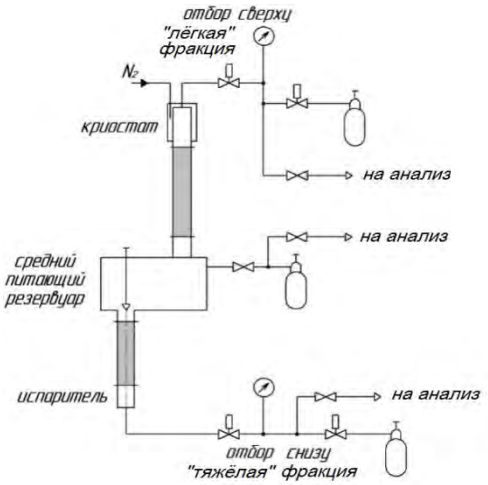
При помощи газового хроматографа модели Trace 1310, масс селективного детектора TSQ (Thermo Scientific, США) и вспомогательного оборудования проведен подбор целого спектра необходимых параметров для валидации методики - условий пробоподготовки образцов плазмы, хроматографического разделения и масс-спектрометрических параметров. В рамках разработки методики определены следующие метрологические характеристики: селективность, предел качественного определения, стабильность образцов при хранении.

Внесение новой высокочувствительной методики обнаружения ксенона в образцах плазмы крови в область аккредитации антидопинговой лаборатории позволит качественно пополнить ее методологический арсенал, снизить вероятность применения инертного газа в качестве допингового агента и количество возможных дисквалификаций спортсменов за его использование.

Концентрирование примесей в высокочистом арсине методом низкотемпературной ректификации

Пушкарёв Г.В.[3], *Крылов В.А.*[1], *Созин А.Ю.*[2], *Чернова О.Ю.*[2], *Сорочкина Т.Г.*[2], *Котков А.П.*[3], *Гришнова Н.Д.*[3]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, г. Нижний Новгород*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород*
[3]*АО НПП Салют, г. Нижний Новгород*
gennadijpushkarev@yandex.ru

Высокочистый арсин находит широкое применение для получения полупроводниковых материалов. К его чистоте предъявляются высокие требования. Поэтому исследование его примесного состава является актуальной задачей. Исследован примесный состав арсинов, полученных по реакциям взаимодействия водного раствора соляной кислоты с арсенидом магния, взаимодействием водных растворов треххлористого мышьяка и тетрагидридобората натрия, электролизом водного раствора мышьяковой кислоты и электролизом водного раствора арсенита натрия гидролизного. Для расширения возможностей определения примесей использовали концентрирование проб методом низкотемпературной ректификации. Для этого использовали ректификационную колонну со средним питающим резервуаром объемом 12 литров. Верхняя и нижняя разделительные секции колонны имели диаметр 36 мм и были заполнены спирально-призматической насадкой с размером элемента 3 × 3 × 0,3 мм, Высота слоя насадки –1,5 м, число теоретических тарелок 28-32 на секцию. Сверху колонны отбирали пробы арсина с сконцентрированными «легкими» примесями, а снизу - с «тяжелыми» (см. схему).



Анализ проб выполняли с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/ MSD 5973N. Для хроматографического разделения веществ применяли капиллярные адсорбционные колонки с модифицированным силикагелем GS-GasPro 60 м × 0.32 мм и с сорбентом политриметилсилилпропином 25 м × 0.26 мм × 0.25 мкм. Идентификацию примесей проводили с использованием сравнения экспериментальных масс-спектров с известными из литературных источников и базы данных NIST, а также восстановлением их состава по фрагментным ионам. Установлены примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов C_1-C_6, ароматических углеводородов, хлорсодержащих углеводородов, эфиров, спиртов, алкилпроизводных арсина и диарсина. Применение концентрирования позволило расширить информацию о примесном составе арсина. Идентифицировано 56 примесных веществ, из них 32 впервые. Определены различия примесного состава образцов, синтезированных разными методами. Впервые получены и описаны масс-спектры ряда алкилпроизводных арсина: $C_2H_3AsH_2$, $CH_3AsHC_2H_5$, $As_2H_3C_2H_5$. Достигнуты пределы обнаружения примесей 10^{-6}-10^{-7} об. %. Для большинства примесей они в 40-90 раз ниже приведенных в литературе.

Низкотемпературное экстракционное и хроматографическое разделение и концентрирование органических веществ

Рудаков О.Б.[1], Селеменев В.Ф.[2], Рудакова Л.В.[3]
[1]Воронежский государственный университет, г. Воронеж
[2]Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
[3]Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, г. Воронеж

В докладе будут рассмотрены процессы межфазного распределения органических соединений в водно-органических гетерогенных системах при отрицательных температурах (<0^{o}C). Низкотемпературное разделение гидрофобных и гидрофильных соединений в условиях образования гетерогенных систем широко используется как в лабораторной практике, так и в промышленной пищевой и фармацевтической технологии. Будет рассмотрен метод криоконцентрирования, низкотемпературная ТФЭ. ЖЖЭ при низких температурах без образования фазы льда, экстракционное вымораживание, HILIC at low temperature. Пока этот процесс не привлек к себе должного внимания, но он может найти прикладное применение в промышленной препаративной хроматографии биологически активных веществ (например, аминокислот).

Жидкостная микроэкстракция ПАУ с последующим хроматомасс-спектрометрическим определением в почвах

Семенова А.С., Довгая П.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев А.З.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
cheta97@yandex.ru

Действующие на территории РФ методики определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах (донных отложениях) предполагают этап предварительной очистки экстрактов, а также концентрирование аналитов для повышения чувствительности определения. Данная процедура весьма сложная и трудоемкая. С другой стороны, в районах с интенсивной антропогенной нагрузкой и в верхних горизонтах почвенного слоя ПАУ обычно присутствуют на уровне высоких концентраций, где их суммарное содержание может достигать порядка 2500 мкг/кг. Для таких объектов анализа возможно использование упрощенного варианта пробоподготовки, без стадии концентрирования.

Целью данной работы являлась разработка методики хроматомасс-спектрометрического определения ПАУ в почвах с использованием упрощенной жидкостной экстракции. Для извлечения аналитов в качестве экстрагентов исследовали ацетонитрил, гексан, ацетон, а также их смеси. Установлено, что самая высокая степень извлечения аналитов – до 98 % для ПАУ различного строения достигается с применением гексана. Изучено влияние ультразвуковой обработки и массы добавляемого к образцам естественной влажности осушающего агента на эффективность экстракции ПАУ, установлены их оптимальные значения. Для проведения одновременной очистки экстрактов от мажорных компонентов матрицы совместно с извлечением и концентрированием аналитов, исследовано влияние сорбентов: Карбон-графит, Силикагель, Силохром С-120, Флорисил. Показано, что наименьшие потери целевых компонентов достигаются при использовании Силохром С-120. Определение компонентов проводили с использованием газового хроматографа «Shimadzu GC-2010 Plus», оснащенного масс-спектрометрическим детектором «Shimadzu GCMS-QP2020» (Япония).

Предложенная схема пробоподготовки почв (донных отложений) может быть использована для разработки экспрессной хроматомасс-спектрометрической методики определения ПАУ.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№20-43-235001 р_Наставник_Краснодар) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Разделение методом тонкослойной хроматографии некоторых антибиотиков хинолонового и тетрациклинового рядов с помощью организованных сред

Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г., Симбирева Н.А.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов
Smirnovatd@mail.ru

Широко используемые в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности антибиотики группы хинолонов и тетрациклинов обладают высокой биологической активностью и токсичностью. Неконтролируемое применение препаратов является причиной потери их эффективности и нежелательным побочным эффектам. В этой связи возникает острая необходимость в развитии аналитических методов контроля содержания антибиотиков в биологических жидкостях, продуктах животного происхождения, объектах окружающей среды Тонкослойная хроматография (ТСХ) является одним из простых, дешевых, достаточно чувствительных методов разделения и определения антибиотиков. Целью работы явилось разделение некоторых антибиотиков групп хинолонов и тетрациклинов методом тонкослойной хроматографии.

Использование в качестве подвижной фазы индивидуальных растворителей, таких как ацетонитрил, трихлорметан, уксусная кислота, изопропиловый спирт, бутилацетат и вода не позволило разделить смесь оксолиновой кислоты, энрофлоксацина и доксициклина. Подвижная фаза, содержащая ацетонитрил и уксусную кислоту (2%) в соотношении 80:20 разрешило зоны антибиотиков с показателями R_f соответственно 0.6, 0.2 и 0.1. Изучено влияние на показатели R_f мицелл поверхностно-активных веществ анионного, катионного и неионогенного рядов, а также циклодекстринов. Установлено, что мицеллы неионогенного, катионного и анионного классов при варьировании компонентов подвижной фазы и концентрации самого ПАВ не позволяют разделить смесь антибиотиков. Использование β-циклодекстрина (1.0×10^{-4} М) в качестве добавок в смесь ацетонитрила и уксусной кислоты (80:20) позволило увеличить значение показателя Rf соответственно до 0.7, 0.3, 0.1.

Нами установлено, что предварительное связывание антибиотиков в комплекс с ионами европия усиливает интенсивность флуоресценции, повышает чувствительность последующего флуориметрического определения биологически активного вещества и разрешение зон. Замена уксусной кислоты на дигидрофосфат натрия и оптимальные соотношения компонентов подвижной фазы ацетонитрил:дигидрофосфат натрия: Eu^{3+} (1.0×10^{-2} М) = 45:45:10, позволили получить значений R_f оксолиновой кислоты, энрофлоксацина и доксициклина 0.5, 0.1, 0.3 соответственно. Введение в подвижную фазу мицелл Бридж-35 и β-циклодекстрина позволяет увеличить R_f доксициклина, в то время как значения R_f хинолонов и фторхинолонов не изменяются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН (проект № 21-13-00267).

Влияние состава подвижной фазы на хроматографирование некоторых статинов методом ТСХ

Сумина Е.Г., Краюшкина Е.В., Кутина А.А.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
SuminaEG@mail.ru

Ингибиторы 3-гидрокси-3-метилглютарил-кофермент А редуктазы (ГМГ-КоА) или статины являются основными препаратами в первичной и вторичной профилактике атеросклероза. Их определение значимо, поскольку сердечно-сосудистые заболевания в настоящее время являются основной причиной смертности в мире наряду с инфекционными заболеваниями и раком [1]. Наиболее распространенным методом при определении статинов является жидкостная хроматография [2-5].

Цель данной работы заключается в выявлении факторов, влияющих на разделение статинов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

В качестве объектов исследования выбраны: аторвастатин, розувастатин и симвастатин. Использовали рабочие растворы реагентов с концентрацией 1 мг/мл. Хроматографирование проводили методом восходящей ТСХ на коммерческих пластинах с закрепленным слоем сорбента «Сорбфил» на алюминиевой подложке («Sorbfil», Краснодар, Россия), RP-18 на алюминиевой подложке («Merck», Германия), Полиамид-6 на полимерной подложке («Fluka», Германия) и Плазмахром RP-3 на полимерной подложке (Россия). В качестве подвижных фаз использовали водно-органические системы ацетонитрил (CH_3CN) – вода с разным соотношением компонентов. Для выбора оптимальных условий вместо воды применяли фосфатные (ФБ) (pH=3-5) и ацетатно-аммиачные (ААБ) (pH=4-8) буферные растворы. Варьирование кислотности среды позволило получить компактные и разрешенные зоны разделяемых статинов с разной подвижностью. Изменение ионной силы (KCl) в исследуемых системах в интервале от 0,1 до 1,5 не улучшило результаты хроматографирования.

Таким образом, оптимальный состав подвижных фаз для разделения статинов в водно-органических смесях составляет: CH_3CN – ФБ (pH=3) и CH_3CN – ААБ (pH=4) в соотношении 80:20, что будет использовано на практике.

Библиографические ссылки

1. Лазнам С.С., Берштейн Л.Л., Гришкин Ю.Н. Значение оценки факторов сердечно-сосудистого риска в прогозировании ишемической болезни сердца // Вестник Российской военно-медицинской академии. 2011, № 4. С. 185-194.
2. Ускова Е.Н., Руденко А.И., Романова Э.В., Лабзина Л.Я. Использование хроматографических методов анализа в количественном определении статинов // Научное обозрение. Международный научно-практический журнал. 2017, № 3.
3. Gupta K.R., Wadodkar A.R., Wadodkar S.G. Validated Reverse Phase HPLC method for simultaneous estimation of atorvastatin and Atenolol in tablets // Der Pharmacia Letter. 2011, vol. 3(4). Pp. 393-403.
4. Ramadan A., AL-AKRAA H., Maktabi M. TLC simultaneous determination of amlodipine, atorvastatin, rosuvastatin and valsartan in pure form and in tablets using phenyl-modified aleppo bentonite // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 2014, Т. 6, № 3. С. 180-188.
5. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некотоых стероидных гормонов в водно-органических, мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014, Т.69, №10 С.1105-1113.

Простой и экспрессный подход к одновременному определению гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина в водах методом ВЭЖХ-МС/МС с предварительной дериватизацией 2-хинолинальдегидом и применением каталитических систем для получения производных

Тимченко Ю.В., Ставрианиди А.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В., Шпигун О.А.
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, ГСП-1, 119991, Москва, Россия
yury_tim@mail.ru

Гидразины все больше используются в различных сферах хозяйственной деятельности человека. Ввиду высокой токсичности установлены низкие нормативы для их содержания в различных объектах. Так, для гидразина (Ги) ПДК в природной воде составляет 0.0003 мг/л, а для несимметричного диметилгидразина (НДМГ) - 0.0005 мг/л. ОДУ НДМГ в питьевой воде при этом еще ниже - 0.00006 мг/л.

Для определения гидразинов, как правило, используют селективные хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ). На данный момент не существует подхода к одновременному определению Ги, метилгидразина (МГ) и НДМГ на уровне, требуемом санитарно-гигиеническими нормами.

При разработке методик хроматографического определения гидразинов учитывают, что наиболее рациональным вариантом является использование предварительной дериватизации, позволяющей перевести гидразины в более удобную форму для хроматографического разделения, детектирования и концентрирования.

В работе для одновременного определения гидразинов методом ОФ ВЭЖХ предложили предварительную дериватизацию с новым карбонильным реагентом - с 2-хинолинальдегидом. Исследовано влияние концентрации реагента, температуры и времени проведения реакции на выход гидразонов в водных средах. Для увеличения выхода производного без проигрыша в эксперессности реакцию образования гидразонов следует проводить при комнатной температуре, прибегая к комбинированному каталитическому эффекту присутствия глицина («иминный» катализ) и анионных прямых мицелл додецилсульфата. Выбраны условия хроматографического разделения производных в градиентном режиме и оптимизированы условия масс-спектрометрического детектирования (pH подвижной фазы, потенциалы декластеризации, энергии характеристичных MRM-переходов). Время дериватизации составило 15 мин при комнатной температуре, анализа - 20 мин.

Разработанный подход к одновременному ВЭЖХ-МС/МС определению Ги, МГ и НДМГ в природной воде характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов на низких концентрациях, широким линейным диапазоном и является самым чувствительным на данный момент. Пределы обнаружения в водах для Ги, МГ и НДМГ составили 0.6, 5.4 и 5.2 нг/л соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90120.

Модифицированный вариант SARA-анализа в варианте колоночной адсорбционной жидкостной хроматографии

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю.
Сургутский государственный университет, г. Сургут
yuri_tom@rambler.ru

Одним из наиболее распространенных методов анализа структурно-группового состава образцов нефти и рассеянного органического вещества пород в органической геохимии является SARA-анализ – характеристика материального состава образцов по относительным содержаниям насыщенных (**S**aturates), ароматических (**A**romatics) веществ, смол (**R**esins) и асфальтенов (**A**sphaltenes). В первоначальном варианте SARA-анализ предполагал определение асфальтенов путем их предварительного осаждения неполярными углеводородами с последующим разделением оставшейся части ("мальтенов") методами жидкостно-адсорбционной хроматографии (ASTM D2007 Method). В настоящее время SARA-анализ выполняют с использованием специальной аппаратуры, позволяющей методами тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием определять содержания насыщенных, ароматических веществ, смол и асфальтенов в процессе одного эксперимента продолжительностью не более одного часа [1].

В данной работе изложено использование препаративного варианта SARA-анализа, аналогичного [1], позволяющего не только определять относительные содержания указанных четырех классов веществ гравиметрически, но и получать их количества, достаточные для дальнейших более детальных исследований их состава. Колоночное разделение проводят с использованием силикагеля в качестве адсорбента и последовательного использования н-гексана, бензола и спирто-бензольной смеси. Элюирование насыщенных и ароматических веществ осуществляют гексаном, фиксируя границу раздела их зон по синей люминесценции ароматических веществ, возбуждаемой излучением полупроводникового лазера с длиной волны 365 нм. Перемещение темноокрашенных (коричневого и черно-коричневого цвета) зон смол и асфальтенов фиксируют визуально. Массовый выход каждой фракции образца (в %) служит мерой содержания каждого класса веществ, определяемых в формате SARA-анализа.

Анализ состава гексановых фракций насыщенных (не люминесцирующих) и ароматических (люминесцирующих) веществ методами хроматомасс-спектрометрии показал высокую эффективность их разделения с использованием одного и того же элюента. Состав фракций смол и асфальтенов был исследован методами молекулярной спектрометрии и рентгеновской флуоресценции.

Полученные данные о детальном составе и характеристиках фракций SARA-анализа позволяют дифференцировать источники образцов (скважины, из которых получены образцы нефти) по изомерному составу насыщенных и ароматических веществ, а также количественно оценить вариации содержаний отдельных структурных фрагментов в составе смол и асфальтенов. Результаты анализов более чем 25 образцов нефти различных месторождений подтверждают супрамолекулярную природу и строение смол и асфальтенов.

Библиографические ссылки

1. IATROSCAN TLC FID/FPD dual detector system /https://www.iatroscan.eu/index.htm

Идентификация высокомолекулярных соединений в чернилах паст для шариковых ручек для изучения возможности определения возраста рукописных штрихов

Фролова А.В., Байгильдиева Д.И., Родин И.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
frolova_a97@mail.ru

В настоящее время одной из важных задач в области криминалистического анализа документов является оценка времени нанесения штрихов и связанного с этим установления возраста рукописных документов, обнаружения фактов фальсификации и мошенничества. Основные способы связаны с исследованием зависимостей изменений в составе компонентов (красящих веществ или растворителей) с течением времени. Однако вопросы идентификации компонентов с высокими молекулярными массами, изучения их старения и возможности дальнейшей оценки возраста нанесенных на бумагу штрихов чернил для паст шариковых ручек всё ещё мало изучены.

Целью данной работы являлось выявление и выделение полимеров и смол в чернилах паст для шариковых ручек и изучение процессов их деградации методами хромато-масс-спектрометрии для определения дальнейшей возможности датирования рукописных документов.

В работе была исследована возможность применения методов хромато-масс-спектрометрии в обнаружении высокомолекулярных соединений как в составе чернил для паст шариковых ручек, так и в штрихах, нанесённых на поверхность бумаги, а также твердофазной экстракции для предварительного концентрирования аналитов. Также была изучена деградация полимеров и смол под воздействием внешних факторов, а именно при воздействии различных видов излучения.

Благодаря использованию метода масс-спектрометрии высокого разрешения удалось достоверно изучить масс-спектры некоторых полимеров, которые, согласно анализу литературы, используются при производстве чернил, что, благодаря сопоставлению полученных данных, дает возможность в дальнейшем определять те или иные компоненты с высокими молекулярными массами в случае их присутствия в составе чернил. Также смоделирован процесс искусственной деградации полимеров и смол, нанесенных на бумажную поверхность. Обнаружены и показаны преобразования в составе полимеров при воздействии различных видов излучения с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием.

Полученные в работе результаты могут представлять интерес для дальнейших исследований в области оценки возраста рукописных документов относительно имеющихся в них высокомолекулярных компонентов.

Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция ПАУ и хроматографическое определение в объектах окружающей среды

Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
cheta97@yandex.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к классу суперэкотоксикантов и, как правило, находятся в многокомпонентных природных объектах на уровне низких их содержаний. При разработке аналитических методик для таких систем, наряду с эффективным извлечением аналитов, необходимо предусматривать стадию их концентрирования. При этом, на этой стадии важно минимизировать потери определяемых компонентов путем сокращения времени и этапов пробоподготовки. Применение современных экспрессных вариантов экстракции, например, дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME), возможно позволит устранить эти проблемы.

Данное исследование посвящено разработке универсальной аналитической схемы, включающей использование DLLME с последующим хроматографическим определением ПАУ в почвах (донных отложениях), природных водах и атмосферном воздухе. В результате проведенных исследований подобран оптимальный состав и соотношения компонентов экстракционной смеси при извлечении ПАУ из образцов различной природы, оптимизированы условия ультразвукового воздействия и центрифугирования. Обоснован состав сорбционной ловушки для извлечения аналитов из атмосферного воздуха, оптимизированы условия десорбции ПАУ. Установлены пределы хроматомасс-спектрометрического (ГХ-МС) определения ПАУ, которые составили: 0.1 – 0.5 мкг/кг в почвах (донных отложениях) и 10 – 20 нг/л в водах при степени их извлечения 87 – 103%. Эффективность улавливания ПАУ из атмосферного воздуха превышает 80%, при этом достигнуты пределы их определения на уровне 1 нг/м^3.

С применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектирования (ВЭЖХ-ФЛД) снизили пределы определения ПАУ до 0.002 мкг/кг для почв (донных отложений), 0.1 нг/л и 0.02 нг/м^3 для вод и атмосферного воздуха, соответственно. Степени извлечения определяемых компонентов составили 80 – 100%. Одновременное применение методов ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД позволяет повысить надежность идентификации ПАУ в многокомпонентных природных образцах.

В результате данного исследования предложена универсальная аналитическая схема хроматографического определения ПАУ в основных объектах окружающей среды с учетом природы их происхождения.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-43-230003 р_а) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Хроматографическое определение эфирно-масличных компонентов ромашки аптечной в условиях разных способов их экстракции

Чубукина Т.К., Темердашев З.А., Виницкая Е.А.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
t.chubukina@yandex.ru

Эфирные масла лекарственных растений семейства Астровые обладают антиоксидантной активностью и проявляют антибактериальное, противовирусное, противогрибковое, антимикробное, обезболивающее, противовоспалительное, антиаллергическое, противоопухолевое, седативное действие. Такие свойства обусловлены наличием в их составе сложного комплекса биологически активных веществ: кислородсодержащих моно-, ди- и сесквитерпеноидов, алифатических или ароматических (фенольных) соединений. Для извлечения эфирно-масличных компонентов из растительного сырья традиционно проводят гидродистилляцию. Кроме этого, перспективным способом их экстракции является проведение субкритической флюидной экстракции.

Целью работы являлось определение характерных эфирно-масличных компонентов ромашки аптечной в полученных различными способами экстрактах методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

В рамках данной работы исследованы некоторые способы извлечения эфирно-масличных компонентов ромашки аптечной: перегонка с водяным паром (по Государственной Фармакопее РФ) и субкритическая флюидная экстракция с CO_2-экстракцией (проведена в ООО «Компания Караван» на экспериментальной установке). В первом случае получали эфирное масло и ароматную воду, которую далее реэкстрагировали в гексан. Эфирное масло разбавляли гексаном перед ГХ–МС-анализом и удаляли возможные остатки воды добавлением безводного сульфата натрия. Во втором случае полученный экстракт также предварительно разбавляли гексаном. В оптимизированных условиях хроматографического анализа проводили идентификацию эфирно-масличных компонентов ромашки аптечной сопоставлением полученных масс-спектров с данными библиотек NIST07 и WILEY8.

В целом, качественный и количественный состав эфирных масел может быть связан с различными биотическими и абиотическими факторами, включая генетику, физиологию (онтогенетическую фазу, орган растения) и окружающую среду (температуру, влажность, интенсивность солнечной радиации, продолжительность светового дня и др.), технологию обработки, выделение эфирного масла и/или условия хранения. Установлено, что эфирное масло, полученное при перегонке, содержит 32 компонента, ароматная вода – 21 компонент, а CO_2-экстракт – 24 компонента.

Подобранные условия ГХ–МС-анализа апробированы для изучения полученных промышленным путем эфирных масел. Однако результаты проведенных исследований указывают на отсутствие характерных соединений, что, возможно, говорит о фальсификации аптечного эфирного масла или является следствием нарушения условий хранения, повлекших за собой деградацию эфирно-масличных компонентов.

Исследования проводили при финансовой поддержке РФФИ (проект № 075-Г/З/Х2295/685/2) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Определение бис(2-хлорэтил)сульфида и продуктов его трансформации в строительных материалах и биологических образцах методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии

Шачнева М.Д., Савельева Е.И.
НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека, Российская Федерация, 188663, Ленинградская область, Всеволожский район, г/п Кузьмоловский
shachneva_mariya@mail.ru

Перепрофилированию бывших предприятий по уничтожению химического оружия предшествует дегазация их помещений и инфраструктуры с дальнейшим проведением санитарно-химической экспертизы в целях определения остаточных количеств отравляющих веществ, уничтожавшихся ранее на предприятии. В рамках данной работы была разработана селективная и экспрессная методика определения бис(2-хлорэтил)сульфида – сернистого иприта, далее иприта, и продукта его трансформации – 1,4-дитиана, в объектах строительных конструкций и инженерной инфраструктуры методом газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС). Исследована степень извлечения аналитов пятью экстрагентами из бетона, кирпича, керамической плитки и полимерных материалов. Показано, что при хранении образцов полимерных материалов с внесением иприта в концентрации 50 нг/г в течение полугода содержание аналита снизилось менее, чем на 50 %. Таким образом, в полимерных материалах иприт сохраняется длительное время, что важно при проведении ретроспективного анализа в рамках расследования случаев непреднамеренного контакта с затопленным и захороненным после II Мировой войны химическим оружием, а также применения химического оружия в локальных военных конфликтах и террористических атаках. В отсутствие доступа инспекторов Организации по запрещению химического оружия (ОЗХО) в зону его применения важным объектом для проведения расследований являются биопробы людей и животных, эвакуированных из очага химической опасности.

В качестве наиболее ретроспективного биомаркера в настоящей работе был выбран аддукт иприта с N-терминальным валином глобина, содержащегося в эритроцитах. Глобиновый аддукт определяли после двухстадийной дериватизации пентафторфенил изотиоцианатом и гептафтормасляным ангидридом по подобранным и оптимизированным условиям методом ГХ-МС/МС в режимах отрицательной химической ионизации (ОХИ) и ионизации электронами (ИЭ).

Аддукты иприта с белками плазмы крови также являются ретроспективными маркерами поражения. В настоящей работе предложен способ определения иприта, регенерированного из состава белковых аддуктов плазмы крови концентрированной соляной кислотой, методом ГХ-МС/МС-ИЭ. Проведена валидация разработанной методики. Показано, что при внесении в плазму крови иприта в концентрации от 5 нг/мл возможность определения регенерированного из состава белковых аддуктов иприта сохраняется, по крайней мере, в течение 35 дней при различных температурных условиях хранения. Методика была применена для оценки стабильности аддуктов иприта с белками плазмы крови, а также при разработке сценария и подготовке проб в рамках участия российской лаборатории в 6-м международном квалификационном тесте ОЗХО по анализу биомедицинских проб.

Оптимизация разделения и определения флавоноидов в листьях гледичии трехколючковой методом ТСХ

Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А.
ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России
shestopalovanb@yandex.ru

Метод тонкослойной хроматографии активно применяется на всех этапах разработки новых и совершенствования существующих лекарственных средств (ЛС) из растительного сырья: от изучения видов растений до разработки методик стандартизации и контроля качества ЛС. Особое внимание исследователей направлено на разработку методик определения флавоноидов – соединений фенольной природы, насчитывающих по разным оценкам более 7500 соединений и обладающих широким спектром фармакологического действия. В настоящее время актуальным является изучение химического состава растений, интродуцированных в России, которые издавна применялись в народной медицине на территории ареала произрастания. ТСХ-профиль флавоноидов растительного сырья позволяет проводить идентификацию видов методом «отпечатков пальцев».

Целью работы явилась оптимизация ТСХ разделения и определения флавоноидов, содержащихся в водно-этанольных экстрактах листьев Гледичии трехколючковой, произрастающей в Саратовской области.

Экстракты из высушенного и измельченного сырья получали настаиванием в течение суток с применением 70 % этанола при соотношении сырье : растворитель = 1 : 10. Методом качественного анализа с использованием специфических реагентов было установлено наличие флавоноидов, разделение которых проводили на пластинках TLC Silica gel 60 F_{254}, 20 x 20 cm (Merck, Германия) восходящим способом. Для оптимизации разделения использовали подвижные фазы (ПФ): этилацетат - уксусная кислота - муравьиная кислота - вода (100 : 11 : 11 : 26; 25:2:2:4); этилацетат - уксусная кислота - вода (10:2:2); этилацетат - муравьиная кислота – вода (12:2:2); хлороформ - этилацетат - уксусная кислота (4:10:5). В качестве детектирующих реагентов использовали: 5% раствор $AlCl_3$ в 50% этиловом спирте, 10% раствор NaOH, 25% раствор аммиака, 5% раствор фосфорномолибденовой кислоты. В качестве СО использовали рутин, кверцетин, галловую и кофейную кислоты. Хроматограммы просматривали в УФ-свете при длине волны 254 нм и 365 нм до и после обработки детектирующими реагентами.

Обработка хроматограмм различными детектирующими реагентами позволила идентифицировать соединения группы флавонов (гликозиды апигенина и лютеолина). Хроматограммы экстрактов отличались количеством, цветом и интенсивностью зон адсорбции, что отчетливо проявлялось только при облучении УФ светом с длиной волны 365 нм и при обработке раствором $AlCl_3$.

Установлено, что изменение состава элюента приводит к получению различных ТСХ профилей. На подвижность гликозидированных форм флавонов влияет полярность и эдюирующая сила растворителей, которые были оценены по диэлектрической проницаемости, сольвато-хромному параметру и параметру растворимости Гильдебранда.

Наименьшая подвижность гликозидов (Rf 0,12 - 0,45) в системе хлороформ - этилацетат - уксусная кислота (4:10:5) с меньшей диэлектрической постоянной, приводила к наложению зон адсорбции и низкой эффективности разделения. Увеличение полярности ПФ позволило достичь более эффективного разделения. Наилучшими характеристиками обладала система этилацетат - уксусная кислота - вода (10:2:2), в которой детектировали 7 зон адсорбции с Rf 0,34 - 0,82.

Анализ полученных результатов показал, что ТСХ профиль флавоноидов Гледичии трехколючковой может быть использован как хроматографический «отпечаток» для идентификации растительного сырья.

IX. НАНООБЪЕКТЫ В МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Наномагнетит модифицированный полиэтиленимином как сорбент для концентрирования азокрасителей из водных сред

Аширова В.И., Казимирова К.О., Штыков С.Н.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов
ashirova.99@mail.ru

Известно, что около 70% производимых в мире красителей приходится на азосоединения, из которых 80% используют в качестве добавок для корректировки цвета напитков, конфет, спортивного питания, фармацевтических препаратов и многих других изделий пищевой промышленной. Кроме того, алкоголь, морепродукты и специи часто оказываются подвержены фальсификации Кармазином Е122, Очаровательным красным Е129 и иными красителями этого ряда, что требует контроля их содержания в реальных объектах. Допустимое суточное поступление (ДСП) азокрасителей в России ограничено и строго нормируется, например, для Е110 ДСП составляет 2,5 мг/кг, а для Е122 – 4 мг/кг веса тела человека в день.

Для концентрирования красителей при пробоподготовке объекта все большее распространение получает метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), основанный на применении суперпарамагнитных наносорбентов на основе оксидов железа. Преимуществом использования таких сорбентов является значительное ускорение процесса пробоподготовки, благодаря возможности быстрого отделения связанного аналита от раствора исследуемого образца действием внешнего магнита. Помимо этого, модификация и функционализация поверхности наночастиц веществами различного происхождения, позволяет варьировать свойства синтезируемых композиционных материалов (стабилизировать коллоид, изменять чувствительность, селективность, сорбционную емкость и т.д.). Нами для функционализации магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита (Fe_3O_4) использован биоразлагаемый и нетоксичный катионный полиэлектролит полиэтиленимином (ПЭИ). Установлено, что покрытие ПЭИ повышает величину дзета-потенциала до +30 мВ и смещает ее в щелочную область pH, по отношению к немодифицированным ядрам, для которых значение дзета-потенциала составляет -20 мВ.

Методом ПЭМ показано, что МНЧ Fe_3O_4@ПЭИ обладают сферической формой со средним размером 12 нм, в то время как метод динамического рассеяния света дает средний размер 517 нм. В качестве азокрасителей исследовали сорбцию Желтого «Солнечного заката» (Е110) и Азорубина (Е122) в диапазоне pH от 4 до 10. При варьировании pH, массы МНЧ, времени извлечения определены оптимальные условия концентрирования красителей. Применение наномагнетита позволило сильно снизить расход сорбента для количественного извлечения аналитов. Нанокомпозит Fe_3O_4@ПЭИ позволяет концентрировать в 3 мл пробы 99,9 % азокрасителей Е110 и Е122 из модельных растворов объемом 25 и 50 мл, с концентрациями 0,8 и 0,4 мкмоль соответственно, при массе сорбента всего 4,3 мг.

Достоинством разработанной методики определения красителей в жидких и твердых пищевых объектах является экспрессность процессов сорбции и элюирования анализируемых веществ с мелкодисперсной твердой фазы, которые в динамическом режиме занимают 2-3 минуты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00267).

Электродные процессы на наночастицах: математическое моделирование и эксперимент

Брайнина Х.З.[1,2], *Стожко Н.Ю.*[1], *Бухаринова М.А.*[1], *Гальперин Л.Г.*[2]
[1]*Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург*
[2]*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*
sny@usue.ru

Переход от макро- к микро- и наноструктурам вещества способствовал появлению электрохимических сенсоров с новыми уникальными свойствами. Для прогнозирования электрохимических и сенсорных свойств наночастиц и управления электродными процессами, происходящими на их поверхности, важным этапом развития электроанализа и химической сенсорики является формирование теоретических представлений об электрохимии наночастиц и процессов на их поверхности, получение новых знаний о взаимосвязи энергетических, наноразмерных, электрохимических и сенсорных свойств наноматериалов.

К настоящему времени электрохимия наночастиц металлов, локализованных на чужеродной подложке, в достаточной мере изучена. Наблюдающиеся явления интерпретированы с привлечением представления о трех энергетических состояниях вещества, реализующихся в зависимости от величины вклада свободной поверхностной энергии Гиббса в энергию системы (для M_I–ΔG^o<0, для M_{II}–ΔG^o≈0, для M_{III}–ΔG^o>0). Металл в третьем энергетическом состоянии (M_{III}) соответствует наносостоянию вещества с избыточной поверхностной энергией. На основе развитого термодинамического подхода установлена взаимосвязь энергетических, наноразмерных эффектов и характерных особенностей электроокисления наночастиц металлов.

Теоретические представления об электродных процессах на наночастицах до сих пор остаются несформированными. Нами предложена физико-математическая модель, описывающая процессы электропревращения вещества, диффундирующего из раствора к наноструктурированной поверхности. Сравнение расчётных и экспериментальных вольтамперограмм позволяет выявить эффект наноповерхности, механизм процесса – неосложнённая передача электронов, эта стадия, включающая катализ, адсорбцию, пассивацию поверхности электрода продуктами электродной реакции. Изучены процессы электроокисления биологически активных веществ нитрит-ионов, аскорбиновой (АК) и мочевой кислот (МК) на наночастицах золота. Показано, что процесс электроокисления нитрит-ионов осложнен пассивацией поверхности электрода, при этом наноэффекты не наблюдаются. Наноэффекты характерны для процессов электроокисления АК и МК, которые проявляются в сдвиге вольтамперных кривых в катодную область потенциалов при уменьшении размера наночастиц золота. В случае АК наноэффекты выражены сильнее, чем при окислении МК, особенно при радиусе наночастиц золота менее 5 нм.

Результаты математического моделирования успешно использованы при разработке высокочувствительных и селективных сенсоров для определения нитрит-ионов, АК и МК в различных объектах, таких как биологические жидкости, напитки и другие пищевые продукты.

Извлечение наночастиц диоксида титана из косметических матриц различного состава в раствор для определения их размеров

Галицкая О.А., Романовский К.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
o.a.gal@yandex.ru

Наночастицы (НЧ) диоксида титана относятся к числу широко применяемых в косметической промышленности, за счет их способности эффективно блокировать ультрафиолетовое излучение. Широкие объемы потребления содержащих НЧ диоксида титана продуктов приводят к их постоянному контакту с человеком и окружающей средой. Известно, что мелкие частицы диоксида титана способны пересекать биологические мембраны и вызывать структурные повреждения. Очевидна необходимость контроля размеров НЧ диоксида титана в источниках поступления НЧ в организм человека и окружающую среду для понимания исходной формы их существования.

В настоящей работе для детектирования НЧ диоксида титана использована масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в режиме детектирования одиночных частиц, который является перспективным и экспрессным методом анализа размеров и концентрации НЧ. Но определение размеров и концентрации НЧ диоксида титана требует предварительного извлечения НЧ из сложной многокомпонентной косметической матрицы в раствор. При этом необходим процесс извлечения, который не приведет к изменению физико-химических свойств, трансформации и потере целевых НЧ.

Изучены два подхода к извлечению НЧ диоксида титана из косметической матрицы в раствор: ультразвуковая экстракция НЧ диоксида титана в водную фазу с использованием эмульгатора – поверхностно-активного вещества Triton X-100; и ультразвуковая экстракция органической составляющей косметической матрицы в гексановую фазу с последующим ее удалением и перерастворением неорганического осадка с НЧ диоксида титана. Детектирование извлеченных НЧ диоксида титана осуществляли с использованием ИСП-МС в режиме детектирования одиночных частиц. Исследованы несколько коммерчески доступных косметических продуктов с матрицами различного состава, в том числе водорастворимые (гидрофильные) матрицы, такие как солнцезащитный крем, и водонерастворимые (гидрофобные), такие как водостойкий тональный крем.

Показана эффективность экспрессной ультразвуковой экстракции с эмульгирующей добавкой для НЧ диоксида титана в водорастворимых косметических матрицах. При анализе размеров НЧ диоксида титана в гидрофобных матрицах ультразвуковая экстракция с удалением матрицы в гексановую фазу позволяет получить равномерное распределение наночастиц в объеме растворителя для последующего определения размеров отдельных частиц методом ИСП-МС в режиме детектирования одиночных частиц.

Исследования проводили с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

Магнитный сорбент на основе модифицированных углеродных нанотрубок, синтезированных на различных катализаторах, в статическом и динамическом методах магнитной твердофазной экстракции

Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук г. Черноголовка
zol@iptm.ru

На примере сорбции ионов металлов Ag (I), Au (III) и Pd (II) из водных растворов изучена зависимость сорбционных возможностей магнитных сорбентов, МНЧ@УНТ, от соотношения образующих его компонентов: наночастиц магнетита (МНЧ) и углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом каталитического пиролиза паров этанола (CVD) на различных катализаторах группы железа. Показано, что сорбционная емкость всех типов композитов растет с увеличением содержания в них УНТ по отношению к МНЧ. Установлено, что оптимальное соотношение компонентов в композите для всех УНТ, полученных на различных катализаторах и имеющих различную морфологию, равно 10:1. При этом соотношении композит имеет максимальную сорбционную емкость по отношению к изучаемым ионам, которая составляет 6.5, 6.1 и 5.5 мг/г для сорбции Ag (I), Au (III) и Pd (II), соответственно, и достаточную намагниченность для разделения фаз в магнитном поле. Показано, что модификация УНТ магнитными наночастицами позволяет использовать образовавшийся композит не только в статическом, но и в динамическом методе твердофазной экстракции (ТФЭ), что было невозможно ранее для индивидуальных УНТ, полученных на кобальтовом и железном катализаторах. Динамический режим позволяет использовать большие объемы анализируемых растворов, что обеспечивает получение более высоких коэффициентов концентрирования и более низких пределов определения элементов по сравнению со статическим режимом. Ионы металлов определяли в элюате после его выпаривания на графитовом порошке методом атомно-эмиссионной спектроскопии в дуге постоянного тока. Полученные относительные пределы определения исследуемых элементов составляют n $\times 10^{-7\%}$ масс. (К конц. = 200).

Определение примесных элементов в исходных и модифицированных углеродных наноматериалах производства ООО «Нанотехцентр» методами АЭС/МС-ИСП

Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Захарченко Е.А., Огнев В.Е, Хлуднева А.О., Тюрин Д.А., Колотов В.П.
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва
gnom.motl@bk.ru

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность, сверхпроводимость, капиллярные, оптические, магнитные свойства и т.д.) углеродные наноматериалы (УНМ), в частности нанотрубки, находят применение в самых различных областях. Они могут выступать в качестве добавок в полимеры, как катализаторы, нанозонды, датчики и прочее. Перспективно их использование в биотехнологической отрасли в качестве биосенсоров, биочипов, для контроля действия и адресной доставки лекарств. В настоящее время интенсивно исследуются сорбционные свойства наноматериалов как для задач аналитической химии, так и радиохимии.

Определение сверхнизких концентраций элементов после концентрирования на УНМ, а также использование УНМ для целевой доставки лекарственных средств или для задач диагностики ставит вопрос об уровне содержания в них примесных элементов и развитии адекватных методов аналитического контроля состава. Целью настоящей работы являлась разработка комплекса методов для количественного определения содержания макро- и микроэлементов в широком круге УНМ производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Исследован элементный состав различных углеродных нанотрубок “Таунит” и их модификаций, полученных путем окисления исходных образцов концентрированными серной и азотной кислотами, а также образцов окисленного графена, мезопористого углеродного материала, различных композитов и аэрогелей на их основе.

Эффективным способом определения широкого круга элементов является комбинированное применение методов атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП). Данные методы анализа подразумевают необходимость перевода пробы в раствор. Так как кислотная минерализация УНМ в открытых системах не обеспечивает полное переведение в раствор, разложение образцов проводили в автоклавах типа EasyPrep (микроволновая система MARS-5, CEM). Проведенные эксперименты показали, что полный перевод пробы в раствор происходит в случае использования смеси концентрированной (не менее 65%) азотной кислоты и 30% пероксида водорода. Полученные обширные данные по содержанию макро- и микроэлементов в исследованных образцах (около 20 типов) позволяют выбрать, в зависимости от целей их применения, наиболее подходящий наноматериал. Кроме того, разработанные методы анализа стали основой для оптимизации методики получения окисленных наноматериалов, например для достижения минимального содержания примесных элементов в конечных продуктах. Последнее особенно важно для эффективного использования таких материалов в качестве сорбентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-00953.

Применение сорбентов на основе наночастиц магнетита, модифицированных ионными жидкостями, в сочетании с ГХ-МС для определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, ее эфира и метаболитов в воде, почве и донных отложениях

Губин А.С.[1], *Суханов П.Т.*[1], *Кушнир А.А.*[1], *Шихалиев Х.С.*[2], *Потапов М.И.*[2], *Коноплева В.А.*[1]
[1]*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж*
[2]*Воронежский государственный университет, г Воронеж*
goubinne@mail.ru

Препараты хлорфеноксиуксусных кислот – одни из наиболее распространенных селективных гербицидов, применяемых практически по всему миру. Наибольшее применение получили препараты на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) и ее эфиров. В семействе этих гербицидов зарегистрировано около 1500 наименований. 2,4-D используется для борьбы с широколиственными сорняками в наземных и в водных средах. Основные объекты обработки – пастбища, газоны, дороги и пахотные земли. Культуры, обрабатываемые феноксиуксусными кислотами, включают кукурузу, сою, яровую пшеницу, сахарную свеклу и подсолнечник.

Для снижения пределов определения 2,4-D, ее бутилового эфира (Bu-2,4-D) и метаболитов – 2.4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) и 4-хлорфенола (4-ХФ) предложены сорбенты на основе наночастиц магнетита, модифицированных ионными жидкостями.

Синтез сорбента проводили в несколько стадий: сначала покрывали наночастицы оболочкой SiO_2, применяя тетраэтилортосиликат, далее – модифицировали поверхность аминогруппами, добавляя 3-аминопропилтриэтоксисилан. Для дальнейшей модификации применяли ионные жидкости, молекулы которых содержат карбоксильные группы – 1-карбоксиметил-3-метилимидазол хлорида (MIm-CO_2), 1-бутил-3- метилимидазола-2-карбоксилата (BMIm-2CO_2) и 1,3-диметилимидазолия-2-карбоксилата (DMIm-2-CO_2), получая соответственно сорбенты Fe_3O_4@MIm-CO_2, Fe_3O_4@BMIm-2-CO_2 и Fe_3O_4@ DMIm-2-CO_2.

Установлены следующие характеристики синтезированных сорбентов: средний размер частиц – 100-160 нм, средний размер ядер магнетита – 12-17 нм, намагниченность насыщения – 29-38 emu/g.

Наибольшую эффективность извлечения препаратов 2,4-D и ее производных из водных растворов достигается в нейтральной и слабощелочной среде (pH 7 – 8). Степени извлечения при этом варьируются от 81 (4-ХФ) до 98 (Bu-2,4-D) %. Наибольшая эффективность достигнута при сорбции Fe_3O_4@BMIm-2-CO_2. Время установления сорбционного равновесия составляло от 10 (2,4-D и Bu-2,4-D) до 20 (2,4-ДХФ и 4-ХФ) мин.

Для десорбции веществ применяли метанол. После десорбции осуществляли упаривание концентрата в токе азота до объема 0,1 мл.

Определение веществ после концентрирования проводили методом ГХ-МС. Разделение смеси достигается за 21 мин. Пределы определения в дистиллированной воде составляют для 2,4-D, Bu-2,4-D – 0,3 нг/л, и 2,4-ДХФ, 4-ХФ – 1,5 нг/л. При анализе реальных объектов пределы определения снижаются, однако остаются в 10 – 500 раз ниже ПДК.

Наименьшая чувствительность разработанного способа определения установлена при анализе донных отложений. Пределы определения 2,4-D, Bu-2,4-D,2,4-ДХФ и 4-ХФ составляют 30, 25, 15 и 12 нг/кг соответственно.

Магнитные сорбенты на основе поли-N-винилпирролидона для извлечения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и бутилового эфира 2.4-дихлорфеноксиуксусной кислоты из речных и сточных вод

Губин А.С.[1], Сыпко К.С.[2], Суханов П.Т.[1], Кушнир А.А.[1]
[1]Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж
[2]Невинномысский технологический институт (филиал) Северо-Кавказский федеральный университет, г. Невинномысск
kushnir_aleksei@mail.ru

Магнитные наносорбенты по сравнению с классическими сорбентами характеризуются рядом преимуществ: полное отделение сорбента от раствора без фильтрования и возможность быстрого достижения равновесия за счет большой площади поверхности контакта фаз. Магнитные свойства не снижают емкость и селективность сорбционного концентрирования, но повышает скорость процесса сорбции – десорбции за счет быстроты и полноты извлечения сорбента. Сорбенты на основе N-винилпирролидона давно применяются с высокой эффективностью для извлечения многих органических соединений, проявляя высокую эффективность в отношении производных фенолов.

Синтез сорбента проводили в несколько этапов. Первоначально методом суспензионной полимеризации синтезировали поли-N-винилпирролидон (ВП), затем проводили покрытие им наночастиц Fe_3O_4. Для приготовления суспензии смешивали ВП, толуол, пропиловый спирт и додецилсульфонат натрия, полученную смесь перемешивали при температуре около 50 ºС. К суспензии добавляли 2,2’-азо-бис-изобутиронитрил (инициатор полимеризации) и получали суспензированный полимер, который отделяли от раствора, промывали этиловым спиртом и высушивали. Далее к полимеру добавляли этиловый спирт и оставляли на 3 ч для набухания. К набухшему полимеру приливали суспензию наночастиц Fe_3O_4 и 2 ч интенсивно перемешивали, затем с помощью магнита извлекали частицы Fe_3O_4, покрытые ВП.

Размер частиц синтезированного сорбента составляла 470-800 нм при величине магнитного ядра 12 – 16 нм. Намагниченность насыщения – 15-29 emu/g, что существенно меньше, чем частиц исходного магнетита. Однако, такие значения намагниченности позволяют эффективно проводить магнитную сепарацию.

Величины предельной сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксуной кислоты (2,4-D) составляют 257 мг/г, для бутилового эфира 2,4-D (Bu-2,4D) – 289 мг/г. Сорбенты наиболее эффективны при извлечении 2,4-D и Bu-2,4D из водных растворов с pH 2 – 3. Степени извлечения при однократной сорбции составляют 92% (2,4-D) и 96% (Bu-2,4D). Сорбционное равновесие достигается за 10 мин. Кинетика процесса описывается уравнением псевдо-второго порядка. Десорбцию проводили этиловым спиртом, ацетоном, ацетонитрилом, раствором щелочи. Наиболее полная десорбция (более 98 %) установлена при применении ацетона и ацетонитрила.

Сорбенты апробированы при предварительном концентрировании 2,4-D и Bu-2,4D в анализе природных вод методом капиллярного электрофореза. Установлено, что предел определения модельных водных растворов составляет 0,40 (2,4-D) и 0,35 (Bu-2,4D) мкг/л. В природных водах определению аналитов мешают высокие концентрации гуминовых кислот и ПАВ, поэтому пределы определения снижаются до 1,0 и 1,2 мкг/л для 2,4-D и Bu-2,4D.

Нановолокна как эффективные сорбенты аналитов различной природы

Данчук А.И., Махова Т.М., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I
alexandra-danchuk@yandex.ru

Исследования в области нанотехнологий позволили выделить среди активно применяемых наноматериалов полимерные нановолокна, обладающие уникальными свойствами (высокая удельная поверхность и прочность, гибкость и др.). Разработка таких нановолокон представляет большой научный и практический интерес и делает их предпочтительной формой для многих областей применения (медицина, биоинженерия, электроника, энергетика, фильтрация и др.).

В последние годы в области аналитической химии наблюдается возросший интерес к нановолоконным нетканым материалам (НМ), полученным преимущественно методом электроформования (результат действия электростатических сил при подаче высокого напряжения на заряженную струю полимерного раствора или расплава). Нановолокна востребованы для получения сенсоров, датчиков (селективное определение аналитов), сорбентов в методах разделения и концентрирования.

Сорбционное концентрирование молекул, как неорганической, так и органической природы представляет собой весьма актуальную задачу аналитической химии. НМ в этой связи являются современной альтернативой традиционным твердофазным сорбентам. Так, управляя стадиями формирования нановолокон на разных этапах (например, в ходе направленной физической и/или химической модификации формовочного раствора или уже полученных нановолокон), удается улучшить ряд их сорбционных характеристик: повысить степени извлечения аналитов вплоть до 100%; направленно регулировать селективность сорбции; понизить пределы обнаружения при последующей идентификации аналитов различными методами.

Рассмотрены варианты сорбции неорганических соединений. Так, для сорбции ионов тяжёлых металлов (ТМ) применяют нановолокна на основе как природных (например, хитозан), так и синтетических полимеров (например, полиакриловая кислота) с необходимыми функциональными группами (например, карбоксильными), способными к хемосорбции ионов ТМ. Химическая модификация нановолокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) позволяет вводить различные хелатообразователи в их структуру. Так, например, ранее нами были реализованы два эффективных способа функционализации ПАН реакциями амидоксимирования и щелочного гидролиза и достигнуты высокие сорбционные ёмкости по отношению к некоторым ионам ТМ (115 и 153 мг/г соответственно, на примере ионов Pb^{2+}).

Приведены варианты применения НМ и показаны перспективы для извлечения органических аналитов. Контроль диаметра, пористости НМ актуален в случае физического характера сорбции аналитов. Важное значение при выборе исходного полимера для получения НМ и концентрировании *полярных* молекул (например, нитро- и хлорзамещенных производных фенола, анионных красителей и др.) имеют его гидрофильные свойства, обусловленные полярными функциональными группами (полиимид, полиамид и др.), которые также могут быть получены химической модификацией исходного полимера (гидролиз, сополимеризация с гидрофильными мономерами и т.п.). НМ на основе полистирола перспективны для извлечения *умеренно полярных* или *неполярных* аналитов (например, масел и нефтепродуктов) из водных сред, что особенно актуально при контроле последствий аварий розлива нефти.

Проточное фракционирование во вращающейся спиральной колонке при разработке стандартных образцов природных наночастиц

Ермолин М.С., Иванеев А.И., Федотов П.С.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва
ermolin@geokhi.ru

Природные наночастицы существуют на нашей планете с момента её образования, а проблема их изучения носит фундаментальный геохимический характер. При этом изучение свойств и состава природных наночастиц также является и важной проблемой аналитической химии, обусловленной малой долей (порядка 0.01–0.1 %) наночастиц в полидисперсных объектах окружающей среды и, как следствие, сложностью их выделения для последующего исследования. В настоящее время стандартные образцы природных (минеральных) наночастиц отсутствуют, что осложняет изучение роли наночастиц в тех или иных природных процессах, а также делает практически невозможным сопоставление результатов, полученных разными исследователями. Таким образом, разработка стандартных образцов природных наночастиц является насущной проблемой.

В настоящей работе для выделения и характеризации минеральных наночастиц предложен комплекс аналитических методов, включающий проточное фракционирование частиц во вращающейся спиральной колонке, лазерную дифракцию, сканирующую электронную микроскопию, атомно-эмиссионную и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. Исследования проведены на примере каолинита, монтмориллонита и мусковита. Выделенные наночастицы изучены в качестве потенциальных стандартных образцов природных наночастиц. Показано, что согласно данным лазерной дифракции 93–98 % выделенных частиц имеют размер от 40 до 300 нм, 2–7% частиц имеют размер до 830 нм. Размеры выделенных частиц подтверждены методом сканирующей электронной микроскопии. В полученных суспензиях наночастиц определены макро- (Al, Na, K, Ca, Fe) и микроэлементы (Ti, Co, Cu, Zn, Tl, Pb, Bi и др.), в том числе редкоземельные элементы. По содержанию Al оценена концентрация минеральных наночастиц в полученных суспензиях. Оценена агрегационная устойчивость наночастиц в 5 мМ фосфатных буферных растворах при pH 6, 7 и 8. Показано, что наночастицы мусковита устойчивы при pH 7 и 8 в течение как минимум 4 недель, тогда как наночастицы монтмориллонита обладают схожей устойчивостью только при pH 8. Для наночастиц каолинита наблюдалась существенная агрегация при всех изучаемых pH буферных растворов. Полученные экспериментальные результаты позволили уточнить проблемы и оценить перспективы разработки стандартных образцов природных наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 20-73-00299). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.

Методические особенности пробоподготовки для определения РЗЭ в ультраосновных горных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Жилкина А.В., Захарченко Е.А., Тюрин Д.А., Догадкин Д.Н., Огнев В.Е., Хлуднева А.О., Казин В.И., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
avzhilkina@gmail.com

Разработка надежных, высокоточных аналитических подходов для определения РЗЭ в ультраосновных горных породах, играет ключевую роль для интерпретации геохимических данных. Эта информация необходима для определения происхождения породы, изучения различных петрогенетических процессов и т.д.

Наиболее подходящим методом для определения РЗЭ в ультраосновных горных породах является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), которая позволяет определять в рамках одного измерительного акта элементы практически всей таблицы Менделеева и отличается низкими пределами обнаружения. Из-за ультранизких концентраций РЗЭ (порядка 10^{-6}–10^{-8} %) в некоторых ультраосновных породах их надежное определение даже с применением такого высокочувствительного метода как МС-ИСП в ряде случаев затруднительно.

Сложность пробоподготовки ультраосновных горных пород заключается в том, что в образцах присутствуют такие труднорастворимые минералы, как хромшпинелиды и др., а высокое содержание MgO (>31%) способствует образованию в процессе кислотного разложения труднорастворимых солей различного состава.

Поэтому, наше внимание было сфокусировано на разработке эффективного способа концентрирования РЗЭ. Эта процедура обеспечит получение конечных растворов с низким содержанием матричных элементов, а также с содержанием РЗЭ заметно превышающим пределы обнаружения. Концентрирование с использованием в качестве сорбентов углеродных наноматериалов (УНМ) является эффективным способом решения этой проблемы. УНМ, имеющие в своем составе функциональные карбоксильные и гидроксильные группы, перспективны для сорбции именно РЗЭ, из растворов, сложного состава. Целью данной работы является создание комбинированной методики определения РЗЭ в геологических образцах, включающей разложение твердой пробы, предварительное концентрирование РЗЭ на УНМ и дальнейшее определение РЗЭ методом МС-ИСП.

Для кислотного вскрытия ультраосновных пород была модифицирована методика кислотного разложения в открытой системе [1], а также использовали разложение в автоклавах. Для апробации методики разложения использовали стандартные образцы BCR-2 (базальт) и UB-N (серпентинит). Содержание РЗЭ в этих образцах значительно выше, чем в типичных ультраосновных породах что удобно для контроля работоспособности методики. В дальнейшем разработанный способ пробоподготовки был использован для стандартного образца PCC-1 (перидотит) с ультранизкими содержания РЗЭ. Коррекцию выхода РЗЭ при концентрировании проводили после определения неодима, диспрозия и иттербия методом изотопного разбавления с использованием изотопных меток (Nd^{146}, Dy^{161}, Yb^{174}). Изотопные метки добавляли на этапе подготовки пробы к кислотному разложению.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-00953.

Библиографические ссылки

1. В. П. Колотов, А.В. Жилкина, Широкова В.И. и др. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками // Журн. аналит. химии. 2020. Т.75. №5. С.394-407.

Сорбционные свойства углеродных наноматериалов различного типа и их модификаций по отношению к широкому спектру элементов: исследование методом МС-ИСП и возможности их аналитического применения

Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Огнев В.Е., Догадкин Д.Н., Казин В.И., Хлуднева А.О., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, г. Москва
e-zakharchenko@yandex.ru

Сорбционное концентрирование выделяется эффективностью и удобством процедуры как при решении различных радиохимических задач, так и при проведении рутинного анализа образцов. Несмотря на высокую чувствительность современных инструментальных методов и низкие пределы обнаружения, в ряде случаев при определении низких содержаний элементов в многокомпонентных системах требуется сложная пробоподготовка, включающая предварительное их сорбционное концентрирование.

Углеродные наноструктурные материалы (УНМ) являются одними из наиболее перспективных сорбентов для концентрирования элементов при проведении анализа методом МС-ИСП. Это объясняется их сорбционной активностью, обусловленной особенностями наноструктуры, развитой поверхностью, возможностью иммобилизации различных функциональных групп для повышения селективности и полноты выделения, возможностью обеспечения высокой степени чистоты сорбентов, а также постоянно расширяющимся спектром доступных наноматериалов и композитов на их основе, благодаря совершенствованию технологии их получения. Возможность кислотной минерализации УНМ позволяет проводить последующее определение как микро, так и макроэлементов инструментальными методами.

В сообщении будут представлены результаты исследования сорбционных свойств УНМ разных типов: нанотрубок, окисленных графенов, мезопористого углерода и композитов на их основе, разработанных ООО Нанотехцентр (Тамбов) и их производных, синтезированных непосредственно в ГЕОХИ РАН. Рассмотрены особенности использования УНМ при проведении концентрирования, степень выделения широкого спектра элементов, включая РЗЭ, трансурановые элементы при различных условиях, влияние матричных элементов, особенности отделения УНТ с различной гидрофильностью от раствора и другие аспекты. Приведены примеры использования УНТ для концентрирования РЗЭ при анализе образцов горных пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-03-00953.

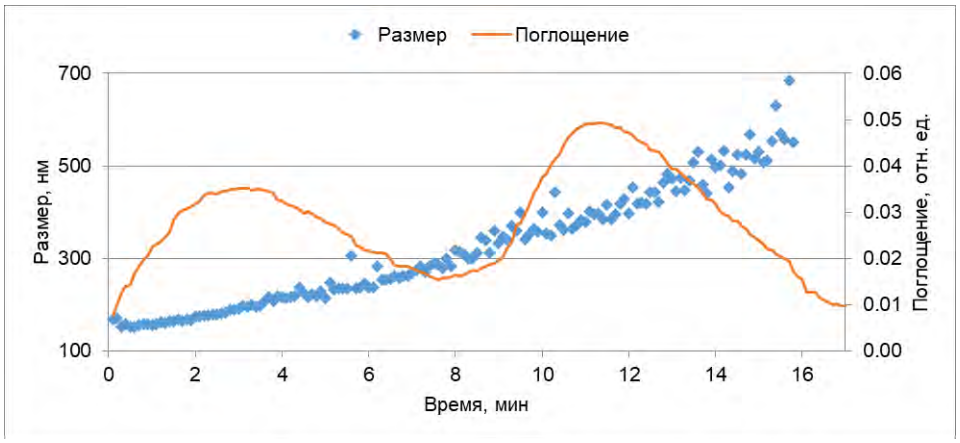
Проточное фракционирование во вращающейся спиральной колонке в режиме градиентного зонного элюирования как основа для создания гибридных методов анализа нано- и микрочастиц

Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
aiivaneev@geokhi.ru

Гибридные методы анализа нано- и микрочастиц, основанные на сочетание методов их разделения, характеризации и/или анализа в режиме он-лайн, являются эффективным инструментом изучения сложных полидисперсных образцов. Применение гибридных методов анализа обеспечивает получение комплекса данных о нано- и микрочастицах, сокращает время исследования и минимизирует ошибки, которые могут возникнуть при использовании комбинированных методов.

В настоящей работе впервые проведено фракционирование частиц во вращающейся спиральной колонке (ВСК) в сочетании с их он-лайн детектированием методом динамического светорассеяния (ДС), что позволило определять размеры элюируемых частиц. Благодаря он-лайн соединению ВСК с детектором ДС стало возможным использование нового режима проточного фракционирования частиц в ВСК – режима градиентного зонного элюирования (ГЗЭ), основанного на разделении частиц внутри колонки при изменении скорости потока жидкости-носителя (воды) и их последующем элюировании при постоянной скорости потока. Параметры разделения в режиме ГЗЭ были оптимизированы на примере фракционирования стандартных образцов частиц SiO_2 размером 150, 390 и 900 нм. Затем режим ГЗЭ успешно использовали для разделения нано- и микрочастиц окружающей среды. На рисунке приведена фрактограмма частиц вулканического пепла, полученная при помощи фотометрического детектора, и их размер, определённый онлайн методом ДС. Таким образом, показано, что проточное фракционирование в ВСК в режиме ГЗЭ может служить основой для создания и развития гибридных методов анализа нано- и микрочастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00274). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.



Фрактограмма частиц вулканического пепла и их размер, определенный онлайн методом динамического светорассеяния

Оптимизация сорбции синтетических красителей магнитными наночастицами магнетита, модифицированных хитозаном и полиакриловой кислотой

Казимирова К.О., Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Аширова В.И., Штыков С.Н.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
kazimirova-ks@mail.ru

На сегодняшний день актуальной проблемой является контроль содержания красителей в различных пищевых, фармацевтических, полимерных, косметических объектах и сточных водах красильной промышленности. В качестве способа концентрирования при пробоподготовке и анализе данного класса загрязнителей все чаще применяют магнитную твердофазную экстракцию (МТФЭ), основанную на использовании уникального квантового явления – суперпарамагнетизма.

Цель настоящей работы состояла в сравнении сорбционных свойств магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита функционализированного индивидуальными молекулами заряженного полимера и модифицированных ими послойно (LbL) по отношению к ряду синтетических красителей. В качестве модификаторов для функционализации МНЧ и устранения агрегации использовали полиакриловую кислоту (ПАК) и хитозан (ХТЗ), относящиеся к группе анионных и катионных полиэлектролитов, соответственно. Установлено, что покрытие МНЧ сохраняет суперпарамагнитные свойства и позволяет быстро отделять сорбент от жидкой матрицы при действии постоянного магнита. Наличие в макромолекулах ХТЗ протонированных аминогрупп, а в макромолекулах ПАК – ионизированных карбоксильных групп дает возможность сорбировать органические соединения, имеющие в составе как отрицательно, так и положительно заряженные группы. Они способны взаимодействовать с синтетическими красителями как за счет образования Н-связи с СООН группой красителей, так и электростатически с карбоксильной группой красителя или за счет протонирования аминогрупп ХТЗ в кислой среде. Методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) показано, что исходные МНЧ имеют сферическую форму со средним размером 8-10 нм, а модифицированные ХТЗ (15 ± 3) нм и ПАК (17 ± 2) нм, соответственно. Функционализация поверхности МНЧ магнетита подтверждена данными ИК-спектроскопии и изменением дзета-потенциала наночастиц.

Сорбция анализируемых синтетических красителей проводилась в эппендорфах объемом 4 мл методом МТФЭ на модифицированных МНЧ магнетита (Fe_3O_4-ХТЗ, Fe_3O_4-ПАК, Fe_3O_4-ХТЗ-ПАК). Оценивали влияние различных параметров на сорбцию красителей из водных растворов: pH среды, концентрации аналита, концентрации сорбента, времени контакта фаз. Эффективность сорбции синтетических красителей на Fe_3O_4-ХТЗ, Fe_3O_4-ПАК, Fe_3O_4-ХТЗ-ПАК, оценивали по значению степени извлечения, рассчитанной по остаточной концентрации аналита спектрофотометрическим методом. Для возможности повторного использования Fe_3O_4-ХТЗ, Fe_3O_4-ПАК, Fe_3O_4-ХТЗ-ПАК была осуществлена десорбция синтетических красителей с их поверхности. Полученные результаты применены для извлечения красителей из пищевых объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00267).

ГКР-сенсорные системы на основе композитов Ag-хитозан для концентрирования и определения биологически активных веществ и экотоксикантов

Капитанова О.О., Смирнов Е.А., Яренков Н.Р., Самоделова М.Е., Еремина О.Е., Шеховцова Т.Н., Веселова И.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, Москва
irina.veselova@mail.ru

Спектроскопия гигантского, или поверхностно-усиленного, комбинационного рассеяния (ГКР) на сегодняшний день является высокочувствительным и селективным методом химического анализа методом определения (в том числе мультиплексного) широкого круга биологически активных веществ и экотоксикантов.

При этом широко известные на сегодняшний день классические ГКР-сенсоры на основе благородных металлов серебра и золота, несмотря на их порой уникальные аналитические характеристики обладают рядом недостатков, а именно 1) ограниченный круг анализируемых соединений из-за несовпадения спектральных характеристик поверхности и аналита, 2) отсутствие сродства аналитов к поверхности наноструктур металла, 3) низкая воспроизводимость аналитического сигнала, которая в ряде случаев приводит к невозможности осуществления количественного анализа, 4) нестабильность при хранении сенсорных элементов на воздухе и в процессе эксплуатации, 5) фотокаталитическая способность деградации компонентов индикаторных систем и самих определяемых аналитов, 6) токсичность поверхностей ГКР-активных поверхностей на основе наночастиц металлов по отношению к ряду биологических объектов при необходимости выполнения анализа *ex vivo* или *in vivo*.

По мнению авторов доклада перспективным подходом, позволяющий решить вышеописанные проблемы, в том числе в значительной степени расширить аналитические возможности метода ГКР, является разработка фундаментальных подходов к созданию структурированных на наноуровне поверхностей, обладающих заданными (требуемыми для актуальных аналитов) оптическими характеристиками.

В рамках настоящего доклада будут прежде всего обсуждены ГКР-сенсорные системы на основе композитов Ag-хитозан для концентрирования и определения биологически активных веществ (низко- и высокомолекулярных маркеров нейромедиаторного обмена) и экотоксикантов (полиароматических углеводородов и гетероциклических ароматических соединений, такие как бензо- и дибензотиофенов) на уровне их наномолярных содержаний.

Предложены условия синтеза наноструктурированных серебряных сенсорных поверхностей с использованием роботизированного комплекса, которые отличаются высокой стабильностью (не менее 1 месяца) к окислению кислородом воздуха и равномерным усилением аналитического сигнала в пределах поверхности.

Продемонстрированы полимерные структуры (планарные пленки и трехмерные губки) на основе хитозана с пористой активной поверхностью и высокой сорбционной емкостью для повышения чувствительности и селективности сенсорной системы, а также для устранения неоднородности сенсорного элемента (шероховатости) для равномерного распределения аналитов по наноструктурированной серебряной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-13-00283) и Российского Фонда Фундаментальных исследований (№ 19-03-00901-а, 20-33-70264).

Магнитные нанокомпозиты на основе гидрофобизированных кремнеземов для концентрирования органических соединений

Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва
tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Пробоподготовка является важнейшим начальным этапом при проведении химического анализа. На этом этапе определяемые микрокомпоненты часто концентрируют и отделяют от сопутствующих макрокомпонентов анализируемых объектов. Для этой цели широко используют сорбционные методы, которые постоянно совершенствуются, в частности за счет получения новых сорбционных материалов. В последние годы применение наноматериалов в качестве сорбентов привлекает внимание исследователей. Среди прочих выделяются магнитные наноматериалы, преимущественно магнетит (Fe_3O_4), и магнитные сорбенты на их основе, достоинством которых является возможность управлять их перемещением в двухфазных системах с помощью внешнего постоянного магнитного поля. В настоящее время синтезировано много магнитных сорбентов, в основном, это сорбенты со структурой «ядро–оболочка» – магнитные наночастицы (МНЧ) с иммобилизованными на их поверхности различными соединениями. Другой тип магнитных сорбентов – нанокомпозитные сорбционные материалы, содержащие инкапсулированные МНЧ, их получают относительно просто: сорбцией МНЧ или обработкой сорбентов растворами солей железа (II, III) и последующем формировании МНЧ на их поверхности. В настоящее время известны такие сорбенты на основе углерода и органополимерных матриц.

В развитие этого направления представляет интерес получить магнитные сорбенты на основе гидрофобизированных кремнеземов, отличительной особенностью которых является возможность варьирования структурных характеристик, жесткость каркаса, стойкость к органическим растворителям, ненабухаемость, отсутствие окраски и люминесценции.

Предложен способ получения магнитных нанокомпозитных сорбентов, основанный на сорбции МНЧ из метанола на кремнеземах, химически модифицированных гексадецильными группами (ХМК-C_{16}), с различными структурными характеристиками. Синтезированные сорбенты являются суперпарамагнитными. Установлено, что при увеличении диаметра пор матрицы ХМК-C_{16} содержание магнетита в фазе сорбентов уменьшается, что может быть связано с уменьшением удельной поверхности сорбентов; магнитные свойства ХМК-C_{16} в наибольшей степени зависят от размера частиц исходной матрицы. Намагниченность насыщения сорбентов с размером частиц 7 (I) и 100-200 мкм (II), составляет 0,8 для сорбентов крупной фракции и 2,2 э.м.е./г для мелкозернистого сорбента.

Модифицирование магнетитом не приводит к изменению общей площади поверхности и удельного объема пор для сорбента II, для сорбента I эти величины уменьшаются незначительно. Вероятно, наночастицы магнетита сорбируются только на внешней поверхности гранул.

Изучено влияние внедрения наночастиц Fe_3O_4 в матрицу сорбентов на их сорбционную способность. Установлено, что сорбционные свойства магнитных ХМК-C_{16}, зависят как от структурных параметров кремнеземной матрицы, так и от размеров молекул сорбатов. На примере больших по размеру молекул ионных ассоциатов сульфоазокрасителей показано, что сорбционная способность полученных магнитных сорбентов уменьшается по сравнению с исходными ХМК-C_{16}. При этом кинетические и термодинамические параметры сорбции фенолов практически не меняются. Показана возможность количественной десорбции изученных аналитов этанолом.

Углеродные наноматериалы для концентрирования редкоземельных элементов: определение сверхнизких концентраций РЗЭ в ультраосновных геологических породах методом МС-ИСП

Колотов В.П., Жилкина А.В., Захарченко Е.А., Догадкин Д.Н., Огнев В.Е., Тюрин Д.А., Хлуднева А.О.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, г. Москва
kolotov@geokhi.ru

Показано, что для получения результатов анализа качественно нового уровня при определении сверхнизких содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в ультраосновных породах методом МС-ИСП, для концентрирования РЗЭ эффективно использовать модифицированные формы ряда углеродных наноматериалов (УНМ), в частности нанотрубок (УНТ). Концентрирование обеспечивает снижение предела обнаружения более, чем на порядок и устраняет матричные влияния при измерении, что дополнительно ведет и к снижению уровня неопределенности результатов анализа.

Исследованы разные способы обработки УНМ для повышения их сорбционной эффективности, способы характеризации продуктов окисления, условия сорбционного концентрирования, влияние матричных элементов горных пород на сорбцию РЭЭ, решен ряд методических проблем. Например, предложены разные способы отделения сорбента от маточного раствора.

Для последующего определения РЗЭ методом МС-ИСП, предложено использовать химическое разложение сорбента в микроволновой системе (вместо обычно применяемой десорбции).

Для компенсации вариабельности химического выхода при сорбции РЗЭ при их определении методом МС-ИСП предложено опираться на следующие решения:

1) использовать метод изотопного разбавления для определения Yb, Dy, Nd меченных изотопами Yb-174, Dy-161, Nd-146,

2) проводить оценку выхода перечисленных трех элементов по результатам анализа методом изотопного разбавления и обычной стандартизации,

3) использовать интерполяционнвй метод введения поправок на выход для остальных РЗЭ.

Метод апробирован на нескольких стандартных образцах горных пород, включая ультраосновные породы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-03-00953.

Магнитные наноразмерные материалы с модифицированной поверхностью: получение, исследование, применение

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

Разнообразие свойств и способов применения высокодисперсных магнитных материалов предопределяет их активное использование в различных областях химии и технологии.

В основе уникальных свойств качественно новых материалов лежат сорбционные свойства поверхности. Возможность получения материалов с заданными свойствами может быть достигнута путем направленного модифицирования поверхности магнитных наночастиц в сочетании с их способностью перемещаться под действием постоянного магнитного поля.

Рассмотрены наиболее перспективные виды современных материалов на основе магнетита, предназначенных для использования в аналитической химии, технологии, биомедицинских исследованиях. Обобщены данные о путях синтеза, физико-химических и сорбционных свойствах материалов типа “ядро-оболочка”, методах исследования их состава, структуры, закономерностей формирования упорядоченных слоев веществ-модификаторов на поверхности магнитных частиц. В качестве модифицирующих агентов рассмотрены ПАВ, полимеры, кремнийорганические соединения, наноразмерные частицы благородных металлов, биологически активные вещества. Структуры, сформированные вокруг магнитных частиц, представляют собой организованные молекулярные слои, упорядоченные мезопористые слои, наноразмерные везикулы.

Приведены данные исследований аналитических возможностей магнитных материалов, включая кинетику извлечения, его обратимость, устойчивость, режимы сорбции.

Рассмотрены и проиллюстрированы возможности применения полученных материалов в качестве высокотехнологичных полифункциональных сорбентов, систем доставки лекарств, материалов для решения экологических, технологических и биомедицинских задач.

Определение состава наночастиц воздуха рабочей зоны методом ДДП-АЭС с электротермическим способом ввода

Купцов А.В., Волженин А.В.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск
volzhenin@niic.nsc.ru

На данный момент в литературе всесторонне изучены как природные наночастицы (НЧ), так и получаемые наноразмерные функциональные материалы. Однако подробных физико-химических исследований НЧ, образующихся как побочный продукт в ходе обычных промышленных работ (ковка, шлифовка), крайне мало. Между тем достоверно известно, что одним из наиболее вредных факторов в рабочей зоне промышленных производств является присутствие наночастиц, которые могут приводить к развитию рака, хронической обструктивной болезни легких, астме и другим заболеваниям. Профилактика профессиональных заболеваний работников, дышащих воздухом с высокой концентрацией НЧ остается одним из приоритетных направлений биохимических и медицинских исследований. На сегодняшний день не существует общей базы данных, на основе которой можно было бы установить корреляционные зависимости между содержанием металлов или массой НЧ в аэрозолях с воздействием на здоровье человека.

Определение физико-химических свойств твердых частиц воздуха рабочей зоны и изучение их структурно-функциональных взаимосвязей – серьезная задача на сегодняшний день [1]. В рамках ее решения были проведены работы по определению состава наночастиц в растворе, полученном пропусканием воздуха рабочей зоны через воду с помощью аспиратора. Помимо метода ИСП-АЭС был применен не использовавшийся ранее подход: введение в плазму двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) растворов, испаряемых электротермичеким путем в кювете. Преимущества ДДП состоят в большей мощности плазмы, что позволяет избавиться от помех, в то время как электротермическое испарение позволяет многократно сконцентрировать определяемые элементы на поверхности кюветы. Итогом работы явилась разработка методики определения Mo, Ti, V, Cr, Mn, Zn, Cu, обнаруженных в частицах из воздуха рабочей зоны кузнечного цеха промышленного предприятия. Отмечена корреляция между составом обнаруженных частиц и проводившимися на месте работами. Предложенный метод расширяет возможности анализа наноразмерных материалов, что необходимо как для оценки потенциального вреда от присутствия НЧ в атмосфере, так и для получения наноматериалов с заданными свойствами в будущем.

Библиографические ссылки

1. Herоult J., Nischwitz V., Bartczak D., Goenaga-Infante H. The potential of asymmetric flow field-flow fractionation hyphenated to multiple detectors for the quantification and size estimation of silica nanoparticles in a food matrix // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. Vol. 406, № 16. P. 3919–3927. DOI: 10.1007/ s00216-014-7831-7.

Применение глубоких эвтектических растворителей для сорбции и экстракции благородных металлов

Максимова В.В.[1], *Моходоева О.Б.*[1], *Шишов А.Ю.*[2], *Шкинев В.М.*[1]
[1]*ГЕОХИ РАН, Москва*
olga.mokhodoeva@mail.ru
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*
andrey.shishov.rus@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – относительно новый и малоизученный класс соединений, привлекающих в последнее время все больший интерес для использования в методах разделения и концентрирования. ГЭР представляют собой смесь двух или более компонентов, способных к образованию водородных связей между собой, что приводит к понижению температуры плавления смеси до комнатной или ниже (по сравнению с отдельными компонентами, которые обычно являются твердыми при комнатной температуре). ГЭР отличают простота получения и доступность составляющих компонентов, высокая экстракционная способность, возможность изменения полярности получаемой смеси, нетоксичность.

О перспективности использования ГЭР при экстракции биоактивных органических веществ и некоторых элементов сообщалось ранее [1].

В настоящей работе впервые исследована экстракционная способность ГЭР на основе четвертичных аммониевых, фосфорорганических, терпеноидных и других соединений по отношению к металлам платиновой группы и золоту в солянокислых растворах. Установлено, что ряд азот- и фосфорсодержащих ГЭР обеспечивают извлечение золота(III), платины(IV), палладия(II), а также редких платиновых металлов из растворов 0.1-6 М HCl в отсутствие и присутствии хлорид-ионов.

Показана возможность получения наноструктурированных сорбционных материалов с использованием ГЭР. Эффективность сорбционного извлечения благородных металлов продемонстрирована на примере модифицированных магнитных наночастиц, полученных традиционным методом соосаждения и оригинальным методом в водных двухфазных системах [2].

В докладе представлены данные по исследованию свойств наночастиц в зависимости от условий синтеза и состава ГЭР. Приведены оптимальные условия сорбционного и экстракционного извлечения платиновых металлов и золота.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00551-а.

Библиографические ссылки

1. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Deep eutectic solvents are not only effective extractants // Trends Anal. Chem. 2020. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115956
2. Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhenloda R., Spivakov B. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117049

Концентрирование и тест-определение некоторых фенолов нановолокнами на основе полиамида-6 и полиуретана

Махова Т.М., Данчук А.И., Фомина А.Д., Доронин С.Ю.
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии Института химии,
410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I
tatianaahrimova@mail.ru

Фенолы являются одними из приоритетных органических загрязнителей природных и сточных вод. Поэтому их концентрирование и последующие определение в водных средах остаётся одной из актуальных аналитических задач. Для решения этой задачи необходима разработка подходов к получению высокоэффективных сорбентов для предварительного концентрирования фенолов, а также новых тест-методов для определения данных аналитов. Среди сорбентов различной природы особое место занимают синтетические нановолокна, которые получают методом электроформования. Нетканые материалы (НМ) на основе нановолокон обладают рядом преимуществ, такими как высокая удельная площадь поверхности, высокопористая структура, улучшенные механические свойства и увеличенная пропускная способность, что позволяет их применять для создания тест-средств определения различных органических соединений, в том числе фенолов.

В настоящем исследовании получены образцы нановолокон на основе полиамида-6 (ПА-6) и полиуретана (ПУ) методом бескапиллярного электроформования (установка Elmarco “Nanospider NS Lab 200”). Варьировали ряд параметров электроформования, такие как расстояние между электродами (16 - 18 см), скорость вращения электрода (10 - 16 об/мин), напряжение (70 - 75 кВ) и время электроформования (15 - 30 мин), для получения наноматериала с однородной бездефектной структурой. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что средний диаметр получаемых нановолокон ПА-6 и ПУ составил (80 ± 20) и (130 ± 20) нм соответственно.

На примере фенола и *4*-нитрофенола были изучены сорбционные свойства полученных образцов из нановолокон ПА-6 и ПУ. Результаты исследования показали, что степень извлечения данных аналитов изучаемыми НМ составила не более 10 %, что связано с малым размером молекулы фенола и его низкомолекулярных прозводных (0,60 ± 0,05 нм) по сравнению с размером пор нановолокон (2,15 ± 0,05 нм). Для увеличения степени извлечения фенола нановолокнами осуществляли дериватизацию аналитов реакцией с диазотированным *4*-нитроанилином в *4*-нитрофенилазосоединения. Подобраны оптимальные концентрации всех реактантов: $3 \cdot 10^{-4}$ М *4*-нитроанилин и $NaNO_2$, 0,1 М HCl и Na_2CO_3. Исследованы и оптимизированы параметры, влияющие на эффективность сорбционного концентрирования *4*-нитрофенилазосоединений нановолокнами на основе ПА-6 и ПУ, такие как время сорбции, ионная сила и pH растворов. Получены соответствующие изотермы сорбции, дана их интерпретация с помощью уравнений Ленгмюра. Показано, что степени извлечения исследуемых сорбатов достигает максимальных значений (90 - 98 %) в диапазоне pH 4 – 6 и времени сорбции не более 30 мин.

Кроме того, в работе показана возможность разработки качественного и количественного тест-определения фенолов в виде их азосоединений непосредственно в фазе сорбента (нановолокон на основе ПА-6 и ПУ) путем построения лепестковых диаграмм по различным параметрам цветности, полученных путем математической обработки цифровых изображений окрашенных зон исследованных нановолокон.

Амперометрические иммуносенсоры на основе модифицированных наноматериалами различной природы электродов как инструменты для разделения и определения лекарственных веществ и патогенных грибов

Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Бейлинсон Р.М., Кириллова Е.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
emedyant@gmail.com

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 или продуктов питания.

Разработаны новые амперометрические иммуносенсоры на основе электродов, модифицированных нанокомпозитами на основе углеродных наноматериалов (электрогенерированный восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки, наноалмазы) в сочетании с гексарениевыми халькогенидными кластерами, аналитические возможности которых показаны на примере определения трициклического антидепрессанта дезипрамина. В качестве метки иммуносенсора использовали электрохимически активные гексарениевые халькогенидные кластеры или наноалмазы. Для скрининга нанокомпозитов и выбора лучшего наномодификатора использовали атомно-силовую микроскопию, спектроскопию электрохимического импеданса и дифференциальную импульсную вольтамперометрию. Это позволило выбрать нанокомпозиты, обеспечивающие наилучшие аналитические характеристики для амперометрического иммуносенсора: область рабочих концентраций 1×10^{-4} – 1×10^{-9} моль/л, нижняя граница определяемых концентраций до 7×10^{-10} моль/л при разведении антител 1:10. Показана возможность использования амперометрического иммуносенсора для анализа в потоке: область рабочих концентраций 1×10^{-5} - 1×10^{-9} моль/л, нижняя граница определяемых концентраций до 9×10^{-10} моль/л при соответствующем разведении антител.

Сопоставлены аналитические возможности амперометрических и импедиметрических иммуносенсоров и вариант последовательного инжекционного иммуноанализа в потоке. Разработаны методики определения дезипрамина иммуносенсорами в лекарственном препарате, в модельном растворе урины с погрешностью не более 0.082.

Впервые показана возможность использования фермент-субстратной системы цистеиндесульфгидразы - L-цистеин и соответствующего фермента в качестве метки для разработки амперометрических иммуноферментных сенсоров для определения грибов рода *Fusarium oxysporum*, в рабочем концентрационном интервале 5×10^{-6} - 5×10^{-10} мг/мл, $c_н$ 1×10^{-10} мг/мл, действие которых основано на сочетании иммунологической, ферментативной и электрохимической реакциях. Константа связывания иммунных комплексов $K_a=(6.2\pm0.2)\times10^9$ $(мл/мг)^{-1}$. Перекрестное реагирование полностью отсутствовало для патогенных грибов *Alternaria alternata, Cladosporium herbarum, Aspergillus fumigatus u A.niger.* Новые вариантов иммуноанализа использованы для контроля качества пищевых продуктов – круп, муки, орехов, чая. Разработаны методики определения *Fusarium oxysporum* в сельскохозяйственной продукции на уровне и ниже ПДК.

Модификация углеродных нанотрубок «Таунит» для сорбционного концентрирования катионов: синтез и свойства

Огнев В.Е., Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва
717nasta34@gmail.com

Разработка новых эффективных сорбционных материалов для аналитического применения остается актуальной задачей на протяжении многих лет. Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря большой удельной поверхности, высокопористой и полой структуре в настоящее время активно используются в качестве сорбентов для различных аналитов.

Окисление УНТ заметно повышает их сорбционную эффективность для катионов металлов (в том числе и РЗЭ) за счет увеличения количества функциональных групп (гидроксильных и карбоксильных). Эти химические группы обеспечивают комплексообразование с катионами. Обнаружено, что способ и условия окисления сильно влияют на сорбционные свойства окисленных УНТ (оУНТ), поэтому важной задачей является выбор соответствующей методики, сохраняющей графеновую структуру УНТ и позволяющей стабилизировать оУНТ в жидкой фазе.

В данной работе исследованы различные способы карбоксилирования углеродных нанотрубок “Таунит” производства ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов), а также выполнена характеризация полученных продуктов. Для окисления были выбраны следующие типы УНТ: Таунит – многослойные, конической формы, дополнительно очищенные в 30% азотной кислоте и G-183 – многослойные, цилиндрической формы, короткие, очищенные от катализатора в соляной кислоте. Для характеризации нанотрубок использовали титрование по Бёму, измерение зета-потенциала, сканирующую электронную микроскопию и ИК-спектроскопию. Условия окисления УНТ и их характеристики приведены в Табл.1.

Табл. 1

Условия окисления и характеристики полученных УНТ

Исходные УНТ	Условия окисления	Выход, %	$C_{\text{функц.гр.}}$, ммоль/г	Степень извл. РЗЭ, %
Таунит	H_2SO_4/HNO_3 (3:1); 80-85°C, 4 ч	77	7	82
	HNO_3; 95-105°C, 8 ч	87,5	1	95
G-183	H_2SO_4/HNO_3 (2:1), 60-70°C, 4 ч	89	4	85
	HNO_3, 95-105°C, 8 ч	95	4,5	75

Представлены другие результаты по характеризации оУНТ. Установлено, что сорбенты проявляют высокую сорбционную активность по отношению к РЗЭ и могут использоваться при разработке схем определения низких содержаний РЗЭ в растворах сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00953 А.

Исследование полимерных сорбентов с наночастицами золота, стабилизированными макроциклическими антибиотиками

Просунцова Д.С., Ананьева И.А., Москалева Т.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
inhusoria6@yandex.ru

Полимерные сорбенты нашли широкое применение в различных областях аналитической химии. Они обладают хорошей химической стабильностью, устойчивы в широком диапазоне pH, имеют большую функциональную поверхность и пористость. Использование сверхсшитых полимеров, например полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), обеспечивает высокую механическую прочность сорбентов и дает возможность применять их в качестве неподвижных фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Однако модификация ПС-ДВБ для расширения области решаемых задач может быть достаточно сложным процессом, требующим жестких условий. Для упрощения получения неподвижных фаз с заданными свойствами была предложена модификация ПС-ДВБ наночастицами золота (НЧЗ) с различными лигандами. Макроциклические антибиотики имеют множество функциональных групп, а также обладают хиральной активностью и могут выступать в качестве агентов для распознавания энантиомеров. В данной работе была проведена модификация полистирол-дивинилбензольных матриц наночастицами золота, стабилизированными антибиотиками, и изучены их физико-химические и хроматографические свойства.

Были получены наночастицы золота, стабилизированные эремомицином, и наночастицы золота, стабилизированные ванкомицином, путём восстановления боратным буферным раствором тетрахлороаурата в присутствии антибиотика. Образование наночастиц золота подтверждалось спектрофотометрически и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). На спектрах обоих растворов наблюдался характерный для НЧЗ максимум в районе 530 нм. Микрофотографии ПЭМ показали, что НЧЗ имеют размер 10-20 нм и различные формы.

Проводили адсорбцию НЧЗ на частицы сополимера стирола и дивинилбензола размером 5 мкм. Для этого раствор НЧЗ подкисляли, добавляли к ПС-ДВБ и ставили перемешивать в течение 5 часов. После полимерные частицы фильтровали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и метанолом. Фильтрат был прозрачный, а ПС-ДВБ приобретал бордово-фиолетовый окрас, что говорит о том, что все НЧЗ из раствора адсорбировались. Для полученных сорбентов, ПС-ДВБ-НЧЗ-эремомицин и ПС-ДВБ-НЧЗ-ванкомицин, снимали спектры диффузного отражения, на которых наблюдался максимум в районе 530 нм, что подтверждает модификацию. Методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота устанавливали площадь функциональной поверхности и другие морфологические характеристик материалов.

В дальнейшем ПС-ДВБ-НЧЗ-эремомицин и ПС-ДВБ-НЧЗ-ванкомицин были исследованы в качестве неподвижных фаз для ВЭЖХ. Были набиты стальные колонки и на ряде тестовых веществ изучали хроматографические свойства сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90177.

Разделение и анализ наночастиц окружающей среды: современные методы и подходы

Федотов П.С., Ермолин М.С., Иванеев А.И., Спиваков Б.Я.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва.
fedotov_ps@mail.ru

Развитие наноиндустрии неизбежно приводит к выбросу наночастиц (НЧ) в окружающую среду. Тем не менее, около 90% атмосферных аэрозольных НЧ на сегодняшний день, как считают, происходят из природных источников. Сведений о поведении, подвижности и токсичности НЧ в окружающей среде недостаточно. Основная причина связана с проблемами выделения НЧ из образцов окружающей среды для дальнейшего исследования и количественного анализа. НЧ в сложных полидисперсных образцах, таких как пыль, вулканический пепел или почва, могут составлять лишь тысячные доли от общей массы образца. Несмотря на разнообразие методов разделения частиц, каждый из них имеет свои преимущества и ограничения, и только сочетание взаимодополняющих методов разделения, исследования и анализа частиц позволяет получить достаточно полную информацию о НЧ.

Среди методов разделения следует упомянуть седиментацию, мембранную фильтрацию и проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП). Группа методов ПФП наиболее универсальна и имеет широкие возможности для разделения и оценки физических параметров частиц в размерном диапазоне от 1 нм. Концентрационное распределение компонентов образца, масса которого обычно не превышает 1 мг, в силовом поле различной природы (центробежном, магнитном и т.д.) и воздействие потока жидкости-носителя приводят к дифференцированной миграции частиц в узком щелевидном канале. Нетрадиционный вариант седиментационного ПФП – фракционирование частиц в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке – позволяет увеличить объем образца до 500 мг и более.

Методы оценки размера и морфологии частиц включают, прежде всего, электронную микроскопию, динамическое и статическое светорассеяние. Поскольку определение гранулометрического состава образцов методами светорассеивания основано на ряде допущений, в том числе допущении о сферической форме частиц, результаты измерений могут быть искажены и требуют подтверждения методами электронной микроскопии.

К методам элементного анализа НЧ относят атомно-эмиссионную и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП), атомно-абсорбционную спектрометрию, рентгеновскую дисперсионную спектроскопию. Особое место занимает МС-ИСП в режиме анализа единичных частиц, позволяющая оценить не только элементный состав отдельных НЧ в суспензии, но и их размер.

Чрезвычайно важным представляется развитие гибридных методов, обеспечивающих разделение, оценку размера и анализ частиц в режиме онлайн. Такую возможность дает, например, сочетание ПФП, фотометрии, многоуглового светорассеяния и МС-ИСП.

Весьма перспективно также развитие комбинированных методов разделения частиц полидисперсных образцов, основанных на последовательном фракционировании сложных смесей с использованием различных подходов, выбор которых зависит от размера частиц, их плотности, формы и свойств поверхности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00274). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.

Сорбционный способ получения и аналитические возможности нового композитного материала на основе пенополиуретана, модифицированного треугольными нанопластинками серебра

Фурлетов А.А.[1], *Апяри В.В.*[1], *Волков П.А.*[2], *Дмитриенко С.Г.*[1], *Золотов Ю.А.*[1,3]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
[2]*Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[3]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
aleksei_furletov@mail.ru

В последнее десятилетие треугольные нанопластинки (ТНП) серебра привлекают все большее внимание в связи с наличием у них необычных оптических свойств. Эти свойства обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), которое проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от морфологии, размера и степени агрегации наночастиц. Особенности оптических свойств ТНП серебра, связанные с их анизотропией, перспективны при разработке новых методов химического анализа.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения нового композитного материала на основе пенополиуретана (ППУ), модифицированного треугольными нанопластинками серебра, и изучении его аналитических возможностей.

Предложен сорбционный способ получения нанокомпозитного материала, основанный на извлечении наночастиц из водного раствора пенополиуретаном в статическом режиме. Установлено, что ТНП серебра в матрице ППУ сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу, поэтому нанокомпозитный материал может быть применен в спектроскопии диффузного отражения.

Возможности использования нанокомпозита в качестве твердофазного аналитического реагента изучали в рамках двух направлений, основанных на окислении ТНП серебра и на их агрегации. В первом случае определяемыми веществами являлись ртуть(II) и пероксиды, во втором — тиосоединения. Установлено, что окисление ТНП серебра на ППУ сопровождается уменьшением интенсивности полосы ППР, в то время как агрегация — появлением полосы поглощения агрегатов в длинноволновой области спектра. Наблюдаемые спектральные изменения, линейно связанные с концентрацией соединений в растворе, положены в основу способов определения аналитов. Все предложенные способы характеризуются хорошей чувствительностью (пределы обнаружения аналитов составляют 10 – 100 нМ) и экспрессностью. Другими достоинствами нанокомпозитного материала являются удобство в работе, а также возможность использования для регистрации аналитического сигнала дешевого и компактного мини-спектрофотометра – калибратора монитора.

Предложенные подходы применены для анализа вод различного типа, лекарственных препаратов, продукции пищевой и косметической промышленностей. Хорошее соответствие полученных результатов данным, заявленным производителями, и данным, полученным независимыми методами, свидетельствует о правильности разработанных методик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90019.

Наноиониты. Свойства и возможности применения в аналитической химии

Хамизов Р.Х., Долгоносов А.М.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва
khamiz@mail.ru

Наноразмерные ионообменники (наноиониты, NIEX) имеют целый ряд уникальных свойств, открывающих возможности их использования в аналитической химии.

1. NIEX имеют высокую плотность поверхностного заряда и малую массу частиц, что открывает возможность управления их движением и распределением на границах раздела различных фаз.

2. Будучи сильно-заряженными частицами, они не коагулируют в коллоидных системах и не требуют защитных оболочек для обеспечения устойчивости таких систем.

3. NIEX ведут себя как низкомолекулярные ионы, участвуя в ионообменных процессах на обычных ионитах, и одновременно, представляют собой твердофазные ионообменники, способные к концентрированию и разделению низкомолекулярных ионов.

4. Имеют большую обменную емкость, к ним можно простыми способами «присоединить» большое количество веществ с различными полезными функциями.

5. В отличие от полимерных макрочастиц ионообменников, наноиониты способны легко проникать через мембранные и фильтрующие материалы.

В докладе представлен обзор работ в области создания наноразмерных ионообменников. Наибольший вклад в развитие этой области внесла лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, в которой проводятся систематические исследования по созданию, изучению и практическому применению наноионитов. Разработан метод получения наноразмерных ионообменников в виде водостойких золей заданной ионной формы двух типов: нанокатионитов и наноанионитов. Теоретически исследованы некоторые физические свойства NIEX, в частности, оценены область устойчивости и поверхностный заряд, связанный со структурой и конформацией макромолекул. Разработаны методики обращения с наноионитами для проведения динамических экспериментов и направленного получения чистых и смешанных ионных форм NIEX с различным низкомолекулярным фоном растворах. В хроматографических и других методах анализа наноиониты могут служить модификаторами стационарной и подвижной фаз, обеспечивая высокую емкость первой и особые буферные свойства второй. Приведены некоторые результаты использования для создания полимодальных фаз для ионной хроматографии, в качестве модификатора в капиллярном электрофорезе и электрохроматографии. Показана возможность использования NIEX в люминесцентном методе определения тяжелых металлов в водных растворах, а также в ионито-наполненных трековых мембранах для электрохимического определения ионогенной органики. Обсуждается эффект усиления сигнала в атомной эмиссии при добавлении малых количеств гидрозоля наноразмерного ионита в анализируемую пробу, подаваемую в атомизатор в методе ИСП АЭС. Кратко рассмотрены перспективы в области исследований и использования наноионитов в аналитической химии.

Библиографические ссылки

1.Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Колотилина Н.К., Наноиониты – модификаторы хроматографических фаз и источники аналитического сигнала, Ж. аналит. химии, 2019, т.74, №4, С.285-296

Вольтамперометрическое определение ацикловира на электроде, модифицированном композитной пленкой из поливинипиролидона с наночастицами золота, покрытой нафионом

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Поздняк А.А., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань
anya_pozdnyak@mail.ru

Ацикловир (АцВ) является основой многих лекарственных средств, широко распространенных как противовирусные препараты, эффективность которых зависит от его содержания. Вольтамперометрия с модифицированными электродами с электрокаталитическими свойствами используется для контроля за содержанием АцВ, позволяет значительно повысить чувствительность и селективность определения.

Изучено электроокисление ацикловира на электроде из стеклоуглерода (СУ) с иммобилизованной пленкой из поливинилпироллидона (ПВПр) и осадком золота (Au), покрытыми нафионом (НФ) с целью разработки высокочувствительного вольтамперометрического способа ацикловира в лекарственных средствах. Модификацию электрода проводили в несколько стадий, первым этапом стало нанесение анионообменной пленки из ПВПр, используя «метод погружения» из ацетонитрильного раствора полимера. На ПВПр-пленку проводили осаждение при контролируемом потенциале частиц золота, после чего полученный композит «методом капельного испарения» покрывался НФ-пленкой.

Композитная пленка из Au-ПВПр проявляет электрокаталитическую активность при окислении АцВ. Большее значение электрокаталитического эффекта наблюдается на композите НФ-Au-ПВПр, что связано с накоплением протонированной формы АцВ в катионообменной матрице нафиона. Определены условия получение композита НФ-Au-ПВПр, при которых регистрируется максимальный электрокаталитический эффект. Рассчитаны кинетические параметры окисления АЦв на НФ-ПВПр-Au-СУ.

Разработан способ вольтамперометрического определения ацикловира на электроде НФ-ПВПр-Au-СУ, нижняя граница определяемых содержаний АцВ на композите составляет 5×10^{-8} М. Электрод НФ-ПВПр-Au-СУ был использован в анализе лекарственных средств, содержащих АцВ.

X. ВЫДЕЛЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

Высокопористые углеродные материалы для электросорбционной очистки от радионуклидов и емкостной деионизации воды

Бахия Т.[1], *Калмыков С.Н.*[1], *Хамизов Р.Х.*[2], *Романчук А.Ю.*[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии, г. Москва*
[2]*Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, г. Москва*
crbakhia@list.ru

Работы, опубликованные в последние годы, свидетельствуют об актуальности изучения и возможности применения электропроводящих композитных аэрогелей с высокой пористостью и развитой поверхностью в качестве электродов для емкостной деионизации воды – многообещающего направления в области деминерализации воды и электросорбционной очистки от радиоактивных веществ. Целью данной работы было получение высокопористого электропроводящего и гидрофильного аэрогеля на основе восстановленного оксида графена для емкостной (мембранной) деионизации воды и электросорбции радионуклидов.

В ходе работы были предложены новые методы синтеза высокопористых композитных аэрогелей в форме монолита с каркасом, образованным из восстановленного оксида графена. Предложена также методика гидрофилизации синтезированных образцов без существенной потери электропроводности. Была доказана принципиальная возможность использования графен-содержащих высокопористых материалов в целях емкостной деионизации воды и электросорбционной очистки от различных радионуклидов на модельных растворах солей. Испытания электродов были проведены на лабораторной электрохимической ячейке в режиме мембранной деионизации при статических и динамических условиях. Было доказано, что высокопористые углеродные композитные аэрогели (с пористостью более 99%) на основе восстановленного оксида графена с плотностью не более 0,02 г/см^3, имеющие жесткую структуру и характеризующиеся хрупкостью образующихся монолитов, не эффективны для процессов электросорбции.

Эластичные аэрогели с более плотной структурой, пористостью до 95% и плотностью не менее 0,12 г/см^3, синтезированные с использованием дополнительного полимерного компонента – поливинилового спирта, имеют относительно высокую электросорбционную емкость к хлориду натрия, к примеру, при концентрации раствора 1 г/дм^3, емкость достигает 25 мг/г. Они также демонстрируют хорошую стабильность, что делает их очень перспективными для использования в технологиях емкостной деионизации.

Было показано, что высокопористые углеродные аэрогели, синтезированные методом “снизу-вверх” из глюкозы, с пористостью более 96% и плотностью 0,08 г/см^3, выступают в качестве эффективных электродных материалов для электросорбции эквимолярных смесей, к примеру, CsCl и NaCl, CsCl и KCl, NaCl и KCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90169).

Разработка методик концентрирования радиоактивных элементов урана и тория синтетическими сорбентами на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом

Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.
Бакинский Государственный Университет, Баку
fidan_chem@rambler.ru

В настоящее время исследование степени загрязненности окружающей среды, оценка качества пищевых продуктов и определение малых количеств ионов радиоактивных металлов в биологических объектах является актуальной проблемой. Сложный состав анализируемых объектов и очень низкое содержание определяемого микрокомпонента на фоне мешающей матрицы затрудняет анализ, а в некоторых случаях делает невозможным получение достоверных результатов анализа. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного концентрирования.

Исследование сорбционных свойств и аналитическое применение синтетических полимерных сорбентов, содержащих хелатообразующие функциональные аналитические группы в селективном разделении и концентрировании для увеличения чувствительности при определении микроколичеств элементов, является актуальной задачей.

Синтезированы и идентифицированы полимерные сорбенты сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащие хелатообразующие фрагменты разных аминов: дитизон (M_1), норсульфазол(M_2), бензидин(M_3), о-фенилен диамин(M_4). Систематически исследована сорбция микроколичеств ионов U(VI) и Th(IV) полученными сорбентами. Для каждой системы «элемент-сорбент» определены оптимальные условия сорбции и аналитические характеристики процесса: интервал pH максимальной степени сорбции; оптимальное время контакта; ионная сила; максимальная сорбционная емкость сорбентов по отношению к определяемым ионам металла.

Таблица. Основные показатели опытов статической сорбции (d=14 мм)

Элемент	Сорбент	СЕ, мг/г	$pH_{опт.}$	μ*, мол/л	Время, час
U(VI)	M_1	1249	5	,6	3
	M_2	1253	5	0,4	
	M_3	778	6	0,6	2,5
	M_4	1031	4	1,4	1,0
Th(IV)	M_1	818	4	0,2	3
	M_2	580	4	1,0	3
	M_3	406	4	0,8	3
	M_4	385	3	1,4	2,5

**-значение ионной силы, способствующее сильному уменьшению степени сорбции*

Сравнение сорбционных свойств сорбентов на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом показало, что сорбенты обладают более высокие сорбционные свойства и более эффективны при определении урана(VI) с предварителбным концентрированием.

Так же было проведено изучение десорбции поглощенных ионов металлов из полимерных сорбентов. Было изучено влияние различных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl) одинаковой концентрации на процесс десорбции. Опыт показывает, что во многих случаях десорбционная способность HCl выше.

Сорбция ^{137}Cs из морской воды сорбентами различных типов

Бежин Н.А.[1], *Довгий И.И.*[1], *Милютин В.В.*[2]
[1]*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*
nickbezhin@yandex.ru

Сорбционное извлечение ^{137}Cs из морской воды получило широкое применение для радиоаналитического определения ^{137}Cs и переработки РАО, содержащих морскую воду.

Большое распространение для переработки РАО получили сорбенты на основе гексацианоферратов переходных металлов. Их использование было успешно перенесено на морскую воду. В то же время представляет интерес сравнительное изучение различных типов сорбентов.

В настоящее время применяется два варианта определения эффективности сорбции ^{137}Cs из морской воды: двухколоночный и одноколоночный с добавлением природных или радиоактивных изотопов в качестве трассеров эффективности сорбции. Одноколоночный метод является более точным, т.к. в двухколоночном методе второй адсорбер с более низкой активностью обычно определяется с большей погрешностью.

Нами были определены коэффициенты распределения ^{137}Cs в статических условиях и сорбционные параметры (ДОЕ и ПДОЕ) извлечения цезия одноколоночным методом в динамических условиях промышленных сорбентов: Анфеж, Никет, Уникет (производства ООО НПП «Экосорб»), ФСС, ФД-М (производства ООО НПП «Эктос-Атом»), Axionit RCs (производства АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы»), Термоксид-35, Термоксид-3А (производства АО ПНФ «Термоксид»), НКФ-Ц (полученные в УрФУ) [1].

Сорбенты, показавшие наилучшие параметры сорбции, были изучены для определения активности ^{137}Cs в морской воде. Сорбент ФСС был использован для изучения распределения ^{137}Cs в Черном море [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-60007 (конкурс «Перспектива»), государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0827-2021-0003).

Библиографические ссылки

1. Bezhin N.A. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, V.V. Milyutin, V.O. Kaptakov, E.A. Kozlitin, A.M. Egorin, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – Vol. 327. – P. 1095–1103. DOI: 10.1007/s10967-020-07588-6
2. Dovhyi I.I. Distribution of ^{137}Cs in the Surface Mixed Layer of the Black Sea in summer 2017 / I.I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, O.N. Kozlovskaia, N.A. Bezhin, V.V. Milyutin, E.A. Kozlitin // Physical Oceanology. – 2020. – Vol. 36, No. 2. – P. 387-396. DOI: 10.22449/1573-160X-2020-2-152-160

Жидкостная экстракция и комплексообразование актинидов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Гуторова С.В.[1], *Матвеев П.И.*[1], *Лемпорт П.С.*[1], *Тригуб А.Л.*[1,2], *Конопкина Е.А.*[1]
[1]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*
[2]*НИЦ "Курчатовский институт", Москва*
svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) – сложная многокомпонентная химическая система, содержащая «половину таблицы Менделеева» и представляющая серьёзную угрозу окружающей среде. В настоящее время важной задачей атомной энергетики является переработка ОЯТ с целью извлечения урана и плутония и дальнейшего использования их вновь в ядерно-топливном цикле. Для решения этой задачи используются методы жидкостной экстракции. Диамиды 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты (рисунок) представляются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Важной особенностью этих лигандов является возможность влиять на их экстракционную способность и селективность путём варьирования заместителей при амидном атоме азота.

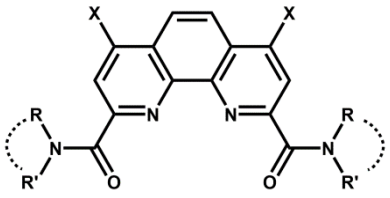


Рисунок – Общая формула исследуемых в работе лигандов

В данной работе были исследованы лиганды с различными заместителями при амидном атоме азота: N,N,N'N'-тетраалкилдиамиды, пирролидинзамещённые диамиды и N,N'-диалкил-N,N'-арилзамещённые представители диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. По экстракционным данным в растворе 1-нитро-3-(трифторметил)бензола наибольшую экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и Pu(IV) проявляет лиганд с алкил-арильными заместителями при амидном атоме азота. Кроме того, комплекс этого лиганда с $UO_2(NO_3)_2$ имеет наибольшую константу устойчивости в растворе ацетонитрила.

Также были исследованы составы комплексов с U(VI) и Th(IV). Показано, что стехиометрия комплексов $UO_2(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_2$ с рассматриваемыми лигандами 1:1, что подтвердили масс-спектрометрия с ионизацией электроспраспылением и спектрофотометрическое титрование.

Комплексы с U(VI) были исследованы различными спектроскопическими методами. В ИК-спектроскопии наибольший сдвиг полосы поглощения C-O связи наблюдался для комплексов с алкил-ароматическими заместителями. С помощью совокупности данных спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) и рентгеноструктурного анализа (РСА) было установлено, что для всех выбранных структурных типов лигандов образуются комплексы состава $[LUO_2(NO_3)]^+$ со схожей координацией уранил-катиона в твёрдой фазе и в растворе. С использованием обратного метода Монте-Карло для обработки EXAFS спектров показали, что нитрат-анион сильнее взаимодействует с U (VI) в растворе чем в твёрдой фазе.

Концентрирование и определение природных и техногенных радионуклидов из морской среды

Довгий И.И.[1,2], Егорин А.М.[3], Токарь Э.А.[3,4,5], Тананаев И.Г.[2,4]
[1]ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН», РФ, г. Севастополь
[2]ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, г. Севастополь
[3]ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[4]ФГАОУ ВО Дальневосточный федеральный университет, РФ, г. Владивосток

Концентрирование, разделение и определение природных и техногенных радионуклидов в морской воде широко применяются в решении важнейших научных и прикладных проблем в радиоэкологии, изучении океанографических процессов, вулканизма морской литосферы, исследовании процессов субмаринной разгрузки, обращения с РАО и др. Так, например, ^{7}Be может используется как трассер для изучения вертикального транспорта в поверхностном слое, а исходя из изменчивости концентрации ^{234}Th и нарушения его равновесия с ^{238}U было сделано предположение об его адсорбции на взвешенном веществе. Для изучения возможности использования природных и техногенных радионуклидов для решения ряда научных проблем был выполнен ряд международных проектов под эгидой МАГАТЭ, а именно WOMAR (Worldwide Marine Radioactivity Studies – Мировые исследования морской радиоактивности), посвященных вопросам использования ядерных и изотопных методов для изучения субмаринной разгрузки в прибрежных районах, моделирования эволюции радиоактивного загрязнения. Над этими вопросами работал ряд рабочих групп SCOR (Scientific Committee Ocean Research - Международного комитета исследования океанов). Основным подходом к решению упомянутых задач выступают сорбционные методы, которые особо эффективны в экспедиционных условиях с привлечением методов математического моделирования. Морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким солесодержанием, наличием взвешенного вещества и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб. Сочетание с низкой концентрацией большинства радионуклидов делает морскую воду одним из наиболее сложных объектов радиохимии, в результате, объемы проб из которых производится извлечение или концентрирование радионуклида может достигать нескольких кубометров. Если в научной литературе вопросу использования радиотрассеров для изучения процессов в океане посвящен ряд монографий, то проблема создания современных методов концентрирования, разделения и определения радионуклидов из морской воды не уделено достаточного внимание.

В докладе будет приведены общая методология использования сорбционных методов для решения задач морской радиохимии, включая, отбор проб, концентрирование, использование радиохимической подготовки, методы измерения активности радионуклидов, а также возможные методические ошибки при выполнении данных этапов. Эта методология приведена для наиболее широко используемых радиотрассеров, техногенного (^{90}Sr, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{239}Pu, ^{240}Pu), природного (^{210}Pb, ^{210}Po, радиевый квартет – ^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra, изотопы тория, в основном ^{234}Th) и космогенного (^{7}Be, ^{32}P, ^{33}P) происхождения. Будут также обсуждены преимущества и недостатки имеющихся сорбционных материалов для проведения извлечения целевых радионуклидов, варианты сорбционного извлечения, возможные методические ошибки при отборе и концентрировании проб.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета, идентификатор проекта 42-01-09/169/2021-7.

Концентрирование радионуклидов сорбентами импрегнированного типа на основе краун-эфиров

Довгий И.И.[1], *Бежин Н.А.*[1], *Милютин В.В.*[2]
[1]*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь*
[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*
dovhyi.illarion@yandex.ru

Исследование материалов для селективного концентрирования радионуклидов является актуальной задачей. Экстракционно-хроматографические сорбенты широко используются для радиоаналитического определения некоторых изотопов в объектах окружающей среды.

Нами изучены физико-химические параметры (коэффициенты распределения, ДОЕ, ПДОЕ) и закономерности (кинетика, изотерма, селективность) извлечения ряда химических элементов (Co, Sr, Cs, Pb, Au) и их радиоактивных изотопов (^{60}Co, ^{90}Sr, ^{137}Cs) сорбентами импрегнированного типа на основе краун-эфиров.

Возможность селективного отделения от сопутствующих элементов на стадии сорбции-десорбции показана при извлечении Sr и Pb из азотнокислых растворов, Co из роданидных растворов, Cs из пикратных растворов, Au из солянокислых растворов.

Изучены влияния компонентов (содержание краун-эфира, тип носителя и разбавителя) и условий получения сорбента на равновесные значения параметров сорбции. Показано, что кинетика процесса сорбции подчиняется закономерностям псевдовторого порядка, т.е. контролируется хемосорбцией. Изотермы сорбции описаны уравнением Ленгмюра, определены максимальные емкости и константы сорбции для полученных сорбентов.

Ряд полученных материалов был защищен патентами [1, 2]. Сорбенты успешно использовались для определения радионуклидов (^{60}Co, ^{90}Sr, ^{210}Pb) в технологических и природных средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и города Севастополя в рамках научных проектов № 14-43-01005, 18-43-920004, Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе Старт-1 №С1-21807, государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0555-2021-0004).

Библиографические ссылки

1. Пат. 2636482 РФ.
2. Пат. 2699631 РФ.

Жидкостная экстракция Am(III)/Ln(III) диамидами фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота

Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Петров В.С., Ненайденко В.Г.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
mashko-ya-e@mail.ru

Одной из главных проблем атомной энергетики на сегодняшний день является проблема обращения с высокоактивными отходами. Один из подходов к решению данной проблемы - концепция «фракционирования и трансмутации», осуществление которой приведет к снижению суммарной радиоактивности в долгосрочной перспективе. Однако для этого необходимо провести разделение америция, кюрия и лантаноидов (Ln), что является сложной задачей, поскольку физико-химические свойства данных элементов очень похожи. Наиболее приемлемый метод в химической технологии для этого – жидкостная экстракция. Диамиды фенантролиндикарбоновых кислот содержат мягкие N-донорные атомы в сочетании с жесткими O-донорными атомами и обладают хорошими экстракционными свойствами по отношению к An(III) и Ln(III), а также проявляют селективность в отношении разделения пар Am(III)/Eu(III) и Am(III)/Cm(III). На экстракционные свойства данного класса соединений можно влиять как с помощью модификации заместителей при амидном атоме азота, так и фенантролинового фрагмента. В данной работе были изучены диамиды фенантролиндикарбоновых кислот, которые содержат замкнутые в цикл заместители при амидном атоме азота, а также электроноакцепторные атомы хлора в положениях 4 и 7 фенантролинового фрагмента (X=Cl, H) (рис. 1).

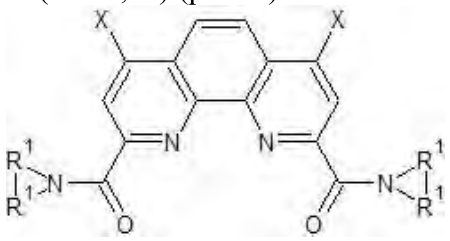


Рис. 1. Общая формула диамидов фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота.

Замыкание заместителей при амидном атоме азота в цикл приводит к резкому увеличению эффективности экстракции для Am, Cm, Ln. Были установлены коэффициенты распределения Am/Eu при экстракции из азотнокислых растворов различной концентрации (0,5-6M). Для лигандов с X=H наблюдается максимум экстракции при концентрации азотной кислоты 3-4 моль/л, после чего происходит уменьшение коэффициентов распределения. Для лигандов с X=Cl происходит увеличение коэффициентов распределения на всем исследуемом интервале концентраций азотной кислоты.

Для некоторых лигандов наблюдается увеличение коэффициентов распределения лантаноидов с увеличением порядкового номера, что нехарактерно для диамидов фенантролиндикарбоновых кислот. Для объяснения этого наблюдения были синтезированы комплексные соединения с некоторыми лантаноидами и исследованы с помощью различных спектральных методов (ИК, ЯМР) и рентгеноструктурного анализа. Также были определены сольватные числа для Am, Eu методом сдвига равновесия.

Работа поддержана РФФИ (проект № 20-33-90098).

Сорбция редкоземельных элементов из водных растворов и их очистка от радионуклидов тория и урана на фосфате титана

Иваненко В.И., Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Корнейков Р.И.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты
v.ivanenko@ksc.ru

Одной из проблем получения редкоземельных элементов (РЗЭ) является их отделение от сопутствующих радионуклидов тория и урана.

Наиболее перспективным методом выделения микрокомпонентов из сложных по составу физико-химических систем является сорбция. В качестве эффективных сорбентов для очистки растворов от микрокомпонентов предложены фосфаты титана, полученные из продукта переработки сфена - промышленного отхода горнодобывающего производства.

Изучена термодинамика и кинетика сорбции РЗЭ, Th и U гидрофосфатами титана(IV) из кислых сульфатных, нитратных, фосфатных и фосфатно-нитратных водных растворов переработки редкоземельного минерального сырья. Установлено влияние pH растворов на значения ионообменной емкости, коэффициентов распределения, константы гетерогенного ионного обмена при 20-70°C. Увеличение сорбционной способности с повышением температуры обусловлено, как с частичной дегидратацией сорбционной матрицы, приводящей к усилению поляризации ионогенных групп и увеличению подвижности протонов, так и с дегидратацией катионов металлов, увеличивающей взаимодействие между сорбатом и ионогенной группой. Определены составы сорбентов, с повышенными кислотными свойствами, позволяющие извлекать ионы редкоземельных металлов из растворов при низких значениях pH.

В водных растворах с низким анионным фоном сорбция РЗЭ зависит от pH среды и определяется величиной эффективного ионного радиуса гидратной оболочки сорбата, а с высоким – особенностью участия d- и f-электронов ионов сорбата в образовании ассоциатов с пониженным эффективным зарядом. С использованием сорбентов различного состава показана возможность группового разделения РЗЭ.

Изучено влияние анионного фона и pH среды на сорбцию Th и U титанофосфатными сорбентами. Показано, что селективность сорбционного выделения Th и U при их совместном присутствии с РЗЭ увеличивается с увеличением кислотности раствора (понижением pH). Так, коэффициенты распределения (K_d) для Th и U в кислых (pH < 1.5) растворах более, чем на 4 порядка, превосходят значения K_d для РЗЭ и составляют $(2\text{-}5)\cdot10^5$ см^3/г. Показана возможность селективного сорбционного извлечения ионов тория и урана из водных сред в присутствии редкоземельных элементов, обоснованы условия эффективного применения синтезированных гидрофосфатов титана(IV) для сорбционной очистки суммы РЗЭ от радионуклидов Th и U при переработке редкоземельного сырья с получением нерадиоактивного концентрата суммы РЗЭ.

Термическая обработка содержащего радионуклиды урана и тория сорбента приводит к образованию нерастворимых кристаллических минералоподобных соединений, что обеспечивает надежную иммобилизацию сорбированных компонентов при длительном хранении отработанного продукта, пригодного для использования в качестве монорадионуклидного источника ионизирующего излучения в различных практических приложениях.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522П.

Методы концентрирования и разделения радионуклидов в ядерном топливном цикле нового поколения

Калмыков С.Н., Петров В.Г., Матвеев П.И., Митрофанов А.А.
МГУ им. М.В.Ломоносова

Перспективы развития ядерной энергетики связаны прежде всего с созданием новых экономически оправданных и экологичных способов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и минимизации объемов долгоживущих радиоактивных отходов (РАО), направляемых на геологическое захоронение. Концепция ядерного топливного цикла нового поколения включает фракционирование компонентов РАО с возможностью трансмутации долгоживущих изотопов минорных актинидов (Am и Np) в реакторах на быстрых нейтронах. Это требует решения задачи глубокого разделения близких по химическим свойствам трехвалентных РЗЭ, Am(III) и Cm(III).

Выбор экстракционных систем для решения этой задачи основывается на квантово-химическом моделировании структур и свойств комплексов актинидов и лантанидов с различными полидентатными лигандами, что позволяет построить количественную предсказательную модель комплексообразования и предсказать радиационную стойкость лигандов. По результатам квантово-химического подхода удалось из значительного числа структур (около 200) выявить наиболее селективные экстрагенты - диамиды фенантралиндикарбоновой кислоты, которые, по данным теоретического прогноза, должны обладать высокой селективностью в процессах экстракционного разделения трёхвалентных f-элементов. Полученные значения факторов разделения пар америций/европий SFAm/Eu ≥150 и америций/кюрий SFAm/Cm ≥7 близки к рекордным значениям, достигнутым на сегодняшний день в мире. Разработан и успешно испытан новый подход к созданию экстракционных систем для разделения актинидов и лантанидов, основанный на применении гидрофильного и гидрофобного лигандов в водной и органической фазах соответственно (стратегия гидрофильно-гидрофобной пары), позволяющий существенно улучшить селективность разделения.

Важно, что предложенные лиганды обладают высокой радиационной и гидролитической устойчивостью, не теряют своих экстракционных свойств при γ-облучении до доз 500 кГр и при альфа-облучении до доз как минимум 200−300 кГр.

При испытаниях на экстракторах центробежного типа из азотнокислых растворов, содержащих смесь америция и кюрия (суммарная концентрация 0.11 г/л), удалось выделить в отдельную фракцию не менее 99% америция с чистотой не менее 99.9% (по кюрию). Более того, исходный раствор содержал такие мешающие компоненты, как нитрат аммония (570 г/л), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (10 г/л), аминоуксусную кислоту (5 г/л) и примесь плутония. Это не помешало разделению целевых компонентов.

Разработанная экстракционная система позволяет селективно выделять америций для его дальнейшего дожига в реакторах (гомогенных или гетерогенных) на быстрых нейтронах, а кюрий и изотопы РЗЭ направлять для захоронения в приповерхностных пунктах. Подобный подход является частью программы по мультирециклированию ядерных материалов и способствует решению как экологической, так и экономической задачи (уход или минимизация длительного глубинного геологического захоронения и сокращение объемов добычи урана).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-20115).

Извлечение радионуклидов из водных растворов методом нанофильтрации

Каптаков В.О., Милютин В.В.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва
V.Kapt@yandex.ru

В настоящее время все большее распространение получают мембранные способы очистки сточных вод от токсичных примесей, в т.ч. от радиоактивных веществ. Среди мембранных процессов можно выделить метод нанофильтрации (НФ). Благодаря наличию заряда на поверхности НФ мембраны возникает возможность более эффективного задержания многозарядных ионов, по сравнению с однозарядными.

В данной работе изучена задерживающая способность НФ мембраны по отношению к микроколичествам радионуклидов ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co, ^{241}Am, ^{152}Eu, ^{239}Pu, а также к уранил-ионам. Эксперименты проводили на лабораторной установке, включающей НФ мембранный модуль типа «NanoNF-1812» производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир. Удельную активность радионуклидов в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия).

Метод нанофильтрации использовали для очистки от различных радионуклидов сточных низкоактивных вод корпуса радиохимии ИФХЭ РАН, с солесодержанием до 0,5 г/л, pH = 8-9. Задерживающая способность (R) НФ мембраны по ^{152}Eu, ^{241}Am, ^{239}Pu, ^{137}Cs, ^{90}Sr составила: 91.4; 99.4; 99.6; 69.2 и 82.6 % соответственно.

При очистке кубовых остатков Белоярской и Кольской АЭС с солесодержанием 262 и 180 г/л, pH –12 и 10 соответственно, значения R для радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs составили 64.8 и 12 % соответственно.

При очистке шахтных вод от урана с солесодержанием 345 мг/л, pH – 7.8 достигается степень очистки – 99.1%.

При очистке вод промышленного водоема №11 Теченского каскада водоемов (ФГУП «ПО «Маяк») от ^{90}Sr степень его задержания составила 82.6%.

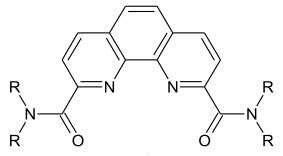
Полученные результаты показывают возможность эффективной очистки растворов различного состава от многозарядных радионуклидов кобальта, европия, америция, стронция, плутония и др. При этом задерживающая способность НФ мембраны по однозарядным радионуклидам, например, цезия значительно ниже.

Механизм и кинетика экстракции для новых N,O-донорных лигандов на основе 1,10-фенантролина

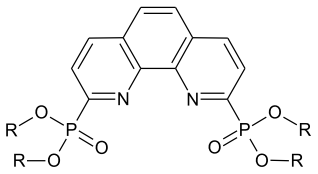
Конопкина Е.А., Матвеев П.И., Кирсанова А.А., Борисова Н.Е.
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва
konopkina.kate@gmail.com

Переработка высокоактивных отходов (ВАО) – многостадийный процесс, направленный на извлечение и подготовку компонентов ВАО к повторному использованию или захоронению. Фракционирование позволяет упростить обращение с ВАО, снизить объем захоронения и значительно сократить время достижения радиационной эквивалентности. Одним из методов выделения целевых компонентов из высокоактивных рафинатов является экстракция. Показано, что на селективность извлечения минорных актинидов может влиять не только различная термодинамическая устойчивость комплексов, но так же кинетический эффект связывания катионов [1].

В рамках нашей работы исследовалась кинетика экстракции катионов Am^{3+} и отделения их от катионов РЗЭ в системах, содержащих новые гибридные N,O-донорные лиганды на основе 1,10-фенантролина (Рис 1).



а)



б)

Рисунок 1 Гибридные N,O-донорные лиганды на основе 1,10-фенантролина:а) диамиды 2,9-дикарбрновой кислоты б) сложные эфиры 2,9-дифосфоновой кислоты

Изучение кинетики проводили в двухфазной системе с постоянной границей раздела фаз с использованием ячейки Льюиса. Были описаны области протекания экстракции в диффузионном и кинетическом режимах для подбора оптимальных условий для проведения разделения. Получена зависимость скорости протекания экстракции от площади границы раздела фаз. Предложена кинетическая модель связывания катиона металла, включающая определения лимитирующей стадии процесса и локализацию протекания реакции комплексообразования. Предложена зависимость свойств лигандов от их структуры с точки зрения скорости связывания катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10076).

Библиографические ссылки

1. Lewis F.W. et al. Separation of the Minor Actinides Americium (III) and Curium (III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPhen ligands : Exploiting Differences in their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium // Solvent Extr. Ion Exch. Taylor & Francis, 2018. Vol. 00, № 00. P. 1–21.

Извлечение радионуклидов ^{137}Cs и ^{131}I, сконцентрированных на гранулированном сорбенте "Физхимин" из паровоздушной фазы

Кулюхин С.А., Румер И.А., Красавина Е.П.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва
kulyukhin@ipc.rssi.ru

На АЭС для предотвращения проникновения летучих продуктов деления в окружающую среду газовые потоки, содержащие радиоактивные вещества, проходят очистку с помощью различных фильтрационных систем. В настоящее время на АЭС "Куданкулам" (Индия) с ВВЭР-1000 для локализации последствий возможных аварий, связанных с расплавлением ядерного топлива, установлена пассивная система фильтрации, вкоторой используется гранулированный сорбент "Физхимин", предназначенный для локализации газообразных соединений радиоактивного иода (I_2, CH_3I). В то же время на данном сорбенте возможна также локализация радиоактивных аэрозолей, в том числе CsI. По разработанному регламенту эксплуатации системы пассивной фильтрации через определенные промежутки времени требуется замена фильтрующих материалов. Выведенные из эксплуатации материалы должны быть направлены на захоронение. Однако по объему количество радионуклидов, сконцентрированных на сорбенте, несоизмеримо мало по сравнению с количеством материала, составляющего основу сорбента "Физхимин". С целью уменьшения объема радиоактивных материалов, направляемых на захоронение, необходимо отделять радионуклиды от балластной матрицы сорбента. Разработка методики выделения радионуклидов ^{137}Cs и ^{131}I, сконцентрированных на гранулированном сорбенте "Физхимин" из паровоздушной фазы в виде $^{131}I_2$, $CH_3{}^{131}I$ и $^{137}Cs^{131}I$, и явилась целью данной работы.

В работе приведена методика извлечения радионуклидов ^{131}I и ^{137}Cs из сорбента "Физхимин", содержащего радиоаэрозоли $^{137}Cs^{131}I$ и $^{137}CsOH$, а также $Ag^{131}I$, образовавшийся в матрице сорбента при хемосорбции газообразных $^{131}I_2$ и $CH_3{}^{131}I$.

В результате проведенных исследований предложена методика со следующей последовательностью операций:

1. Обработка сорбента в течение 30 мин 6,0 М раствором HNO_3 при температуре 95°С и отношении Т : Ж = 1:10.
2. Отделение азотнокислого раствора, содержащего Ag, ^{131}I и ^{137}Cs, от фазы сорбента.
3. Промывка сорбента горячей (95°С) водой до pH = 5 ÷ 6 при отношении
4. Т : Ж = 1 : 10.
5. Обработка сорбента 10,0 М раствором $N_2H_4{\cdot}nH_2O$ в течение 1 ч при температуре 95°С и отношении Т : Ж = 1 : 2.
6. Отделение раствора $N_2H_4{\cdot}nH_2O$, содержащего Ag и ^{131}I, от твердой фазы сорбента.
7. Промывка сорбента горячей (95°С) водой до достижения pH = 5 при отношении Т : Ж = 1 : 10.
8. Упаривание жидкой фазы до образования сухого остатка.

Разработанная методика извлечения радионуклидов ^{131}I и ^{137}Cs из сорбента "Физхимин", содержащего радиоаэрозоли $^{137}Cs^{131}I$ и $^{137}CsOH$, а также $Ag^{131}I$, образовавшийся в матрице сорбента при хемосорбции газообразных $^{131}I_2$ и $CH_3{}^{131}I$, позволяет практически полностью удалить ^{137}Cs (более 99%) и заметным образом снизить содержание ^{131}I в матрице сорбента (в отдельных случаях более чем в 10 раз).

Сорбция микроколичеств ^{60}Co на слоистых двойных гидроксидах из водных растворов

Кулюхина И.В.[1], Кулюхин С.А.[2], Румер И.А.[2], Красавина Е.П.[2]
[1]НПП "Фильтросорб Технологии", Москва
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва
kulyukhin@mail.ru

В связи с развитием атомной энергетики и накоплением большого количества радиоактивных отходов, в том числе и жидких, важной и актуальной задачей является разработка новых экспрессных методов переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), позволяющих проводить различные операции с ЖРО без их предварительной долговременной выдержки. Такая работа с ЖРО требует разработки методов извлечения высокотоксичных радионуклидов, в том числе ^{60}Co, для их концентрирования и дальнейшего захоронения. Одним из способов, широко используемым для извлечения радионуклидов, находящихся в ионном состоянии, является сорбция.

В работе была исследована сорбция ^{60}Co из водных растворов различного состава на слоистых двойных гидроксидах (СДГ) состава $M_3^{2+}M^{3+}(OH^-)_6\cdot(A^{n-})_{1/n}\cdot mH_2O$, где M^{2+} = Mg, Zn, Ni; M^{3+} = Al, Fe, и Nd; A^{n-} = CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, ЭДТА$^{4-}$, NO_3^-, OH^-, $C_2O_4^{2-}$, а также слоистых двойных оксидах (СДО) Mg и Al.

Установлено, что ^{60}Co плохо сорбируется на СДГ-Mg-Al-Cl, СДГ-Mg-Al-NO_3, СДГ-Zn-Fe-CO_3, СДГ-Ni-Fe-CO_3, СДГ-Mg-Nd-CO_3 из 10^{-15}-10^{-9} моль/л водных растворов $Co(NO_3)_2$ и СДО-Mg-Al из 10^{-3}-10^{-5} моль/л водных растворов $Co(NO_3)_2$. При времени контакта твердой и жидкой фаз 24 ч и V/m = 50 мл/г K_d для ^{60}Co составляют ~10^2-·10^3 мл/г.

В то же время ^{60}Co хорошо сорбируется на СДГ-Mg-Al-CO_3, СДГ-Mg-Al-SO_4, СДГ-Mg-Al-ЭДТА, СДГ-Mg-Al-C_2O_4, СДГ-Zn-Al-CO_3, СДГ-Ni-Al-CO_3, СДГ-Mg-Fe-CO_3, СДГ-Mg-Nd-CO_3 из водных нитратных растворов. Коэффициент распределения K_d для ^{60}Co для вышеперечисленных соединений достигает значений 10^4-10^5 мл/г при времени контакта твердой и жидкой фаз 24 ч и V/m = 50 мл/г в диапазоне концентраций $Co(NO_3)_2$ 10^{-15}-10^{-9} моль/л.

Исследована десорбция ^{60}Co из СДГ-Mg(^{60}Co)–Nd-CO_3 в 0.05-0.2 моль/л растворы Na_2CO_3, $NaNO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2H_2ЭДТА и дистиллированную воду. Установлено, что наибольшей десорбирующей способностью обладает Na_2H_2ЭДТА. Через 15 мин контакта СДГ-Mg(^{60}Co)-Nd-CO_3 с 0.1 и 0.05 моль/л раствором Na_2H_2ЭДТА степень десорбции ^{60}Co составляет ~100 и ~99% соответственно.

В заключение можно сделать предположение о том, что соединения СДГ-Mg-Al-CO_3, СДГ-Mg-Al-SO_4, СДГ-Mg-Al-ЭДТА, СДГ-Mg-Al-C_2O_4, СДГ-Zn-Al-CO_3, СДГ-Ni-Al-CO_3, СДГ-Mg-Fe-CO_3, СДГ-Mg-Nd-CO_3 могут найти применение для извлечения радионуклида ^{60}Co, также как U(VI) и радионуклидов Sr и Y (как аналога трехвалентных f-элементов), из водных растворов в различных технологических схемах.

Ураминовые структуры как рецепторы на пертехнетат-анион

Лексина У.М., Матвеев П.И., Петров В.Г.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
uliana.m.leksina@gmail.com

Для снижения долговременной опасности высокоактивных отходов (ВАО) необходимо выделение, в том числе, технеция-99. Кроме того, ввиду большого количества возможных валентных форм технеций способен соэкстрагироваться с различными элементами в ходе PUREX-процесса и распространяться, таким образом, по всей технологической экстракционной схеме. Итак, поиск новых селективных комплексообразователей для выделения технеция из азотнокислых растворов, где он присутствует в виде пертехнетата TcO_4^-,является актуальной задачей.

Нашей научной группой в качестве перспективных рецепторов на пертехнетат-анион предложены лиганды - производные урамина. Для ряда структур определены зависимости экстракционных свойств от растворимости лигандов в выбранном по результатам предварительных тестов 3-нитробензотрифториде, от основности лигандов и присутствующих в их структуре заместителей, а также от содержания нитрат-аниона, азотной и других минеральных кислот в водной фазе. Было проведено сравнительное исследование эффективности экстракции с применением в качестве экстрагента Aliquat- 336 в условиях тестирования ураминовых лигандов.

Также исследовано влияние присутствия в водной в фазе катионов металлов америция(III), европия(III), плутония(IV) и урана(VI), которые могут провоцировать конкурентное образование комплексов их анионных форм с ураминовыми лигандами, и проведено сравнение полученных результатов с данными для Aliquat-336. По результатам проведенных исследований в ряду тестируемых ураминовых лигандов были выбраны наиболее перспективные и определены дальнейшие направления модификации их структуры.

Иммобилизация селена в сульфидных минералах

Макаров А.В., Сафонов А.В., Андрющенко Н.Д., Кулюхин С.А.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия
ya.alexmakar@yandex.ru

В атомной энергетике до сих пор остро стоит проблема захоронения радиоактивных отходов (РАО). Одним из опасных продуктов деления в РАО является ^{79}Se, по причине его длительного периода полураспада (327000 лет) и высокой миграционной активности в окисленной форме. Используемые при захоронении РАО матричные и барьерные материалы неспособны эффективно удерживать селенат и селенит-анионы. Единственной надежной малорастворимой формой для иммобилизации селена является восстановленный селенид. Таким образом, для обеспечения иммобилизации селена в матричных и барьерных материалах необходима их модификация добавками, восстанавливающими селен или включающими в структуру. Наиболее многообещающими добавками являются сульфидные минералы, хорошо зарекомендовавшие себя для иммобилизации технеция, который, как и селен, является чрезвычайно мобильными радионуклидом в анионной форме.

В нашей работе были исследованы составы и сорбционные свойства таких сульфидных минералов как: халькопирит, сфалерит, стибнит, пирит, борнит, киноварь, пирротин, галенит, марказит, аурипигмент, молибденит и пентландит.

Установлена зависимость сорбции селена от значений pH раствора в окислительных условиях. Показано, что наилучшей сорбционной способностью обладают стибнит, борнит, пирротин, аурипигмент и пентландит с коэффициентами межфазного распределения ~100 мл/г при концентрации исходного раствора $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00617.

Сорбция цезия и стронция из водных растворов на фосфате титана

Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты
m.maslova@ksc.ru

В последнее время для переработки ЖРО все большее применение находят неорганические сорбционные материалы, характеризующиеся высокими значениями обменной емкости, хорошей кинетикой обмена, радиационной стабильностью и совместимостью с матрицами для захоронения. К таким ионообменным материалам относятся и фосфаты титана. В рамках данных исследований проверена возможность концентрирования цезия и стронция из растворов ЖРО фосфатом титана состава $TiO(OH)(H_2PO_4)\cdot H_2O$ в солевой форме. Кинетика сорбции исследуемых катионов свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме, когда процесс сорбции сопровождается диффузией в пленке и диффузией в зерне. С использованием эффективных коэффициентов диффузии цезия и стронция в ионите рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса сорбции и время полуобмена. При сорбции катионов стронция наибольшие значения константы обмена наблюдаются при минимальных степенях заполнения фазы сорбента, и по мере увеличения степени заполнения сродство к ионам стронция снижается. В то же время увеличение значения константы обмена по мере увеличения степени заполнения сорбента катионами цезия может быть связно с поляризационными эффектами, приводящими к уменьшению заряда поверхности при замещении выокогидратированных катионов натрия менее гиратированными катионами цезия. Анализ значений логарифма концентрационной константы обмена от ионной силы при различной степени заполнения сорбента показал линейный характер зависимости. Однако угол наклона отличается от того, который следует ожидать при строгом выполнении закона Дебая-Хюккеля. Такое различие связано с изменением коэффициентов активности обменивающихся ионов, как в растворе, так и в твердой фазе сорбента. Рассчитанные

Значения изменения энтальпии и энтропии процесса сорбции катионов цезия и стронция составляют соответственно: для цезия - ΔH_{298}^{o} =24.34 кДж/моль·К, ΔS_{298}^{o} = 88.4 Дж/моль·К и для стронция - ΔH_{298}^{o} =41.91 кДж/моль·К, ΔS_{298}^{o} = 80.55 Дж/моль·К. Полученные значения термодинамических характеристик указывают на химическую природу адорбции, химическое взаимодействие адсорбата с функциональными группами поверхности сорбента. В процессе сорбции проявляются взаимодействия, сопоставимые по энергетическим параметрам с реакциями поверхностного комплексообразования. Несмотря на то, что катионы Sr^{2+} более гидратированы, чем катионы Cs^{+}, примерно равные значения изменения энтропии (ΔS_{298}^{o}) процесса обусловлены тем, что на один моль сорбированных катионов стронция десорбируется в два раза больше катионов натрия, которые затем гидратируются.

Испытания сорбента по сорбции микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в солевых системах показали, что при концентрации $NaNO_3$ - 1М, коэффициент распределения ^{137}Cs составляет $4.1\cdot10^4$ см^3/г. При сорбции радионуклида стронция из растворов в присутствии 0.01 моль/л $CaCl_2$ коэффициент распределения составляет $4.6\cdot10^4$ см^3/г, а коэффициент разделения Ca/Sr -72. Данный материал также показывает высокую сорбционную способность к извлечению Sr^{2+} из морской воды, значения K_d превышают 10^4см^3/г. Высокое химическое сродство катионов цезия и стронция к фосфатным группам определяет перспективность использования фосфата титана для концентрирования радионуклидов и их последующей иммобилизации в фосфатных матрицах.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522П.

Фосфорганические N-гетероциклические лиганды для связывания f-элементов: фосфиноксиды, фосфинсульфиды, фосфоновые эфиры и кислоты

Матвеев П.И., Борисова Н.Е., Евсюнина М.В., Хворостинин Е.Ю., Пищенко И.М., Кирсанова А.А., Закирова Г.Г., Лопатин Д.А., Петров В.Г., Калмыков С.Н.

Фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) – одна из ключевых задач для полного замыкания ядерного-топливного цикла. Выделение целевых катионов из ВАО в индивидуальном виде, в частности, америция(III) – сложная химико-технологическая задача, поскольку в ВАО содержатся лантаноиды(III) и кюрий(III) с крайне схожими химическими свойствами. Поиск новых селективных экстрагентов для выделения америция(III) и понимание механизмов их действия – важная фундаментальная задача, решение которой требует привлечение методов органической, неорганической химии и радиохимии.

В докладе будут отражены основные результаты по исследованию новых экстракционных систем на основе четырёх классов фосфорорганических N-гетероциклов: фосфиноксидов, фосфинсульфидов, фосфоновых эфиров и кислот. На этом наборе соединений будет показана зависимость «структура лиганда - экстракционные свойства по отношению к An(III) и Ln(III)» при изменении ядра экстрагента, типа функциональной группы и центра связывания. На основании результатов, полученных с привлечением современных физико-химических методов анализа, будет рассмотрена природа наблюдаемых свойств для лигандов, продемонстрировавших лучшие экстракционные характеристики.

Разделение иттербия и лютеция методом экстракционной хроматографии

Мацкевич А.В., Печерцева Е.А., Фирсин Н., Васильев С.К.
АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург
kpecherceva@gmail.com

В настоящее время экстракция является одним из наиболее распространённых методов выделения, разделения и очистки редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Однако как показали результаты [1] нельзя однозначно говорить об эффективности разделения иттербия и лютеция методом жидкостной экстракции. Поэтому на основании исследований [2] нами было решено использовать твердофазные экстрагенты: ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (LN) и ди(2-этилгексил)фосфоновую кислоту (LN2). Основное их различие в том, что в экстрагенте LN2 отсутствует один атома кислорода, соединяющийся с функциональной группой, а кислотность нанесенных экстрагентов уменьшается в ряду LN>LN2.

Предварительно был облучен оксид иттербия высокой изотопной чистоты. Как при использовании экстрагента LN, так и экстрегента LN2 эксперимент проводился в два этапа. В первом цикле выделение лютеция проводилось параллельно на двух колонках. Степень очистки лютеция от иттербия составил ~1000 при небольших (~10%) потерях лютеция. Во втором цикле использовался раствор, полученный после первого цикла. При уменьшении загрузки по иттербию количество теоретических тарелок существенно увеличивается и приближается, по-видимому, к величине, характеризующей как параметры колонки, так и химическое поведение РЗЭ для данной экстракционной системы, также наблюдается сужение пика иттербия и небольшой сдвиг обоих пиков вправо, что свидетельствует о более позднем выходе компонентов. Поскольку порог обнаружения иттербия составляет около 0,1 % от исходного, то коэффициент очистки лютеция от иттербия для всей лютециевой фракции близок к 1000.

Основные отличия эксперимента на LN и LN2 заключается лишь в кислотности рабочего и смывного растворов, а также скорости элюирования.

Библиографические ссылки

1. Horwitz E.P., McAlister R.D., Dietz L.M. Extraction Chromatography vs. Liquid Extraction: How Similar Are They? / E.P. Horwitz, R.D. McAlister, L.M. Dietz // Separation Science and Technology. – 2006. – V. 41. – P. 2163-2182.
2. Horwitz E.P. A Process for the Separation of Lu-177 from Neutron Irradiated Yb-176 Targets / E.P. Horwitz // Applied Radiation and Isotopes. – 2005. – Vol. 63. – P. 23-36.

Сравнительная оценка сорбционных характеристик различных сорбционных материалов по отношению к радионуклидам цезия и стронция

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва
vmilyutin@mail.ru

При получении и использовании радиоактивных веществ в различных отраслях науки и техники, а также при радиационных авариях образуются значительные количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и загрязненных природных вод, представляющих большую экологическую опасность. В настоящее время для очистки ЖРО, в первую очередь, от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция широко применяются сорбционные методы с использованием сорбционных материалов различных типов.

В настоящей работе приведены результаты определения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на различных типах сорбентов в растворах нитратов натрия и кальция в соответствии с разработанной стандартизованной методикой.

Полученные результаты показывают, что в малосолевых растворах (0,1 моль/дм^3 $NaNO_3$) высокую селективность к ^{137}Cs проявляют бентонитовые глины, природные и синтетические цеолиты, фосфаты титана и циркония, титаносиликаты и ферроцианидные сорбенты. В высокосолевых растворах (1,0 моль/дм^3 $NaNO_3$) высокая селективность к ^{137}Cs сохраняется только для титаносиликатов и ферроцианидных сорбентов.

При сорбции ^{90}Sr в присутствии ионов натрия повышенную селективность к стронцию проявляют синтетические цеолиты, сорбент на основе оксидов марганца (III, IV) – МДМ, фосфат титана, титаносиликат натрия, а присутствии кальция - сорбент МДМ, фосфат титана и титаносиликат натрия.

Таким образом, разработанная методика определения сорбционных характеристик различных типов сорбционных материалов позволяет проводить объективное сравнение их эффективности для очистки от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr ЖРО сложного солевого и радионуклидного состава.

Технология разделения пары Am(III)-Cm(III) на основе диамида фенантролиндикарбоновой кислоты

Петров В.Г., Матвеев П.И., Устынюк Ю.А., Лемпорт П.С., Смирнова А.А., Евсюнина М.В., Калмыков С.Н.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
vladimir.g.petrov@gmail.com

Дальнейшее устойчивое развитие атомной отрасли невозможно реализовать без решения проблемы, связанной с долговременной радиотоксичностью высокоактивных отходов (ВАО). Одно из решений – трансмутация долгоживущих актинидов в реакторах на быстрых нейтронах. Например, в таких реакторах можно эффективно сжигать америций. Однако присутствие кюрия усложняет обращение с топливом из-за большого тепловыделения. Кюрий имеет те же химические свойства, что и америций, и поэтому всегда сопровождает америций в технологиях переработки. Таким образом, очистка от кюрия и количественное выделение америция является необходимым шагом на пути к замыканию ядерного топливного цикла и минимизации долгосрочной опасности ВАО.

Жидкостная экстракция - один из наиболее подходящих промышленных методов разделения металлов. Но применение экстракции для высокоактивных растворов имеет и недостатки: низкая селективность широко используемых экстрагентов, радиолиз органических молекул, использование легковоспламеняющихся растворителей, образование «третьих фаз» и др. Для возможной технологической реализации выбранная экстракционная система должна отвечать многим требованиям: высокая селективность, высокая радиационная стойкость, высокая термическая стабильность и т. д.

В результате исследований нами был синтезирован лиганд на основе диамида фенантролиндикарбоновой кислоты, который продемонстрировал высокий коэффициент разделения для пары Am(III)-Cm(III) (≈7) не только в лабораторных экспериментах, но и в динамических испытаниях в «горячих» камерах. Этот лиганд продемонстрировал относительно высокую радиационную стойкость к гамма- и альфа-излучению. Высокая молекулярная масса экстрагента и использование фторированного растворителя делают экстракционную систему устойчивой к термическим нагрузкам. Данная система позволила количественно отделить америций от кюрия в динамических испытаниях, проведенных как на каскаде экстракторов типа «смеситель-отстойник», так и на каскаде центробежных экстракторов.

Очистка и анализ макроколичеств селена-82 для низкофоновых исследований

Рахимов А.В.[1,2], *Варот Г.*[3], *Караиванов Д.В.*[1,4], *Кочетов О.И.*[1], *Мирзаев Н.А.*[1,5], *Мирсагатова А.А.*[2], *Садыков И.И.*[2], *Философов Д.В.*[1], *Шитов Ю.А.*[1]
[1]*Объединенный Институт Ядерных Исследований, г. Дубна*
[2]*Институт Ядерной Физики АН РУз, г. Ташкент*
[3]*Моданская Подземная Лаборатория (LSM), г. Модан*
[4]*Институт ядерных исследований и ядерной энергетики БАН, г. София*
[5]*Институт Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана (НАНА), Баку*
alimardon@jinr.ru

В научно-экспериментальном отделе ядерной спектроскопии и радиохимии ЛЯП ОИЯИ совместно с сотрудниками Моданской подземной лаборатории проводятся эксперименты по очистке макроколичества селена от природных радиоактивных примесей $^{226, 228}$Ra, ^{227}Ac, ^{232}Th, ^{238}U, и ^{40}K.

Радионуклид ^{82}Se является одним из наиболее подходящих изотопов для изучения весьма редких процессов двойного бета-распада и поиска безнейтринной моды двойного бета-распада (эксперимент SuperNEMO-Демонстратор) [1]. Очищенный и кондиционированный селен должен быть радиохимически чистым и высокодисперсным для приготовления тонких спектрометрических фольг.

Разработана методика очистки селена от вышеперечисленных радиоактивных примесей, которая основана на катиообменном хроматографическом разделении. Также разработана методика получения элементного селена с помощью восстановления селенистой кислоты (H_2SeO_3) диоксидом серы. Был получен высокодисперсный аморфный селен. По данным методикам проведены очистка и кондиционирование 2,5 кг обогащенного селена (^{82}Se), приготовлены из него тонкие (~300 мкм) фольги большой площади.

Для оценки содержания радиоактивных примесей K, Th и U в образцах селена использовали атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой (ИСП-АЭС/МС). Результаты анализа очищенного и кондиционированного ^{82}Se показали предел обнаружения ^{238}U (удельная активность - < 3700 мкБк/кг).

Измерены удельные активности примесей радионуклидов ^{232}Th (^{208}Tl) и ^{226}Ra (^{214}Bi) в приготовленных фольгах на высокочувствительном BiPo-3 спектрометре в низкофоновых условиях. Результаты измерения составили ^{232}Th (^{208}Tl) - 22 – 150 (8 – 54) мкБк/кг и ^{226}Ra(^{214}Bi) - <600 мкБк/кг.

Эти результаты показывали уникальную радионуклидную чистоту полученного нами ^{82}Se. Улучшение радионуклидной чистоты ^{82}Se по ^{232}Th, ^{226}Ra и ^{238}U по сравнению с экспериментом NEMO-3 [2] составило: 10 раз, >3 раз и >5 раз, соответственно.

Библиографические ссылки

1. Perrot, F. Status of the SuperNEMO Demonstrator // 38th International Conference on High Energy Physics (ICHEP 2016), Chicago, USA, August 3-10, 2016, PoS (ICHEP2016) 499, https://doi.org/10.22323/1.282.0499
2. Arnold R., Augier C., Barabash A.S. et al. Final results on ^{82}Se double-beta decay to the ground state of ^{82}Kr from the NEMO-3 experiment // Eur. Phys. J. C. - 2018. - Vol. 78. - No 10. - P. 821 - 835.

Химия КАРБЭКС процесса переработки ОЯТ. Идентификация полос поглощения гидратной H_2O в электронных спектрах экстрактов U(VI) с солями метил-три-н-октиламмония

Степанов С.И.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва
chao_step@mail.ru

Электронные спектры (ЭС) комплексных соединений U(VI) в области 190-1400 нм представляют собой сложные многополосные спектры с рядом неявно выраженных полос, для разрешения которых необходимо использовать производную электронную спектроскопию. Спектры соединений U(VI) можно разделить на две области: от 190 до 400 нм, в которой проявляются полосы поглощения лигандов, и от 400 до 800 нм, в которой проявляются четыре характеристические полосы уранильной группировки, так называемая урановая корона.

Основные сложности в отнесении полос возникают в области 190-400 нм – области поглощения электронодонорных атомов лигандов, в том числе атомов кислорода таких лигандов как: CO_3^2 O_2^{2-}, OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, H_2O и др. В ряде опубликованных работ [1,2] была сформулирована концепция отнесения полос в ЭС соединений U(VI), базирующаяся на учете протекающих в водных и неводных растворах процессов гидратации, диссоциации, гидролиза, ассоциации, полимеризации, позволяющая идентифицировать полосы поглощения лигандов, в том числе аквалигандов в уранильных комплексах. Однако ряд полос не могут быть идентифицированы с использованием развиваемого подхода. Прежде всего, это относится к поглощению кислородов гидратной воды, связанной с той или иной группировкой в растворе.

Для идентификации полос поглощения атомов кислорода гидратной воды в ЭС неводных растворов комплексных соединений U(VI) предложена методика, основанная на экспериментальном определении зависимости интенсивности полос поглощения от активности воды a_W, задаваемой стандартными растворами с известной активностью, и находящимися в изопиестическом равновесии с исследуемым раствором. Экспериментально показано, что интенсивности полос поглощения, отнесенных к кислородсодержащим лигандам комплексных соединений U(VI), не зависят от a_W, оставаясь постоянными при постоянной концентрации U(VI) в растворе. Полосы поглощения гидратной воды зависят от a_W, а их интенсивность снижается с понижением a_W. Интенсивности полос поглощения уранильной группировки также зависят от активности воды. Высказано предположение, что эта зависимость обусловлена взаимодействием уранильной группировки с гидратной водой.

Библиографические ссылки

1. Степанов С.И., Бояринцев А.В., Поляков С.А. и др. Химия Карбэкс-процесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах водных растворов $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ // Доклады академии наук, 2016, Т. 469, № 3. С. 308–314.
2. Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чехлов А.А. и др. Химия КАРБЭКС-процесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах водных растворов $Na_4[UO_2(O_2)CO_3)_2]$ // Доклады академии наук. 2016, Т. 469, № 5. С. 571–576.
3. Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чехлов А.А. и др. Химия КАРБОФТОРЭКС-процесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах водных растворов фторидно-карбонатных комплексов U(VI) // Доклады академии наук, 2017, Т. 473, №. 2. С. 167–172.

Электрохимическое разделение урана и плутония и последующее кулонометрическое определение состава МОКС-топлива

Татарникова Ю.М., Чухланцева Е.В., Старовойтова О.В., Степанова О.В.
ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск
cpl@po-mayak.ru

Одним из ключевых параметров при изготовлении смешанного уран-плутониевого оксидного (далее – МОКС) топлива является содержание урана и плутония, которое строго контролируется и имеет очень узкий диапазон допустимых значений. Учитывая состав МОКС-топлива, электрохимические свойства урана и плутония, а также требования контроля качества, для анализа МОКС-топлива выбрали метод кулонометрии с контролируемым потенциалом с использованием кулонометрической установки УПК-19 в комплекте с потенциостатом-гальваностатом Р-40Х. В условиях герметичных боксов разработали специальную конструкцию штатива, минимизирующую влияние колебаний внешних условий на стабильность сигнала. Установили оптимальные условия кулонометрического измерения массовых долей плутония и урана. В качестве среды выбрали раствор серной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм^3. Определение суммарного содержания урана и плутония провели по количеству электричества, пошедшего на стадию совместного окисления урана и плутония, содержание плутония измерили при потенциалах, при которых уран остается в стабильном состоянии, что дает возможность вычесть долю тока окисления плутония из суммарного тока окисления. Основные стадии электролиза МОКС-топлива:

Стадия	Процесс	Реакции
1	Восстановление урана и плутония	$UO_2^{2+} + 2e^- + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O$ $Pu^{4+} + e^- = Pu^{3+}$
2	Окисление урана и плутония	$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 2e^- + 4H^+$ $Pu^{3+} - e^- = Pu^{4+}$
3	Восстановление плутония	$Pu^{4+} + e^- = Pu^{3+}$
4	Окисление плутония	$Pu^{3+} - e^- = Pu^{4+}$

Характеристики погрешности методики измерений оценили методом стандартного образца и на реальных таблетках МОКС-топлива. Относительная погрешность измерений массовой доли плутония составила ± 0,0070, массовой доли урана ± 0,0095, соотношения массовой доли плутония к сумме массовых долей урана и плутония ± 0,0085.

Практические аспекты использования метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии для выделения ТПЭ и РЗЭ на опытно-промышленной установке

Фирсова Л.А., Харитонов О.В.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г. Москва
Lubovfirsova@mail.ru

Растворы после экстракционной переработки ОЯТ служат исходным сырьем для выделения РЗЭ и ТПЭ. В этих растворах присутствуют также продукты коррозии аппаратуры, главным образом Fe, Cr, и Al. В работе изучалось влияние этих элементов на процесс выделения РЗЭ и ТПЭ при использовании метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии.

Железо и хром при элюировании вымываются, в основном, в зоне удерживающего иона и частично в виде подложек попадают в зоны РЗЭ и ТПЭ. Алюминий же при использовании элюентов на основе ДТПА вымывается, в основном, в зоне ТПЭ. На эффективность разделения элементы Fe, Cr и Al практически не влияют, лишь снижая концентрации тех РЗЭ и ТПЭ, в зоны которых проникают.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в элюат переходят не все количества Fe, Cr и Al. Часть их остается на катионите и не элюируется комплексонами, а также не вымывается при стандартной регенерации катионита. Оставшиеся на колонне элементы, находящиеся в виде гидроксидных или метагидроксидных соединений, блокируют ионогенные группы катионита, уменьшая его обменную емкость, а при высоких радиационных нагрузках вследствие разрушения сорбента выпадают в осадок и запирают колонны. Кроме того, протонированные комплексы алюминия с ДТПА могут выпадать в осадок в необогреваемых линиях промышленных хроматографических установок ПО «Маяк», приводя также к закупорке колонн и остановке хроматографического процесса.

Таким образом, наличие в рафинатах пурекс-процесса примесей Fe, Cr и Al негативно влияет на осуществление хроматографического процесса разделения РЗЭ и ТПЭ в целом и на свойства катионита при его повторном использовании.

Выделение радионуклидов РЗЭ и ТПЭ из облученных мишеней хроматографическим методом с использованием интеркаляторов - ионов цветных металлов

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва
ovxa@mail.ru

При облучении мишеней РЗЭ и ТПЭ дочерние радионуклиды, образующиеся в аналитических количествах, необходимо выделять препаративно с высокой химической и радиохимической чистотой. Метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) в классическом варианте используется обычно для разделения значительных количеств РЗЭ и ТПЭ. При этом микрокомпонент, который не образует на колонке собственной полосы, вымывается на переднем или заднем фронте зоны макрокомпонента. Метод ВКХ можно усовершенствовать путем введения в исходную смесь двухвалентных цветных металлов–интеркаляторов, которые при заданном составе элюента занимают промежуточное положение между зонами макрокомпонента и целевого микрокомпонента, обеспечивая его полное выделение и высокую чистоту. Принцип действия интеркаляторов основан на изменении селективности ионов разновалентных элементов. Для ДТПА и ЭДТА ступенчатые константы протонирования двухвалентных цветных металлов на 2-3 порядка превышают аналогичные константы ТПЭ и РЗЭ. Следовательно, повышение pH элюатов за счет введения буферных добавок должно приводить к уменьшению коэффициентов разделения, т.е. возрастанию сродства ионов меньшего заряда.Очистка микрокомпонента от примесей (удерживающий ион, интеркалятор, вытеснитель, комплексон) возможна либо при сорбции объединенных фракций целевого компонента на сульфокатионите, десорбции цветных и щелочных металлов 1-2 моль/л, а десорбция целевого компонента 3-4 моль/л HNO_3 или HCl; либо при сорбции на ТВЭКСе на основе ДГА из раствора кислотности 3 моль/л, десорбции целевого компонента 0,01моль/л HNO_3 или HCl.

Приведены примеры практического применения данного метода при выделении ^{153}Gd из облученных гадолиниевых и европиевых мишеней, ^{163}Ho из облученных мишеней эрбия, ^{249}Bk, ^{252}Cf из облученных мишеней ^{244}Cm.

XI. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЯТЦ И ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Выделение ^{55}Co из облучённого тормозными фотонами никеля для целей ядерной медицины

Бабеня Ю.С., Екатова Т.Ю., Иванова М.К., Казаков А.Г.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва
julia.babenya@gmail.com

Кобальт-55 (100 % β^+ + ЭЗ, $T_{1/2}$ = 17,5 ч, $E_{max\beta^+}$ = 1498 кэВ) рассматривается как перспективный радионуклид для применения в ядерной медицине для диагностики методом позитронно-эмиссионной томографии [1]. Для его получения изучены различные ядерные реакции, среди которых наибольшим выходом целевого изотопа обладает ^{54}Fe(d, n)^{55}Co при энергии дейтронов от 8 до 15 МэВ. Однако, для производства ^{55}Co данным методом требуется использование обогащённой мишени, в том числе для предотвращения образования долгоживущих радиоактивных примесей ^{56}Co и ^{57}Co [2]. В то же время, одним из направлений современных исследования является изучение условий применения ускорителей электронов для наработки медицинских изотопов (фотоядерный метод). Данный метод рассматривается, как альтернатива облучений в реакторах и на циклотронах, а в ряде случаев он является единственным возможным способом наработки [3].

В данной работе был рассмотрен метод получения ^{55}Co без носителя путем облучения мишени из никеля естественного изотопного состава тормозными фотонами с энергией 55 МэВ. Определены основные изотопы, образующиеся при облучении и выходы соответствующих ядерных реакций. Для выделения изотопов кобальта без носителя за основу был взят метод экстракционной хроматографии с использованием сорбента на основе дигликольамида – DGA resin (TrisKem Int., Франция) [4]. Изучено разделение никеля и кобальта, определена сорбционная ёмкость, при этом разработанная методика характеризуется высоким выходом изотопов кобальта и высокой чистотой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00449).

Библиографические ссылки

1. Blower P.J. A nuclear chocolate box: The periodic table of nuclear medicine // Dalt. Trans. 2015. Vol. 44, № 11. P. 4819–4844.
2. Sitarz M. et al. Radionuclide candidates for β+γ coincidence PET: An overview // Appl. Radiat. Isot. 2020. Vol. 155, № 108898.
3. Kazakov A.G., Ekatova T.Y., Babenya J.S. Photonuclear production of medical radiometals: a review of experimental studies // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328, № 2. P. 493–505.
4. Valdovinos H.F. et al. Cyclotron production and radiochemical separation of ^{55}Co and ^{58m}Co from ^{54}Fe, ^{58}Ni and ^{57}Fe targets // Appl. Radiat. Isot. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 130. P. 90–101.

Радиационно-термическое разложение гидразиннитрата в водной азотной кислоте

Белова Е.В., Назин Е.Р., Смирнов А.В.
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина, Москва
bl174@bk.ru

Основными технологическими операциями, где применяется $N_2H_5NO_3$, являются восстановительная реэкстракция (температуры до 60 ^oC) и упаривание рафинатов (100-110 ^oC). Взаимодействие $N_2H_5NO_3$ с продуктами радиационного и термического разложения водных растворов HNO_3 приводит к накоплению солеобразующих катионов аммония, а также потенциально взрывоопасной азотистоводородной кислоты. Для выбора оптимальных условий проведения технологических операций с содержащими макроколичество гидразиннитрата растворами азотной кислоты и обеспечения взрывобезопасности этих процессов необходимо знание кинетики радиационно-термического разложения гидразиннитрата, а также данные по накоплению основных продуктов его окисления. Для этого проведена серия облучений водных растворов на установке Co^{60} ИФХЭ РАН, содержащих 2 и 10 моль/л HNO_3 и 0.2 и 1 моль/л гидразиннитрата при мощностях дозы 0.8, 1.2 и 2.4 Гр/с и температурах 25, 40 до 60 ^oC.

Основными жидкофазными продуктами разложения гидразина в азотнокислотных растворах являются азотистоводородная кислота и ионы аммония. Азотистоводородная кислота является промежуточным продуктом окисления гидразина и расходуется в реакциях с продуктами радиационного и термического разложения водных растворов HNO_3 с образованием N_2 и N_2O, поэтому концентрация HN_3 проходит через максимум, затем снижается и стремится к нулю при израсходовании гидразина.

При всех изученных условиях суммарное значение начального радиационно-химического выхода азотистоводородной кислоты и ионов аммония близка к величине радиационно-химического выхода разложения гидразина. В интервале 25-40 ^oC значения выходов незначительно возрастают, при росте температур от 40 до 60 ^oC увеличиваются на порядок. Особенно это проявляется при уменьшении мощности дозы. При концентрации азотной кислоты 10 моль/л система ближе по поведению к раствору с 2 моль/л HNO_3 при мощности дозы 0.8 Гр/с, с той лишь разницей, что при температуре 25 ^oC выход разложения гидразиннитрата в два раза выше, а образования азотистоводородной кислоты - в 1.5 раза выше, чем для разбавленной HNO_3.

В условиях проведенного эксперимента предельные уровни накопления азотистоводородной кислоты и нитрата аммония в растворах взрывобезопасно. Однако для оценки возможного уноса HN_3 с барботажем воздуха и последующего образования азидов металлов в газопроводах технологических аппаратов необходимо провести детальное исследование распределения HN_3 между водным раствором и газовой фазой.

Иммобилизация имитатора отработавшего электролита после пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива в магний-калий-фосфатном компаунде

Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
ksysha_3350@mail.ru

Одной из проблем на пути развития атомной энергетики в России является обращение с радиоактивными отходами (РАО), в том числе при переходе к замкнутому ядерному топливному циклу (ЯТЦ), на который в настоящее время ориентирована атомная отрасль России. Так в рамках проектного направления «Прорыв» предложена комбинированная пирохимическая и гидрометаллургическая технология (так называемый «РН-процесс») переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ), который будет образовываться в результате работы реактора БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем. При этом образуются новые типы РАО, прежде всего отработавший электролит, который относится к высокоактивным отходам (ВАО). Как известно, для безопасного хранения и/или захоронения отходов требуются их перевод в устойчивые формы с использованием матричных материалов. В настоящее время основной, и единственной используемой в промышленном масштабе, технологией иммобилизации ВАО является остекловывание с использованием алюмофосфатного стекла. Однако недостатки данной высокотемпературной технологии, обусловливают необходимость поиска новых эффективных матричных материалов. Особый интерес представляет низкотемпературный компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, получаемой при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В работе были синтезированы образцы МКФ компаунда путём отверждения имитатора РАО – отработавшего электролита, образующегося в результате пирохимической переработки СНУП ОЯТ, содержащие до 15 масс.% $Li_{0.57}K_{0.41}Cs_{0.02}Cl$ и до 12 масс.% $Li_{0.40}K_{0.28}La_{0.08}Cs_{0.016}Sr_{0.016}Ba_{0.016}Cl$, в том числе содержащие до 23 масс.% минерального модификатора – природного цеолита (Сокирницкое месторождение, Закарпатская область). Изучен фазовый состав, прочность на сжатие, термическая устойчивость (при 180 и 450 °С) и гидролитическая устойчивость (согласно ГОСТ Р 52126-2003) образцов МКФ компаунда. Установлено, что основной кристаллической фазой всех изученных образцов является фаза МКФ матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналог К-струвита. В составе компаунда также присутствует фаза MgO (периклаз), а также фазы хлоридов. Результаты испытаний прочности на сжатие образцов компаунда показали, что при увеличении содержания хлоридов в компаунде прочность на сжатие увеличивается до 31 МПа, а при введении в компаунд 23 масс.% цеолита – до 47 МПа . Показано, что термообработка компаунда до 450 °С приводит к снижению его прочности на сжатие, при этом компаунд с цеолитом обладал требуемой к отвержденным ВАО прочностью на сжатие, которая составила 9–14 МПа. Определена скорость выщелачивания структурообразующих компонентов компаунда, компонентов отработавшего электролита, в том числе ^{137}Cs, ^{152}Eu, ^{239}Pu и ^{241}Am. Показана возможность иммобилизации имитатора отработавшего электролита в МКФ компаунде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

Влияние выдержки на продукты радиолиза экстракционной смеси 30%ТБФ в Изопар-М

Белова М.М.[1], *Большакова И.А.*[1,2], *Серенко Ю.В.*[2]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий ИФХ, Москва*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва*
mariabelova00@icloud.com

В основе самого популярного метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) лежат экстракционные процессы. Основным экстрагентом в процессах PUREX, UREX и COEX является три-н-бутилфосфат (ТБФ). Для успешного применения экстракционных смесей в промышленности необходимы знания об их поведении в условиях высоких радиационно-химических нагрузок. Нами было впервые исследовано влияние облучения и длительного пост-радиационного хранения на состав отделенной органической фазы раствора 30 об. % ТБФ в Изопар-М, насыщенного 3.4 моль/л HNO_3.

С помощью метода ИК-спектроскопии в облученных от 0.1 до 2 МГр и предварительно насыщенных HNO_3 растворах были обнаружены карбоновые кислоты, кетоны, сложные эфиры, нитроэфиры и нитросоединения. В наибольшем количестве образуются нитросоединения, их самая высокая концентрация в облученных до 0.5 и 1 МГр растворах (0.12–0.14 моль/л). После выдержки 3 года их содержание меняется незначительно, как и содержание кетонов. Концентрация карбоновых кислот незначительно возрастает после выдержки, примерно на 30–40%, достигая максимального значения при дозе облучения 2 МГр (0.11 моль/л). Наибольшие количественные изменения претерпевают нитроэфиры. Так, после выдержки в облученных до 0.1 и 0.25 МГр растворах их концентрация возрастает в 8–10 раз (0.26 и 0.24 моль/л соответственно). При дальнейшем облучении их содержание резко падает, и при дозе 2 МГр они практически отсутствуют. Сложные эфиры обнаруживаются на уровне следовых количеств во всех образцах.

Методом хромато-масс-спектрометрии были идентифицированы некоторые продукты радиолиза экстрагента ТБФ, основными из которых являются моно- и дибутилфосфорная кислоты, их нитроэфиры и нитропроизводные. Кроме того, в выдержанных растворах образуются продукты алкилирования бутил-радикалов ТБФ, их димеры и димеры самого ТБФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70032).

Изучение термической устойчивости экстракционной смеси на основе ТБФ методом ДСК

Белова М.М.[1], *Большакова И.А.*[1,2], *Объедков А.С.*[1,2], *Калистратова В.В.*[2]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ, Москва*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва*
mariabelova00@icloud.com

На операциях экстракционного передела применяют экстракционные смеси с азотной кислотой. Большая глубина выгорания ОЯТ и применение центробежных экстракторов обусловливают температурные режимы экстракции до 60°С. Все эти факторы негативно влияют на пожаровзрывобезопасность технологических процессов. Еще большую потенциальную пожаровзрывоопасность в процесс регенерации ОЯТ вносят высокотемпературные операции: межцикловые упарки, получение плава уранилнитрата, денитрация актинидов и др. Поскольку сложно полностью исключить попадания радиационно-деградированных органических растворов на указанные операции, то на границе раздела фаз возможно возникновение неуправляемых экзотермических реакций окисления (теплового взрыва).

Цель данного исследования – изучение термической устойчивости ТБФ и его растворов в разбавителе Изопар-М, облученных до дозы 1 МГр. Исследование было проведено методом ДСК в стальных герметизируемых тиглях со скоростью нагрева 5К в минуту в диапазоне температур от 50 до 250°С. Образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Объекты исследования: ТБФ; ТБФ, насыщенный 4 моль/л HNO_3; 30% ТБФ в Изопар-М, насыщенный 4 моль/л HNO_3. Все смеси предварительно облучены до дозы 1МГр на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10 С70 с вертикально сканирующим пучком электронов с энергией 8 МэВ.

При рассмотрении чистого ТБФ, облучённого до дозы 1МГр, в интервале температур до 250°С выраженных тепловых эффектов не наблюдалось. Для ТБФ, насыщенного 4 моль/л HNO_3 в интервале температур от 100 до 230°С наблюдали экзотермический тепловой эффект, расчётное значение которого составляет 140 Дж/г. Для смеси 30% ТБФ в Изопар-М, насыщенной 4 моль/л HNO_3 при температурах от 100 до 200°С можно выделить слабовыраженный экзотермический тепловой эффект величиной 26 Дж/г.

В результате установлено, что экстракционная смесь 30% ТБФ в Изопар-М, насыщенная азотной кислотой, характеризуется большей термической стойкостью по сравнению со ТБФ, насыщенным HNO_3. При линейном нагреве чистого ТБФ в интервале температур от 50 до 250°Сэкзотермических эффектов не выявлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70032).

Исследование термической устойчивости водной фазы, полученной при экстракции 30% ТБФ в Изопар-М, облученного до дозы 2 МГр

Большакова И.А.[1,2], *Белова М.М.*[1], *Объедков А.С.*[1,2], *Калистратова В.В.*[2]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ, Москва*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва*
iren_bolshakova2000@mail.ru

Предположительно некоторые продукты радиолиза 30% ТБФ в разбавителе Изопар-М являются водорастворимыми соединениями, которые при экстракции способны частично переходить в водную фазу (ВФ). На стадии упаривания ВФ присутствие органических веществ может служить причиной возникновения экзотермических реакций, что представляет опасность проведения технологических процессов.

На данный момент недостаточно актуальных данных, позволяющих делать выводы о термической стабильности ВФ в условиях повышенных температур. В связи с этим было решено провести её термический анализ.

Методом ДСК были исследованы образцы ВФ, полученной при контакте с 30% ТБФ в Изопар-М, облученным до дозы 2 МГр. В том числе ВФ в контакте с азотной кислотой с концентрацией 15 моль/л в соотношении 1:1, 1:2 и 2:1. Исследования проводились в герметичных стальных тиглях в интервале температур 100-300°С. Образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Объем аликвоты – 10 мкл.

При линейном нагреве образцов чистой ВФ и ВФ с добавлением азотной кислоты в соотношении 1:2 выраженных экзотермических эффектов не наблюдается. Изучение систем ВФ с азотной кислотой в соотношении 1:1 и 2:1 показывает наличие экзотермического эффекта в интервале температур 200–280°С с суммарным тепловым эффектом 75 и 166 Дж/г соответственно.

В ходе работы было установлено, что ВФ действительно содержит продукты деградации экстрагента в количестве достаточном для инициации окислительно-восстановительных процессов при контакте с азотной кислотой. При этом большее значение теплового эффекта достигается при преобладании ВФ в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70032).

Радиационно-химические превращения экстракционной смеси на основе TODGA в Изопар-М

Большакова И.А.[1,2], *Серенко Ю.В.*[1], *Белова М.М.*[2]
[1]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва*
[2]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ, Москва*
iren_bolshakova2000@mail.ru

Уменьшение количества высокоактивных отходов (ВАО) является актуальной задачей активно развивающейся атомной энергетики. Один из путей ее решения – экстракционная переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Для извлечения израфинатов PUREX-процесса долгоживущих нуклидов предлагается применять экстракционную смесь на основе экстрагента TODGA в разбавителе Изопар – М с добавлением н-спирта, по которой пока нет данных о её безопасности и радиационно-химической стойкости.

В исследованных растворах 0.15 или 0.2 моль/л TODGA в Изопар-М с 6 или 20% об. н-нонанола или н-деканола именно экстрагент обладает наибольшей восприимчивостью к действию ионизирующего излучения, при облучении до 500 кГр он разрушается в 2-4 раза. При этом преимущественно происходит разрыв эфирной связи С-О с образованием N,N-диоктилацетамида и 2-гидрокси-N,N-диоктилацетамида.

Определены классы продуктов радиолиза: нитро-соединения, нитроэфиры, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны. В наибольшем количестве образуются карбоновые кислоты (3-4 мМоль/Дж) и нитросоединения (1.5-1.9 мМоль/Дж).

Растворы, содержащие 6 об.% спирта, более устойчивы к действию излучения, чем 20%-ные растворы. В них наблюдается несколько меньшее разложение TODGA и существенно меньшее газовыделение при облучении. При этом природа спирта (н-деканол или н-нонанол) не оказывает существенного влияния на радиационную стойкость растворов.

Автоматизированные ионохроматографические системы химического контроля в атомной энергетике

Гурский В.С., Москвин Л.Н.
Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор
gurskiy.vs@niti.ru

Рассмотрены возможные подходы при создании автоматизированных систем химического контроля на принципах ионной хроматографии применительно к аналитическому контролю технологических водных сред в атомной энергетике.
Использование ионохроматографических систем для анализа на пробоотборных линиях высокочистых водных сред АЭС (INTEGRAL фирмы Dionex, 2060IC Process Analyzer фирмы Metrohm) решает, в первую очередь, задачи надежного аналитического контроля нерадиоактивных водных сред. При существенных различиях составных элементов этих хроматографов, они имеют схожую структуру, в состав которой, помимо стандартных ионохроматографических модулей, входят два дополнительных блока - блок отбора проб и блок пробоподготовки.
В случае анализа радиоактивных сред, характерных для объектов ядерной энергетики, важнейшим преимуществом анализа в on line режиме является принципиальное снижение времени контакта персонала с радиоактивными пробами и, соответственно, к снижению дозовых нагрузок. Однако использование традиционных систем для анализа радиоактивных сред достаточно проблематично. Это связано прежде всего с тем, что пробоотборные линии этих сред на отечественных АЭС выведены в помещения ограниченного доступа. Поставленные более 5 лет назад хроматографы INTEGRAL (Ленинградская, Нововоронежская, Белоярская АЭС) до сих пор не введены в эксплуатацию в связи с невозможностью их полноценного технического обслуживания в помещениях ограниченного доступа.

Для оперативного контроля параметров водно-химического режима наземного стендового комплекса транспортной ядерной энергетической установки совместными усилиями ФГУП «НИТИ им. А.П.Александрова» и фирмы «Аквилон» был разработан и изготовлен измерительный канал на базе ионного хроматографа «Стайер А», обеспечивающий анионный и катионный анализ радиоактивных водных сред в условиях защитной камеры. В этом измерительном канале реализован принципиально иной подход к организации структуры анализатора. Все элементы жидкостного тракта хроматографа, контактирующие с радиоактивной средой, скомпонованы в едином модуле и установлены в помещении ограниченного доступа (защитной камере). К этим элементам относятся кондуктометрические детекторы, аналитические колонки, автоматические краны-переключатели потоков, системы подавления фоновой проводимости элюента. Остальные элементы – хроматографические насосы, блоки питания, емкости с растворами, компьютер - расположены в обычном лабораторном помещении. В результате такого подхода до минимума снижается обслуживание ионохроматографического измерительного канала в зоне ограниченного доступа. Результаты десятилетней эксплуатации показали надежность предложенного решения, что позволяет рекомендовать его для обеспечения аналитического контроля ионных компонентов в технологических средах первого контура АЭС.

Обсуждаются используемые подходы к решению проблем градуировки ионохроматографических измерительных каналов и метрологической аттестации методического обеспечения анализа в области микроконцентраций аналитов.

Электрохимическое окисление органических комплексообразующих веществ в водных растворах

Зеленин П.Г., Милютин В.В.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва
p.zelenin@outlook.com

Большую проблему при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) представляют комплексообразующие и поверхностно-активные вещества (ПАВ), присутствующие в их составе. Комплексообразующие лиганды и ПАВ оказывают негативное влияние на выделение радионуклидов осадительными и сорбционными методами.

В данной работе предлагается электрохимический способ удаления органических компонентов ЖРО методом электрохимического окисления (ЭХО). Электрохимические способы относятся к малореагентным, так как основные химические процессы проходят под воздействием электрического тока, либо продуктов электрохимических реакций с участием воды.

Нами был исследован процесс ЭХО водных растворов органических комплексообразующих веществ: ЭДТА, ДТПА и НТА. Процесс проводили в проточной модульной электрохимической ячейке МБ-11Т-06 с разделенными протоками католита и анолита, предоставленную для испытаний российским предприятием «Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира». Показано, что добавление в анолит 1 г/л по хлорид-ионов позволяет достичь степени окисления комплексообразующих веществ выше 90% уже после 1 ч обработки. После ЭХО водных растворов органических комплексов с ^{152}Eu значения коэффициента распределения на сульфокатионите КУ-2-8 и степень соосаждения на гидроксиде железа (III) значительно выше, по сравнению с необработанными растворами.

При ЭХО поверхностно-активных веществ: ОП-10 (НПАВ) и додецилбензолсульфоната натрия (АПАВ) показано, что в присутствии в анолите 1 г/л хлорид-ионов достигается степень окисления ОП-10 и АПАВ свыше 95 и 85 % через 2 и 3 ч обработки соответственно.

Проведенные эксперименты показывают, что метод электрохимического окисления является весьма перспективным для удаления различных комплексообразующих и поверхностно-активных веществ из технологических растворов радиохимических производств.

Выделение радионуклидов для ядерной медицины из облучённых мишеней методом экстракционной хроматографии: получение изотопов Tb, Zr, Lu

Казаков А.Г.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)

В докладе представлены результаты экспериментальных исследований условий выделения изотопов без носителя (в ультрамалых количествах) из макроколичеств облучённых мишеней методом экстракционной хроматографии. В работе использовались коммерческие сорбенты на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, трибутилфосфата, четвертичных аммониевых солей и дипентилпентилфосфоната. Рассмотрено выделение изотопов Tb, ^{89}Zr и ^{177}Lu из мишеней из Eu_2O_3, Y_2O_3 и HfO_2, соответственно. В каждом случае материал мишени растворяли, после чего проводили разделение или за одну стадию методом экстракционной хроматографии, или за две стадии, где данный метод был применён для дополнительной очистки. При отсутствии в литературе данных о коэффициентах удерживания исследуемых элементов на каких-либо сорбентах такие коэффициенты определяли экспериментально. Созданные методики выделения позволяют получить целевые изотопы с высокой радиохимической чистотой за короткое время с высоким выходом, и могут быть в дальнейшем применены в практике в ядерной медицине.

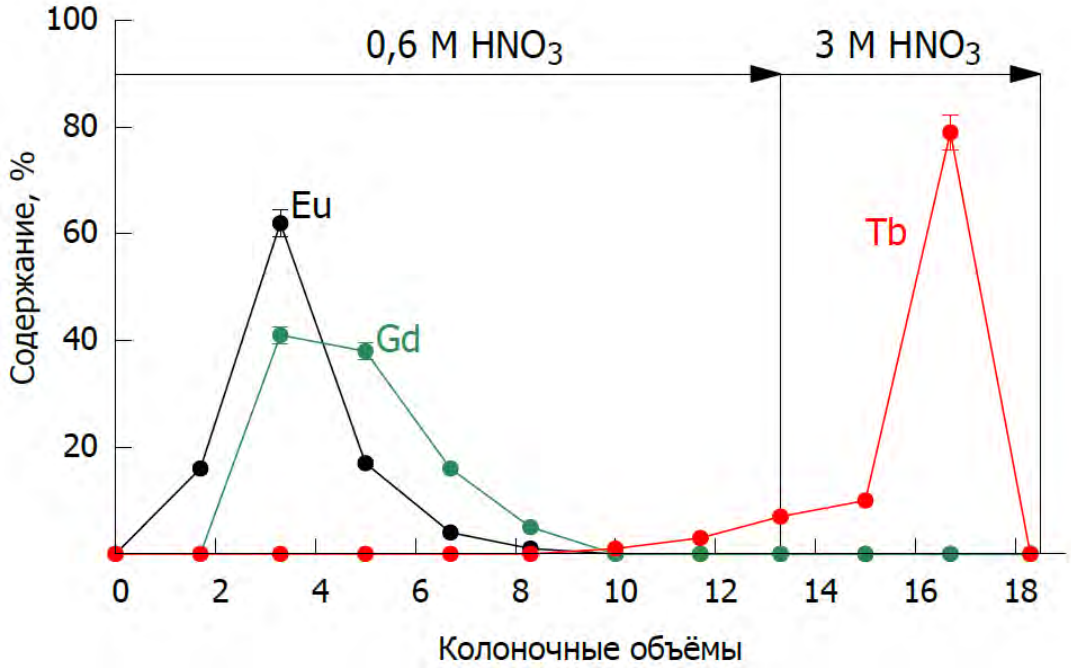


Рис. 1. Хроматограмма разделения Eu(III), Gd(III) и Tb(III) с целью получения изотопов Tb без носителя для ядерной медицины.

Кинетика термического разложения анионообменных смол в нитратной форме

Калистратова В.В., Белова Е.В., Милютин В.В.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
bl174@bk.ru

Ионообменные смолы находят широкое применение в радиохимии для разделения и очистки веществ. Часто процессы с использованием ионообменных смол проводятся при относительно высоких температурах (до 80 ^{o}C) в сильнокислых азотнокислых средах. В частности, для извлечения плутония из растворов с концентрацией азотной кислоты до 8 моль/дм^{3}. В данной среде элементы сорбируются на смолах в виде нитратных комплексов, тем самым, увеличивая количества нитрат-ионов на функциональных группах сорбента. Нами были рассмотрены тепловые эффекты реакций окисления сорбентов, насыщенных нитратными группами и гексанитратом тория. В данном случае была поставлена цель сравнить тепловые эффекты окисления сорбентов, насыщенных нитратными комплексами металлов, в частности тория (в качестве химического аналога четырёхвалентного плутония), чтобы сравнить и оценить вклад реакций окисления нитрат-ионами в общий тепловой эффект окисления.

В данной работе были получены зависимости теплового потока и изменения массы от температуры, и проведено сравнение четырёх марок анионообменных смол: ВП-1АП, ВП-3АП, ВПА, АМП.

Полученные в ходе экспериментов данные свидетельствуют о протекании ряда экзотермических реакций окисления в различных температурных областях, что позволяет выделить несколько стадий термического разложения смол. Для всех рассмотренных сорбентов характерны экзотермические тепловые эффекты, связанные с окислением нитрат-ионами – эти реакции соответствуют интервалам температур от 150 до 300 ^{o}C, при этом имеют разные величины тепловых эффектов.

В полученных экспериментальных данных наблюдаются увеличения абсолютных значений тепловых эффектов реакций окисления при переходе от сорбентов, насыщенных нитрат-ионами к сорбентам, насыщенным гексанитратом тория. При этом наблюдается сдвиг начальных температур протекания экзотермических реакций к более высоким температурам, чем для ионитов, насыщенных нитрат-ионами (от 150 ^{o}C к 180 ^{o}C) что свидетельствует об эффекте стабилизации, связанном с температурой разложения нитратных комплексов тория.

Он-лайн контроль экстракционного процесса разделения компонентов ОЯТ с помощью потенциометрических мультисенсорных систем

Кирсанов Д.О.[1], *Савосина Ю.С.*[2], *Агафонова-Мороз М.С.*[2], *Легин А.В.*[1], *Бабаин В.А.*[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург*
[2]*Радиевый институт им В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург*
d.kirsanov@gmail.com

В настоящее время возможности аналитического контроля состава среды переработки ОЯТ крайне ограничены. Определение широкого круга элементов в среде ОЯТ возможно с помощью методов, основанных на индуктивно-связанной плазме: ИСП-МС (масс-спектрометрия), ИСП-ААС/АЭС (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный варианты). Несмотря на то, что чувствительность и селективность ИСП-методов очень высоки, ряд существенных трудностей ограничивает их широкое применение для мониторинга состава среды переработки ОЯТ: долгая и трудоемкая пробоподготовка, высокая стоимость оборудования и расходных материалов, необходимость привлечения высококвалифицированного персонала. Кроме того, самым серьезным недостатком ИСП-методов является следующее обстоятельство: результаты анализа обычно доступны только через несколько часов после отбора пробы из технологической линии. Это сильно ограничивает возможности он-лайн мониторинга и адекватного управления процессом переработки.

В последние годы нами достигнут значительный прогресс в создании аналитической методологии контроля содержания ключевых компонентов в растворах цикла переработки ОЯТ в режиме реального времени на основе использования электрохимических сенсоров с последующей обработкой аналитических сигналов методами машинного обучения (методами хемометрики) [1-3]. Такие мультисенсорные системы разрабатываются на основе полимерных пластифицированных мембран, содержащих в качестве активных компонентов различные лиганды, предложенные в жидкостной экстракции для разделения и концентрирования актинидов и лантанидов. В настоящее время показана применимость разрабатываемой методологии на реальных технологических растворах комбината «Маяк» [3]. Изучена радиационная стойкость сенсорных материалов, их долговременная стабильность, продемонстрирована возможность работы таких систем в режиме реального времени на лабораторных экстракционных стендах. В докладе будет приведен обзор современного состояния исследований по этой тематике и обсуждены дальнейшие перспективы разработки и внедрения метода в производственную практику.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №18-19-00151.

Библиографические ссылки

1. E. Oleneva, J. Savosina, M. Agafonova-Moroz, A. Lumpov, V. Babain, I. Jahatspanian, A. Legin, D. Kirsanov, Sensors & Actuators: B. Chemical 288 (2019) 155–162
2. J. Savosina, M. Agafonova-Moroz, I. Yaroshenko, J. Ashina, V. Babain, A. Lumpov, A. Legin, D. Kirsanov, Sensors 20 (2020)1604; doi:10.3390/s20061604
3. M. Agafonova-Moroz, J. Savosina, Y. Voroshilov, S. Lukin, A. Lumpov, V. Babain, E. Oleneva, A. Legin, D. Kirsanov, J. Radioanal. Nucl. Chem. 323 (2020) 605-612

Определение технологических параметров получения белого цемента с добавками бентонита в качестве матрицы для иммобилизации РАО

Козлов П.П., Клименко О.М., Тюпина Е.А.
Российский химико-технологических университет им. Д.И. Менделеева, Москва
kozlovpavel96@gmail.com

Для безопасного обращения с радиоактивными отходами (РАО) их необходимо перевести в отвержденную форму, которая обеспечит надежную фиксацию РАО на протяжении длительного времени. В настоящее время в качестве матрицы для отходов среднего и низкого уровня активности используют серый цемент, свойства которого как в индивидуальном виде, так и в сочетании с модифицирующими добавками хорошо изучены. Однако существует белый цемент, обладающий значительно более высокой прочностью за счёт повышенного содержания алита ($3CaO \cdot SiO_2$), что является одним из важнейших требований к матрице наряду с надёжностью фиксации радионуклидов. Из-за отличий в содержании основных клинкерных минералов в составе цементов различных типов необходимо осуществлять подбор оптимального водоцементного отношения (В/Ц), которое варьируется в интервале 0,3-0,7, что позволяет выявить максимальное значение прочности для отверждённого продукта. Для надёжной локализации радионуклидов применяется включение в цемент модифицирующих добавок таких как, доменный шлак, цеолит, каолин и бентонит. Количество добавляемого бентонита по литературным данным в основном варьируется в интервале 3-7% от массы цемента.

Целью данной работы является исследование влияния В/Ц и добавки бентонита на прочностные характеристики и структуру отверждённых белого и серого цементов торговых марок российских производителей. В работе были использованы белые («Artel»™, «Диана»™, «Axton»™) и серый («Диана»™) цементы и бентонит Таганского месторождения (Республика Казахстан). Цементные растворы без использования сорбирующих добавок были приготовлены с использованием водоцементных отношений (В/Ц) 0,3-0,7, в то время как при добавлении бентонитовой глины в размере 3-7% от массы цемента, в виду её высокой набухаемости, применялось В/Ц=0,5. Предельная нагрузка на кубические образцы отверждённого в течение 28 суток цемента (ГОСТ 10180-2012, ГОСТ 310.4-81) при сжатии определялась с помощью ручного гидравлического пресса ПРГ-1-50 (50 кН/50 т), а структура поверхности образцов цемента на изломе была изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 3.

Установлено, что для цементных растворов без бентонита оптимальным является В/Ц=0,3, при котором структура серого цемента на СЭМ-снимках сформирована однородно и значение его прочности является сопоставимым с белыми (31 МПа), но в интервале В/Ц=0,5-0,7 оставалось значительно ниже (7,5-5 МПа) предела прочности на сжатие белых цементов (45-20 МПа), в то время как максимальную прочность показали образцы «Artel»™ (61 МПа). Выявлено, что увеличении количества бентонита в составе цементного компаунда приводит к увеличению прочности пропорционально его количеству для всех исследованных марок, кроме цемента «Artel»™, однако растекаемость цементных растворов пропорционально снижалась, что говорит о необходимости индивидуального подбора В/Ц для каждого цементного состава. Максимальный запас прочности среди бентонит-цементных компаундов был выявлен у белого цемента марки «Диана»™ с добавкой бентонита 7% (44 МПа).

Аналитическое сопровождение технологии получения препаратов стронция-90 из растворов переработки ОЯТ

Кудрина Ю.В., Тадевосян Ю.А., Лех А.Е., Ковалев И.Н.
ФГУП «ГХК», 662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53
kudrina-y@mail.ru

С целью развития мощностей, способных обеспечить переработку накопленного и вновь образуемого ОЯТ, на ГХК создан опытно-демонстрационный центр по переработке ОЯТ на основе инновационных технологий.

В настоящее время веден в действие первый пусковой комплекс ОДЦ, в цепочке исследовательских горячих камер которого ведут отработку экстракционных технологий переработки ОЯТ. Аналитическое сопровождение этих работ обеспечивает лаборатория ОДЦ.

При переработке топлива по классической экстракционной схеме образуются рафинаты, которые богаты ценными компонентами, пригодными к использованию. Прежде всего, это цезий-137 и стронций-90.

Стронций-90 можно использовать для получения РИТЭГов. Для этого стронций требуется выделить из продуктов переработки ОЯТ, используя сорбционные или осадительные технологии. Выделенный стронций затем включают в твердую матрицу.

В лаборатории ОДЦ было организовано аналитическое сопровождение поисковых работ по этому направлению с применением имитаторов. В качестве основного метода измерений использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. При анализе жидких проб, имеющих сложный элементный состав, для повышения точности измерений применяли внутренний стандарт. Этот же метод измерений был использован для анализа твердых проб (стекло). Для переведения материала проб в раствор была разработана специальная технология пробоподготовки.

По окончании работ с имитатором выбранная схема выделения стронция была применена к реальным продуктам – рафинату от переработки ОЯТ, а также продуктам экстракционной переработки облученных стандартных урановых блоков (ОСУБ).

Аналитическое сопровождение этих работ заключалось в определении концентрации стронция, его изотопного состава, а также удельной активности стронция-90. Для решения этой задачи были задействованы различные физические и физико-химические методы измерений. В рамках этого этапа работ были определены мешающие факторы для каждого вида анализа, предложены схемы подготовки проб к измерениям. Хорошая коррелляция между результатами, полученными разными методами, позволяет рекомендовать предложенный комплекс методов для организации оперативного контроля процесса выделения стронция из продуктов переработки ОЯТ.

Магний-калий-фосфатный компаунд для отверждения высокоактивных отходов с предварительным связыванием изотопов цезия

Куликова С.А., Белова К.Ю., Родионова А.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
kulikova.sveta92@mail.ru

Актуальность работы обусловлена проблемой обращения с высокоактивными отходами (ВАО), которые образуются при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций. В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением ВАО рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. Использование компаунда на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ представляет особый интерес в качестве альтернативы стеклоподобному компаунду. Так как активность ВАО в основном определяется радионуклидами цезия, который является щелочным металлом и, следовательно, наиболее мобильным из отвержденных РАО. Для уменьшения выщелачивания радионуклидов цезия из компаунда используют их перевод в нерастворимые соединения или проводят сорбцию на специально подобранных сорбентах.

В работе было изучено влияние природы различных сорбентов, в том числе ферроцианида калия-никеля (ФЦКН), кремневольфрамовой кислоты (КВК), природного и синтетического цеолита, диатомита и бентонитовой глины, на эффективность предварительного связывания Cs^+ в высокосолевом растворе-имитаторе промышленных азотнокислых ВАО, образующихся при экстракционной переработке ОЯТ реакторов ВВЭР-1000. Синтезированы образцы МКФ компаунда путем отверждения нейтрализованного до pH 2,1–2,5 имитатора ВАО после предварительного связывания радионуклидов цезия.

Показано, что введение ФЦКН приводит к количественному связыванию цезия в высокосолевом имитаторе ВАО. Установлено, что наибольшей сорбционной способностью обладает синтетический цеолит Na-морденит (степень сорбции – 95,1%) и природный цеолит (степень сорбции – 70–80%). Так же установлено, что наиболее эффективным способом связывания цезия является осаждение цезия из имитатора ВАО с использованием КВК с последующей сорбцией оставшегося в растворе цезия природным цеолитом (степень сорбции – 98,5%).

Введение в состав МКФ компаунда различных сорбентов (диатомита, цеолита и бентонита) обеспечивает высокую механическую и термическую устойчивость компаунда. Например, образцы, содержащие 15–23 масс.% цеолита, обладают требуемой прочностью на сжатие для стеклоподобных компаундов, в том числе после термообработки при 450 °C. В работе также изучена термическая устойчивость в интервале (180–450) °C МКФ компаунда, полученного после предварительного связывания цезия в его ферроцианидное соединение и введения 23 масс.% волластонита в качестве армирующей добавки для повышения механической и термической устойчивости компаунда. Отмечено, что МКФ компаунд, содержащий ФЦКН, сохраняет термическую устойчивость по крайней мере до 270 °C, что позволяет использовать этот материал для отверждения ВАО, разогрев которых не будет превышать данного уровня температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

Выделение протактиния-230 как источника медицинских радионуклидов урана-230 и тория-226

Лапшина Е.В.[1], *Ермолаев С.В.*[1], *Браво М.Г.*[2], *ВасильевА.Н.*[1,2]
[1]*Институт ядерных исследований РАН, проспект 60-летия Октября, 7а, г. Москва 117312, Россия*
[2]*Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*
Москва 119991, Россия
lapshina@inr.ru

^{230}U ($T_{1/2}$=20,8 сут) является одним из перспективных радионуклидов для использования в ядерной медицине и может быть применен в терапии самостоятельно или использоваться в качестве материнского изотопа для генератора ^{230}U/^{226}Th ($T_{1/2}$ = 31 мин). В своей цепочке распада ^{230}U дает 5 альфа-частиц с кумулятивной энергией 33,5 МэВ, ^{226}Th испускает 4 альфа-частицы с кумулятивной энергией 27,7 МэВ, что эффективность терапии онкозаболеваний. ^{230}U является продуктом распада ^{230}Pa ($T_{1/2}$=18,7 сут), который образуется при облучении природного тория протонами средних энергий. Кроме ^{230}Pa при облучении образуются и могут быть одновременно выделены такие перспективные медицинские □-излучатели, как ^{225}Ac и ^{223}Ra [1].

Для отделения протактиния от других радионуклидов обычно используют методы жидкость-жидкостной экстракции и ионообменной хроматографии. В водных растворах Pa(V) образует катион PaO^{3+} и с легкостью гидролизуется в отсутствие комплексообразующего агента, образуя полимерные или коллоидные частицы. Поскольку Pa демонстрирует сильное сродство к гидроксильным группам и образованию оксо-комплексов в работе была исследована экстракция Pa кетонами и спиртами, а также его хроматографическое поведение на органических и неорганических сорбентах.

Экстракция. Исследования показали, что Pa количественно экстрагируется метилизобутилкетоном из растворов соляной кислоты в диапазоне концентраций от 5 до 9M. Октанол экстрагирует до 95% Pa из растворов 6-9M азотной кислоты. Для реэкстракции необходимо использование таких комплексообразующих компонентов, как фтористоводородная и щавелевая кислоты. После экстракции Pa содержит примеси Sb, Nb и Ru.

Хроматография. Pa образует прочные комплексы в концентрированных растворах соляной кислоты, которые разрушаются в разбавленных растворах или в присутствие фторид-ионов. Это свойство было использовано для выделения ^{230}Pa на сильноосновных анионообменных смолах типа AG 1x8 из 7-10M HCl. Большая часть радионуклидов проходит через колонку, в то время как Pa, Nb, частично Sb, Zr и Ru сорбируются на колонке. Затем ^{230}Pa десорбируют 7-10M HCl с добавлением плавиковой кислоты или 3M HCl. Один из наиболее эффективных методов выделения протактиния основан на сорбции его на силикагеле из концентрированных растворов кислот. Он может быть использован для финальной доочистки протактиния как источника ^{230}U, для выделения которого применяли экстракционную хроматографию на сорбенте TEVA Resin (Triskem Int.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-53-15007 НЦНИ_а).

Библиографические ссылки

1. Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., et al. Radiochim. Acta, 2012, V.100, P. 223-229.

Изучение термической стабильности азотнокислых растворов ацетогидроксамовой кислоты и карбогидразида

Объедков А.С.[1,2], *Большакова И.А.*[1], *Калистратова В.В.*[1]
[1]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва*
[2]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ, Москва*
Arseniyobedkov@yandex.ru

На предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ) применяются азотнокислые растворы восстановителей на стадиях регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и упаривании отходов. Условия проведения таких операций различаются по температуре, времени, мощности дозы излучения радионуклидов, концентрации азотной кислоты и восстановителя. В связи с этим их относят к числу опасных операций, для которых необходимо проводить оценку их пожароопасных характеристик.

Цель данной работы: получение информации о термической устойчивости азотнокислых растворов восстановителей различного состава при нагреве образцов до 250°С. Исследование проводилось методом ДСК со скоростью нагрева 2 и 5 К в минуту. В работе изучали следующие восстановители: ацетогидроксамовая кислота (АГК), карбогидразид (КГ), гидразин гидрат (ГГ) и их смеси. Концентрация азотной кислоты в растворах составляла 0.8, 1.6 и 3.2 моль/л. Исследование смесей проводили в стальных герметизируемых тиглях. Объем аликвоты – 10мкл.

Линейных нагрев раствора АГК в азотной кислоте показал, что при увеличении концентрации азотной кислоты уменьшается температура начала экзотермического эффекта, а удельный тепловой эффект реакции возрастает с 36 Дж/г до 99.7 Дж/г. Аналогичный эксперимент был проведен для азотнокислых растворов КГ. Установлено, что для данного восстановителя также характерно закономерное уменьшение температуры начала экзотермического эффекта. Однако суммарный тепловой эффект увеличивается намного стремительнее: с 27 Дж/г до 327 Дж/г. Для определения термической устойчивости смесей восстановителей были выбраны следующие составы: АГК с ГГ и КГ с ГГ. При достижении концентрации азотной кислоты 3.2 моль/л значение суммарного теплового эффекта для смеси КГ с ГГ составляет 490 Дж/г, а для АГК с ГГ не превышает 300 Дж/г.

В результате работы установлено, что для двухкомпонентных азотнокислых растворов восстановителей характерно снижение температуры начала экзотермической реакции и увеличение значения суммарного теплового эффекта. При низких концентрациях азотной кислоты смесь КГ с ГГ характеризуется большей термической стабильностью по сравнению со смесью АГК с ГГ, однако при увеличении концентрации азотной кислоты показатели стабильности резко ухудшаются.

Влияние нитрат уранила на термическую устойчивость азотнокислых растворов восстановителей

Объедков А.С. [1,2], *Большакова И.А.* [1,2], *Калистратова В.В.* [1], *Белова М.М.*[2]
[1]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва*
[2]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ, Москва*
Arseniyobedkov@yandex.ru

В радиохимической технологии при регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и упаривании отходов применяют азотнокислые растворы восстановителей. В их число входят: ацетогидроксамовая кислота и карбогидразид, которые являются эффективными восстановителями Pu(IV) и Np(VI), обеспечивающие стабильность процесса разделения урана и плутония. Условия проведения таких операций различаются по температуре, времени, мощности дозы излучения радионуклидов, концентрации азотной кислоты и восстановителя. Потенциальную опасность представляют смеси азотной кислоты и нитратов металлов с органическими компонентами. Для создания безопасных условий проведения операций при повышенных температурах необходимо изучение термической устойчивости данных смесей.

Цель данной работы - изучение влияния нитрата уранила (УН) на термическую стабильность азотнокислых растворов ацетогидроксамовой кислоты (АГК) и карбогидразида (КГ), содержащих гидразиннитрат (ГН). Для этого методом дифференциально-сканирующей калориметрии были изучены смеси АГК с ГН и КГ с ГН в азотной кислоте с концентрацией 3.2 моль/л. А также смеси с добавлением УН. Эксперименты проводились в герметизируемых стальных тиглях. Образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Объем аликвоты – 10 мкл.

Линейный нагрев смеси АГК с ГН выявил наличие экзотермического эффекта в области температур от 100 до 150 °С. Расчётное значение суммарного теплового эффекта не превышает 300 Дж/г. Смесь КГ с ГН менее устойчива, она претерпевает ряд экзотермических превращений в интервале температур 90–190 °С. При этом значение суммарного теплового эффекта составляет 490 Дж/г. При добавлении УН наблюдается увеличение диапазона протекания экзотермического эффекта, но значение суммарного теплового эффекта уменьшается. Так, для смеси УН с АГК и ГН он составляет 70 Дж/г, а для смеси УН с КГ и ГН – 165 Дж/г.

В результате было установлено, что добавление в систему азотнокислых растворов восстановителей УН приводит к увеличению температурной области протекания экзотермических эффектов. При этом значительно уменьшается значение суммарного теплового эффекта.

Радиохимический анализ при проведении дезактивации первого контура водо-водяного ядерного реактора

Орлов С.Н., Мысик С.Г., Амосова О.А., Фоменков Р.В., Цапко Ю.В., Цапко А.А.
ФГУП НИТИ им. А.П. Александрова, г. Сосновый бор
Orlov.S.N.1989@yandex.ru

Дезактивация – удаление радиоактивного загрязнения с какой-либо поверхности или из какой-либо среды, или его снижение. Главным критерием эффективности очистки контура является коэффициент дезактивации – отношение конечного уровня радиоактивного загрязнения поверхности к начальному. В тоже время определение данного показателя при проведении дезактивации в ряде случаев затруднительно. К примеру, при удалении топлива, поступившего в контур из дефектных твэлов, как начальный, так и конечный уровень содержания урана на поверхностях оценить практически невозможно. Эффективность дезактивации можно определить только из соотношения активностей радионуклидов йода (образующихся при делении урана на поверхностях) в теплоносителе до и после очистки контура в условиях работы реактора на мощности. Однако подобный подход не обеспечивает возможности оперативного контроля эффективности процесса дезактивации. В связи с этим приобретает актуальность определения радиохимических показателей дезактивационных растворов (содержания в них радионуклидов) и концентрации урана. При наличии оценочного значения исходного количества радиоактивных загрязнений, измерение значения уровня их удаления из контура в процессе дезактивации, позволяет оперативно контролировать ее эффективность.

В тоже время радиохимический анализ дезактивационных растворов имеет ряд особенностей по сравнению с определением аналитов в пробах теплоносителя. Во-первых, солесодержание в дезактивационных растворах значительно выше, по сравнению с пробами теплоносителя. Во-вторых, в дезактивационных растворах и, особенно, в пробах промывных вод может содержаться значимое количество взвесей. В-третьих, при дезактивации в раствор переходят компоненты, маскирующие при измерениях контролируемые вещества.

В работе обобщен опыт осуществления радиохимического анализа при дезактивации оборудования нескольких ядерных энергетических установок. Рассмотрены реперные радионуклиды, контроль активности которых позволяет оценить эффективность дезактивации, методическое обеспечение их измерения и его модификация к условиям контроля дезактивационных растворов. Так основной проблемой при проведении гамма-спектрометрических измерений являлась необходимость отделения и концентрирования дисперсных частиц, содержавшихся в пробах. Данные частицы при их осаждении на поверхностях измерительных емкостей приводили к искажению геометрии измерения и завышению реальных значений активности. Рассмотрена возможность выбора геометрии измерения, обеспечивающей минимальное искажение результатов измерения. Измерение суммарной активности альфа-излучающих радионуклидов существенно усложняло процедуры пробоподготовки, особенно, в части разложения комплексных соединений, входивших в состав дезактивационных растворов. В работе рассмотрен опыт разложения данных соединений при обработке сухих остатков серной кислотой, при кипячении с перекисью водорода в присутствии азотной кислоты и при воздействии ультрафиолетового излучения в присутствии пероксида водорода или персульфата натрия. При определении содержания урана фотоколориметрическим методом с арсеназо III мешающее влияние оказывали цирконий и железо. Учет их содержания осуществлялся с использованием холостых проб. Оптимизированный подход подготовки проб и модификация способов их измерения повысили надежность и экспрессность определения контролируемых показателей в процессе проведения дезактивации.

Выделение стронция из технологических растворов от переработки ОСУБ при подготовке растворов к захоронению

Парецкова С.А., Жабин А.Ю., Томарев А.Н.
ФГУП «ГХК», 662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53
atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

На промплощадке ФГУП «ГХК» находятся растворы (ЖРО), которые можно использовать в качестве источника стронция-90, хранение которых не целесообразно и сопряжено с затратами на обеспечение экологической безопасности. При этом стронций-90 является коммерчески востребованным продуктом, в связи с чем, актуальна разработка технологии его извлечения. Дополнительным условием является подготовка ЖРО к захоронению в соответствии с критериями приемлемости, т.е. получаемый после выделения стронция раствор должен соответствовать требуемым концентрационным кондициям. Данное обстоятельство существенно усложняет разработку решения, которое должно учитывать первоначальное групповое выделение (совместно с плутонием, америцием, ураном), концентрирование, растворение полученного осадка, затем индивидуальное выделение стронция и очистку выделенного стронция от компонентов группового выделения, кальция бария, магния.

Целью данной работы является разработка и апробация технологии выделения стронция из растворов после переработки ОСУБ с обеспечением критериев приемлемости отработанных растворов для передачи НО РАО для захоронения.

Проведение работ по получению селективного к стронцию сорбента, технологически пригодного для выделения стронция из многокомпонентного раствора с концентрацией азотной кислоты 2-3 моль/л показало, что поставленная задача извлечения стронция не имеет простого и надежного решения в коротком временном интервале. Наряду с низкой селективностью ТВЭКСов на основе краун-эфиров к стронцию отмечено, что в результате проделанной экспериментальной апробации требуемая динамическая емкость на уровне 15-20 мг/мл на текущий момент на образцах ТВЭКСов не достигнута.

Поставленная задача группового выделения может быть решена использованием неселективного осаждения стронция урана, плутония, америция при гидроксидном осаждении путем первоочередного осаждения в кислой области на «коллекторе» америция, плутония и части урана и последующего осаждения стронция в щелочной области. В качестве коллектора используется часть не закомплексованного лимонной и уксусной кислотой железа (5-10%), которое отделяется в виде гидроксида и система флокулянтов, вводимых как в кислой, так и в щелочной области, которые обеспечивают компактность получаемого осадка, пригодного для отделения методом декантации. Для полноты отделения стронция на финише осаждения, в щелочной области, вводится карбонат натрия и оксалат натрия.

Показана принципиальная возможность выделения стронция из технологических растворов после переработки ОСУБ и направление для исследований по выделению стронция из рафината первого экстракционного цикла ОДЦ ФГУП «ГХК».

Модификация силикагеля хлоридом серебра с целью получения сорбента для анионных форм радиоактивного иода

Прядко А.В., Долженкова Д.И., Тюпина Е.А.
Российский химико-технологических университет им. Д.И. Менделеева, Москва
pryadko-a1557@yandex.ru

Радиоактивные изотопы иода образуются при делении ядер ^{235}U при функционировании ЯЭУ и иммобилизуются в матрицы в потенциально подвижных формах I^- и IO_3^-. Изоляцию радиоактивных отходов предполагается осуществлять в хранилищах, важным компонентом которых являются инженерные барьеры безопасности (ИББ) на основе бентонитовых глин, задерживающие радионуклиды в катионных формах в случае разгерметизации контейнеров с РАО и ограничивающие доступ подземных вод в хранилище [1], но не способные улавливать анионы радиоиода. Для предотвращения миграции радиоиода в окружающую среду возможно введение в состав ИББ материалов, сорбирующих соединения иода, среди которых наиболее эффективны сорбенты, содержащие соединения серебра, например, хлорид AgCl.

Целью данного исследования является разработка методики количественного и равномерного нанесения хлорида серебра на поверхность силикагеля. Первая и наиболее важная стадия заключается в нанесении на поверхность силикагеля металлического серебра в количестве 0,5 – 7% от массы навески материала по методике, основанной на восстановлении серебра из аммиачного комплекса формальдегидом, выделяющимся в процессе термического гидролиза гексаметилентетрамина [2]. Затем нанесенное серебро переводили в форму AgCl, выдерживая силикагель в растворе хлорида железа (III). Для подбора оптимальных условий реакции изучали непосредственное взаимодействие слоя серебра с хлоридом железа при различных концентрациях и соотношениях, определяя количество не окисленного серебра каждые 15 минут в течение двух часов. Образцы силикагеля с серебром до и после воздействия хлорида железа исследовали методами рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия) и сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского картирования с помощью микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия).

Установлено, что эффективность нанесения серебра по указанной методике не зависит от количества серебра и составляет более 99% от расчётной. Наиболее быстрое и полное окисление серебра обеспечивает концентрация $FeCl_3$ 18 г/л при стехиометрическом соотношении реагентов. Согласно результатам рентгенофазового анализа, окисление серебра на силикагеле происходит полностью в течение 1 часа. Результаты сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского картирования подтвердили равномерное распределение серебра на поверхности силикагеля как в металлической форме, так и в форме AgCl.

Библиографические ссылки

1. Крупская В. В. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. – 2020. – №1 (10). – С. 35 – 55.
2. Тюпина Е. А., Прядко А. В., Меркушкин А. О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений

Определение элементного состава модельного ядерного топлива на основе нитрида урана

Санникова П.А., Мосина Н.Г., Сухорукова О.Л., Юмашева Н.Д.
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ имени академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск

Введение

Создание малоактивного модельного ядерного топлива (МЯТ), в состав которого входят стабильные изотопы как имитаторы продуктов деления необходимо для изучения пирохимических методов переработки топлива ввиду сложности химического состава и высокой активности смешанного нитридного уран-плутониевого облученного топлива.

Применение методов физико-химических методов анализа, таких как атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), для контроля примесных компонентов МЯТ осложняется присутствием в пробе высокоактивного матричного компонента МЯТ – урана и сложной структурой его эмиссионного спектра. Следовательно, должна быть предусмотрена процедура удаления урана, плутония и америция из анализируемой пробы.

Экспериментальная часть

Настоящая работа посвящена разработке методики контроля компонентов МЯТ на основе нитрида урана, таких как Mo, Zr, La, Ce, Nd, Re, Pd, Ru, с применением метода ИСП-АЭС. Для предварительного разделения урана и примесей предложено использовать метод экстракционной хроматографии с использованием экстракционно-хроматографической смолы UTEVA.

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 методом ИСП-АЭС. В ходе работы были определены химический выход компонентов МЯТ в процессе разделения

С использованием описанного метода был проведен анализ опытных образцов UN МЯТ. Для растворения образцов UN МЯТ были предложены различные способы растворения. Наиболее подходящим оказалось растворение UN МЯТ в «царской водке» при умеренном нагревании на электрической плитке. Полученный раствор анализировался на содержание компонентов Mo, Zr, La, Ce, Nd, Re, Pd, Ru методом ИСП-АЭС после предварительного отделения урана на хроматографической колонке.

Результаты

Химический выход большинства элементов La, Ce, Nd, Mo, Zr, Re, Pd в процессе отделения от урана составляет ~ (100±5) %.

Содержание большинства компонентов в опытном образце UN МЯТ отличается от содержанию этих компонентов в шихте, подготовленной перед прессованием и спеканием таблеток , не более чем на ~10 %. Исключение составляет рутений, содержание которого в анализируемых пробах в два раза меньше чем в исходной шихте. Такие результаты могут быть вызваны как погрешностью измерений, так и процессами, протекающими на стадиях изготовления таблеток UN МЯТ.

Заключение

Предложен способ определения содержания примесных компонентов UN МЯТ методом ИСП-АЭС с предварительным отделением урана методом экстракционной хроматографии. С использованием данного способа был проведен анализ опытных образцов модельного ядерного топлива на основе нитрида урана.

Кинетика окислительных процессов азотнокислых растворов водорастворимых продуктов радиационной деградации экстракционной смеси на основе 30%ТБФ – Изопар М

Скворцов И.В., Белова Е.В.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
skvortsov.ivan.68@gmail.com

Как известно, наибольший научный и практический интерес представляет перспектива использования в процессах переработки ОЯТ в качестве экстрагентов и разбавителей, труднорастворимых в водной фазе веществ или смесей. Что влияет не только на качество проводимых операций, но также на безопасность технологических процессов. В истории атомной энергетики известны аварии, причины которых были в попадании органических веществ с водной фазой на высокотемпературные операции, где под действием тепла и окислителей развивались интенсивные реакции, переходящие в режим теплового взрыва.

Целью данной работы послужило исследование параметров термических процессов и газовыделения окисления азотной кислотой водорастворимых продуктов деградации облученной до 2 МГр экстракционной смеси на основе 30%ТБФ в Изопар М.

Для приготовления модельных растворов была проведена эстракция водорастворимых продуктов деградации, облученной до 2 МГр экстракционной смеси на основе 30%ТБФ в Изопар М. Реакционный сосуд специально сконструированной установки по определению параметров газовыделения представляет собой стеклянную ячейку объемом 30 мл, в которую помещали испытуемый образец. В ячейке размещена термопара и газоотводная трубка, проходящая через обратный холодильник, соединенная с кориолисовым измерителем потока газа. При этом в реакционном сосуде не создается избыточное давление. Нагревание ячеек осуществляли в воздушном термостате.

Опыты по термоокислению 2 мл смесей с азотной кислотой проводили при постоянной скорости нагрева 2К/мин в интервале температур от 20 до 170С, а также в изопериболическом режиме при 100С с линейным выходом на заданную температуру при скорости нагрева 4К/мин. На установке определяли скорость газовыделения, объем выделяющихся газов при заданной температуре термостата и температуру смеси.

Установлено, что процесс сопровождается интенсивным газовыделением, а его скорость и удельный объем выделяющихся газов пропорциональны количеству продуктов деградации в системе. В то же время в конденсированных продуктах окисления значительно увеличивается содержание органических кислот.

Для предотвращения залпового газовыделения на процессах упаривания при переработке ОЯТ было предложено предварительно выдерживать исходную смесь при безопасной температуре (50°С). Такая температура повышает интенсивность окислительных процессов в смеси, но не вызывая бурного газовыделения, в том числе за счет кипения компонентов. Таким образом, были более чем в 2 раза снижены значения объемов образовавшихся газов в процессе упаривания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-70032.

Влияние состава и строения каолиновых и бентонитовых глин на их изоляционные свойства при захоронении РАО

Тюпина Е.А.[1], *Крупская В.В.*[2]
[1]*Российский химико-технологических университет им. Д.И. Менделеева, Москва*
[2]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*
tk1972@mail.ru

Создание пунктов хранения/захоронения РАО в глубинных геологических формациях является важной актуальной задачей для многих стран, в том числе и для Российской Федерации, разрабатывающей в настоящее время концепцию для пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО), проектируемого на участке «Енисейский» Красноярского края. При этом в большинстве зарубежных проектов предусматривается создание инженерных барьеров безопасности (ИББ) на основе бентонитовых глинистых материалов [1]. Основной функцией ИББ является ограничение контакта техногенных радионуклидов с подземными водами и предотвращение/задержка их миграции в окружающей среде. В Российской Федерации в ряде проектов при изоляции и выводе из эксплуатации радиационно-опасных объектов в качестве основного компонента барьерных смесей используются каолиновые глины и планируются к использованию в дальнейшем [2].

В данной работе подробно рассмотрены основные характеристики каолиновых и бентонитовых глин такие как: набухаемость, коэффициент фильтрации, емкость катионного обмена, площадь удельной поверхности, размеры пор и др. и, соответственно, влияние этих характеристик на изоляционные свойства данных глин в качестве компонентов инженерных барьеров при хранении/захоронении РАО [3].

В результате проведенного анализа было показано, что только бентонитовые глины или их смеси с минимальным количеством других материалов (в зависимости от условий захоронения и требований, предъявляемым к буферным материалам) позволяют ограничить доступ подземных вод к радиоактивных отходам, создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии, предотвратить поступление радионуклидов в коллоидной форме в подземные воды, обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов после вероятной разгерметизации контейнера с РАО, запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости и отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду.

Библиографические ссылки

1. Цебаковская Н. С. и др. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО – под редакцией Линге И. И. и Полякова Ю. Д. // М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с
2. Павлюк А. О. и др. Опыт вывода из эксплуатации промышленного уранграфитового реактора ЭИ-2 АО «ОДЦ УГР» // Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». –Томск, 13–16 сентября 2016 г. – С. 508–512.

Концентрирование урана-232 для компактных источников энергии

Утробин Д.В., Громов О.Б.
АО «ВНИИНМ», Москва
DVUtrobin@bochvar.ru

В период облучения в топливе АЭС нарабатывается изотоп ^{232}U. Период полураспада ^{232}U равен 72 года. ^{232}U является α-излучателем, а некоторые продукты его распада дают жесткое γ-излучение. Содержание ^{232}U в облученном топливе в среднем составляет $2 \cdot 10^{-7}$ %. Гамма-излучение, генерируемое продуктами распада ^{232}U, не позволяет по существующим технологиям вести фабрикацию топлива более двух раз. На радиохимических предприятиях в РФ ведется переработка облученного топлива, но продукт радиохимического производства – регенерированный уран – находит только ограниченное применение. Регенерированный уран находит применение как составная часть ядерного топлива для реакторов типа РБМК. Продукт разбавляют природным ураном для понижения концентрации ^{232}U и после изотопного обогащения направляют на фабрикацию нового топлива. Однако, РБМК в перспективе будут остановлены, и эта область использования регенерированного урана исчезнет.

Вариант использования регенерированного урана в форме UF_6 – это его изотопное обогащение и очистка от ^{232}U на двухкаскадной схеме из газовых центрифуг [1]. На первом каскаде регенерированный уран обогащают по ^{235}U, при этом в отборе каскада концентрируется также ^{232}U. На втором каскаде проводят очистку обогащенного по ^{235}U урана от ^{232}U. Отвал второго каскада является ураном, обогащенным по изотопу ^{235}U и содержащим ^{232}U в допустимых пределах безопасного обращения для последующего гидролиза до UO_2 и изготовления твэлов. Вариант апробирован в полупромышленном масштабе на предприятиях АО «ТВЭЛ», но в промышленности практически не используется.

Отборный UF_6 второго каскада, содержащий 10^{-4}-10^{-3} % ^{232}U, в дальнейшем можно сконцентрировать, например, сорбционным методом с коэффициентом разделения, равным 1,03, за один цикл сорбции-десорбции [2], используя различия в температуре разложения комплексов фторида натрия и изотопного UF_6 [3]. Фтороуранаты натрия стабильные соединения до 100 ºС [4]. Сорбционные процессы легко автоматизировать, что позволит создать дистанционное производство с необходимой биохимической защитой.

Библиографические ссылки

1. Субботин С.А., Утробин Д.В., Чечулин Д.Ю. Доклад на Московском семинаре по радиохимии 26.10.2017.
2. Патент РФ № 2638384, оп. 13.12.2017 Бюл. № 35.
3. Громов О.Б., Травин С.О. Известия вузов. Физика, 2020, № 12.
4. Галкин Н.П. и др. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975.

Влияние минерализованных растворов на образование коррозионного слоя стекла с иммобилизованными имитаторами РАО

Фролова А.В., Данилов С.С.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
annav1805@gmail.com

В настоящее время решается вопрос строительства пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов (РАО) 1 и 2 классов. Для минимизации вредного воздействия РАО на окружающую среду в подобных пунктах должна быть реализована мультибарьерная концепция, в которую включены как природные, так и инженерные барьеры. В России в качестве природного барьера при захоронении высокоактивных отходов рассматривается Нижнеканский гранитоидный массив, а в качестве инженерного барьера – матрица с иммобилизованными РАО и бентонитовая глина. Так же рассматривается ряд других материалов в качестве инженерного барьера.

Целью работы являлось изучение влияние минерализованных бентонитовых, цеолитовых и каолиновых растворов на гидролитическую устойчивость стекломатриц и на образование коррозионного слоя стекла при его контакте с данными растворами.

Для этого были изготовлены образцы алюмофосфатных, алюможелезофосфатных и боросиликатных стекол, содержащих 10 мас.% смеси редкоземельных элементов ($Ce_{1,07}La_{1,67}Nd_{2,80}O$) и 10 мас.% диоксида урана в качестве имитаторов РАО, а также приготовлены растворы модельных подземных вод путем растворения солей ($MgSO_4$, $CaCl_2$, $NaHCO_3$) в бидистиллированной воде с дальнейшим контактом с бентонитом («10 хутор»), цеолитом («СОКИРНИТ») и каолином (ТУ 5729-016-48174985-2003) в течение суток (соотношение 20 г размолотой глины на 1 л минерализованной воды).

Гидролитическая устойчивость стекол была определена в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 при (25±3) и (120±3)°С. По окончании 28-дневного теста, была изучена структура образцов методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии. Для всех образцов характерным являлось увеличение скорости выщелачивания при контакте с модельной водой, чем в случае аналогичного выщелачивании в бидистиллированной воде. Так, например, для боросиликатного стекла с ураном интегральная скорость выщелачивания составила $8{,}3\cdot10^{-5}$ г/см^2·сут в бентонитовой воде и $1{,}4\cdot10^{-5}$ г/см^2·сут в бидистиллированной воде.

Всем образцам свойственно образование хрупкого коррозионного поверхностного слоя, равномерно распределенного по образцу. Установлена толщина этого слоя, которая составила около 100 мкм. Под коррозионным слоем поверхность стекла была обеднена по составу структурными компонентами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-73-00313)

Разработка методики измерений массовых долей фторид- и хлорид-ионов в смешанном уран-плутониевом оксидном топливе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Чухланцева Е.В., Степанова О.В., Зайцева Т.А., Старовойтова О.В., Татарникова Ю.М.
ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск
cpl@po-mayak.ru

Методы определения содержания примесей в смешанном уран-плутониевом оксидном топливе (далее – МОКС-топливо) должны обладать высокой чувствительностью, простотой реализации и возможностью дистанционирования. Содержание примесей в МОКС-топливе строго регламентируется нормами, установленными в соответствующих технических условиях. Из всех возможных примесей хлор и фтор представляют наибольшую опасность, так как являются сильнейшими активаторами коррозионных процессов.

Для количественного определения содержания примесей хлора и фтора в МОКС-топливе была предложен метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для предварительного выделения примесей использовали метод пирогидролиза. Для этого пробу МОКС-топлива прокаливали в токе аргона и водяного пара при температуре 1000 °С. Выделившиеся фторид- и хлорид-ионы в виде смеси HF и HCl собирали в емкость, разделяли на аниоообменной хроматографической колонке Dionex IonPac AS17-C с последующим кондуктометрическим детектированием. В работе применяли ионный хроматограф Dionex Integrion RFIC, адаптированный для работы в герметичном боксе. Диапазон измеряемых массовых долей фтора и хлора составил от $5 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %, доверительные границы суммарной относительной погрешности ± 30 %.

Методы разделения в переработке отработавшего ядерного топлива: настоящее и будущее

ШадринА.Ю.[1,2], Двоеглазов К.Н.[1,2], Волк В.И.[2], Виданов В.Л.[1,2], Бойцова Т.А.[1,2]
[1]АО «Прорыв», Москва
[2]АО «ВНИИНМ», Москва

В Российской Федерации ведутся интенсивные исследования и создание промышленных производств по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов на тепловых и быстрых нейтронах. Конечной целью всех разработок является создание технологии переработки ОЯТ, которая позволит замкнуть ядерный топливный цикл (ЯТЦ) и обеспечить:

- отсутствие накопления отработавшего ядерного топлива (ОЯТ);
- переход к обращению с радиоактивными отходами (РАО), основанный на принципах радиационно-эквивалентного захоронения РАО;
- технологическую поддержку режима нераспространения;
- конкурентоспособность с другими крупномасштабными энерготехнологиями.

Разрабатываемые технологии переработки ОЯТ основаны на использовании химических методов разделения элементов. К основным используемым процессам относятся:

- селективное выделение урана, плутония и нептуния, без разделения этих элементов между собой, для чего используются различные варианты ПУРЕКС-процесса (упрощенный ПУРЕКС, «железный» ПУРЕКС; ЭКСХРОМ-процесс, комбинация экстракции и кристаллизации и др.);
- групповое разделение редкоземельных и трансплутониевых элементов (РЗЭ и ТПЭ);
- селективное выделение америция;
- разделение америция и кюрия.

На основании проведенных экспериментов и литературных данных предложен РН-процесс в варианте «чистая» гидрометаллургия и в сочетании с пирохимическими головными операциями. Данный вариант планируется к реализации на создаваемом на Сибирском Химическом Комбинате опытно-демонстрационном энергокомплексе с реактором БРЕСТ-300. Однако, для достижения конкурентоспособности с другими источниками энергии и для достижения радиационно-миграционной эквивалентности радиоактивных отходов и урана, использованного для получения энергии, необходимо также разработать промышленные технологии разделения (селективного выделения):

- технеция из рафинатов экстракционной переработки ОЯТ;
- выделения легко- и полулетучих продуктов деления на «головных» операциях переработки ОЯТ;
- выделения фракции цезия-стронция, несодержащей ТПЭ.

В работе проведен анализ существующих технологий разделения и сформулированы задачи будущих исследований.

А
Абакумов А.Г. 107
Абакумов П.Г. 108
Абакумова Д.Д. 108
Абрамян Л.А. 194, 198
Агафонова-Мороз М.С. 291
Агеева Н.М. 107
Азарян А.А. 204
Алексенко С.С. 30, 209
Аллаярова Д.А. 37, 42, 180
Амосова О.А. 298
Ананьева И.А. 250
Андрющенко Н.Д. 269
Аникина М.А. 142
Анисимова Д.С. 74
Антипова К.С. 143
Апяри В.В. 17, 43, 85, 86, 150, 208, 252
Арсентьева К.С. 94
Арутюнян Ж.В. 195
Архипенко А.А. 38
Аснин Л.Д. 19, 53
Аширова В.И. 228, 240

Б
Бабаин В.А. 291
Бабеня Ю.С. 280
Бабинцева М.В. 109, 110
Бабуев М.А. 69
Байгильдиев Т.М. 144, 200, 223
Бакланов И.О. 78
Балаева Ш.А. 131, 196
Банникова В.М. 68
Барановская В.Б. 38
Батуева Т.Д. 47
Бахия Т. 255
Бахманова Ф.Н. 256
Бежин Н.А. 257, 260
Бейлинсон Р.М. 248
Белова Е.В. 281, 290, 302
Белова К.Ю. 282, 294
Белова М.М. 283, 284, 285, 286, 297
Белозерова А.А. 39
Бельчинская Л.И. 98, 111
Белякова С.В. 83
Бойцова Т.А. 307
Бокий Е.Н. 93
Большакова И.А. 283, 284, 285, 286, 296, 297
Большов М.А. 61, 102
Бондарева Л.П. 57
Борисенко Н.И. 136
Борисенко С.Н. 136
Борисов Р.С. 197
Борисова А.Р. 158
Борисова Н.Е. 265, 271
Боровикова С.А. 112
Браво М.Г. 295
Брайнина Х.З. 229
Браун А.В. 14, 144, 200
Брусницын Д.В. 248
Брыскина Д.Э. 132
Будников Г.К. 91, 94, 104, 137, 160, 254
Буйко О.В. 59
Булатов А.В. 31, 36, 80, 95, 145, 179, 193
Бурдин М.И. 39
Бурмыкин Д.А. 127, 134
Бурылин М.Ю. 93
Буряк А.К. 112, 174, 177
Бухаринова М.А. 146, 229

В
Валеева А.А. 55
Валиева Э.Ф. 40
Варот Г.З. 275
Варсегов И.С. 133
Варыгина О.В. 176
Васенко Р.С 194, 198
Васильев А.Н. 295
Васильев С.К. 272
Васильева А.А. 150
Васильева И.А. 147, 207
Вах К.С. 179, 183
Вахнина К.П. 182
Вершинин В.И. 113
Веселова И.А. 241
Виданов В.Л. 307
Виницкая Е.А. 199, 225
Винокуров С.Е. 282, 294
Вокуев М.Ф. 144, 200
Волженин А.В. 245
Волк В.И. 307
Волков В.В. 15, 50

Волков Д.С. 99
Волков П.А. 252
Волчкова Е.В. 188
Воронов И.С. 191
Ву Хоанг Иен 52, 98

Г
Гаджиева С.Р. 256
Гайнуллина Ю.Ю. 41
Галицкая О.А. 230
Галкина П.А. 84
Гальперин Л.Г. 229
Ганиева А.Ш. 139
Гарифзянов А.Р. 35, 81, 182, 185
Гаршина М.С. 85, 86
Гафиатова И.А. 137
Гашимова Э.М. 148, 211
Гедмина А.В. 104, 254,
Генарова Т.Н. 75
Герасимова Л.Г. 262, 270
Гильфанова Э.Л. 37, 42
Гладышев П.П. 164
Глухов А.И. 168
Глязнецова Ю.С. 76
Головей А.В. 135
Голубева А.А. 149
Голубина Е.Н. 77
Голубицкий Г.Б. 201
Гончаров Н.О. 43
Горбовская А.В. 65, 114
Горбунова Е.М. 74
Горбунова М.В. 17, 150
Горбунова М.О. 85, 86
Гражулене С.С. 231
Гребенкина А.В. 202
Грега М.Е. 130
Грибанов Е.Н. 44
Грибова Е.Д. 79
Григорьев А.В. 115
Гришнова Н.Д. 216
Громов О.Б. 304
Громяк И.Н. 152, 232
Грудев А.И. 208
Губин А.С. 233, 234
Гузняева М.Ю. 135, 222
Гурский В.С. 287
Гусев Б.А. 166
Гусельникова Т.Я. 87, 123
Густылева Л.К. 147
Гуськов В.Ю. 37, 42, 139, 180
Гутенев К.С. 16
Гуторова С.В. 258

Д
Даванков В.А. 102
Давыдова Е.Г. 56
Данилина Т.Г. 189, 219
Данилов С.С. 305
Данилова Т.В. 45
Данчук А.И. 62, 151, 235, 247
Двоеглазов К.Н. 307
Дейнека В.И. 187, 203
Дейнека Л.А. 203
Демидова А.С. 240
Денисова Д.О. 215
Дженлода Р.Х. 45, 46, 82
Джочаева Б.М. 48
Дидух-Шадрина С.Л. 59
Дмитриева Е.В. 204
Дмитриенко С.Г. 17, 43, 150, 208, 252
Доброштан А.В. 119
Добрынина Ю.П. 137
Довгая П.А. 218
Довгий И.И. 257, 259, 260
Догадкин Д.Н. 152, 232, 237, 238, 243, 249
Догадкин Н.Н. 152
Долгоносов А.М. 18, 253
Долженкова Д.И. 300
Доронин С.Ю. 62, 151, 190, 192, 235, 247
Дубенский А.С. 61

Е
Евсюнина М.В. 261, 271, 274
Евтюгин Г.А. 83, 116
Егорин А.М. 259
Екатова Т.Ю. 280
Елохов А.М. 181
Еремина О.Е. 241
Ермолаев С.В. 295
Ермолин М.С. 236, 239, 251

Ж
Жабин А.Ю. 299
Жилкина А.В. 237, 238, 243, 249
Жужукин К.В. 98, 111
Жупанова А.С. 88, 91

З
Заболотных С.А. 47, 89
Загитова Л.Р. 178
Заикин В.Г. 197
Зайцева Е.А. 18
Зайцева Е.В. 182
Зайцева Т.А. 306
Закиров А.М. 185
Закирова Г.Г. 271
Занозин И.Ю. 109, 110
Занозина И.И. 109, 110
Затираха А.В. 65, 72, 114
Захарченко Е.А. 232, 237, 238, 243, 249
Зейналов Р.З. 48, 161
Зеленин П.Г. 288
Зиганшина Д.И. 19
Зильберг Р.А. 90, 178
Зиятдинова Г.К. 88, 91, 106
Знаменская Е.А. 49
Золотарева Н.И. 231
Золотов Ю.А. 43, 150, 208, 252
Золотухин С.Н. 50
Зорина М.О. 134
Зуев Б.К. 171
Зуева И.Н. 76
Зыкова Г.В. 175
Зяблов А.Н. 52, 70, 98, 111

И
Иванеев А.И. 236, 239, 251
Иваненко В.И. 262, 270
Иванова М.К. 280
Иванова Ю.А. 51
Изместьева В.А. 181
Ихалайнен Ю.А. 153
Ишутенко Г.В. 215

К
Казаков А.Г. 280, 289
Казимирова К.О. 228, 240
Казин В.И. 237, 238
Калинин Б.Д. 154
Калистратова В.В. 284, 285, 290, 296, 297
Калмыков С.Н. 255, 263, 271, 274
Калякина О.П. 213
Камаев А.В. 169
Канатьева А.Ю. 25, 117
Капитанова О.О. 241
Каптаков В.О. 264, 273
Караиванов Д.В. 275
Каракашев Г.В. 147, 207
Карандашев В.К. 82
Карсакова Ю.В. 242
Карсункина А.С. 66
Карцова Л.А. 143, 155, 163
Касиков А.Г. 47
Каспарова М.А. 100
Каспер С.В. 183
Катасонова О.Н. 101
Кваченок И.К. 114
Кизим Н.Ф. 77
Ким А.В. 55
Кириллова Е.А. 248
Кирсанов Д.О. 291
Кирсанова А.А. 265, 271
Киселева Н.В. 51
Клименко О.М. 292
Климова Я.А. 19, 53
Ковалев И.Н. 293
Коваленко И.В. 72
Козлитин Е.А. 279
Козлов П.П. 292
Колесниченко И.Н. 142
Колобова Е.А. 155
Колотов В.П. 152, 232, 237, 238, 243, 249
Колычев И.А. 119
Кононенко Н.А. 92
Конопкина Е.А. 258, 265
Коноплева В.А. 233
Коншин В.В. 93
Коншина Дж.Н. 93
Конькова Е.К. 35, 81
Копейко Е.С. 93
Корнейков Р.И. 262
Коробицына А.Д. 54, 55
Коробова Е.М. 118

Королев А.А. 25, 117
Коротков А.С. 171
Коротков В.А. 23
Короткова Н.А. 38
Корягина Н.Л. 205
Коряковцева Д.А. 94
Костина А.С. 119
Косулина Т.П. 202
Косяков Д.С. 20, 133, 184, 191, 214
Котков А.П. 216
Котова Д.Л. 56
Кочеткова М.А. 95
Кочетов О.И. 275
Кравченко А.В. 155
Красавина Е.П. 266, 267
Крашенинина С.В. 58
Краюшкина Е.В. 220
Криштоп В.В. 122
Крупская В.В. 303
Крылов В.А. 21, 22, 156, 206, 216
Крылов В.В. 159
Крысанова Т.А. 56
Кубракова И.В. 244
Кудрина Ю.В. 293
Кузнецов А.П. 23
Кузнецова Е.В. 240
Кукарова М.В. 182
Кукина О.Б. 15, 50
Кулемин В.В. 157
Куликова Л.Н. 158
Куликова С.А. 282, 294
Кулюхин С.А. 157, 266, 267, 269
Кулюхина И.В. 267
Кунилова И.В. 24
Купцов А.В. 245
Курганов А.А. 25, 117
Курченко В.П. 138
Кутина А.А. 220
Кучменко Т.А. 57, 159
Кушнир А.А. 233, 234
Кушунина М.А. 124

Л

Лавриненко А.А. 24
Лаптев А.Ю. 58
Лапшина Е.В. 295
Лебедева Л.М. 102
Левашова Е.А. 175
Легин А.В. 291
Ледяев М.Е. 167
Лекомцев А.С. 26
Лексина У.М. 268
Лексина Ю.А. 160
Лемпорт П.С. 258, 261, 274
Ленинский М.А. 207
Лермонтов А.С. 27
Леснов А.Е. 89
Леткин Д.С. 164
Лех А.Е. 293
Лещев С.М. 75
Литвинова Т.А. 202
Лифшиц С.Х. 76, 120
Лобачев А.Л. 128, 129
Лобачева И.В. 128, 129
Лопатин Д.А. 271
Лосев В.Н. 59
Лузанова В.Д. 60
Лундовская О.В. 96, 123
Люосев Д.А. 164

М

Магомедов К.Э. 48, 161
Магомедов Р.Н. 121
Магомедова В.С. 161
Майстренко В.Н. 90, 97, 178
Макаров А.В. 269
Макеева Д.В. 143
Максименко Е.В. 136
Максимова В.В. 246
Максимова Ю.А. 61
Маркова Е.С. 126
Марютина Т.А. 63, 101, 121, 125, 188
Масленникова О.М. 122, 141
Маслова М.В. 262, 270
Матвеев П.И. 258, 261, 263, 265, 268, 271, 274
Матюшин Д.Д. 174, 177
Махницкая И.Э. 162
Махова Т.М. 62, 151, 235, 247
Мацкевич А.В. 272
Медведев Н.С. 87, 96, 123
Медянцева Э.П. 248

Мейчик Н.Р. 124
Мелехин А.О. 208
Мельчакова О.В. 54
Меренкова А.А. 98, 111
Метелица С.И. 59
Мещерякова Е.Е. 199
Микуляк А.Ю. 74
Милютин В.В. 64, 257, 260, 264, 273, 288, 290
Минаков Д.А. 186
Мирзаев Н.А. 275
Мирзаянов И.И. 185
Мирсагатова А.А. 275
Митрофанов А.А. 263
Михайлова А.В. 171
Мокшина Н.Я. 78, 186
Мосина Н.Г. 301
Москалева Т.А. 250
Москвин Л.Н. 28, 145, 166, 287
Москвичев Д.О. 163
Мосягин П.В. 156, 206
Моходоева О.Б. 45, 188, 246
Мочалова Е.С. 215
Мусина Н.С. 63
Мусорина Т.Н. 194, 195, 198, 210, 218, 224
Мухина И.В. 79
Мысик С.Г. 298
Мясоедов Б.Ф. 294

Н

Назин Е.Р. 281
Назыров М.И. 178
Некрасова Н.А. 64, 273
Ненайденко В.Г. 261
Нестеренко П.Н. 29, 58, 60
Нечепоренко Д.А. 78
Никитченко Н.В. 142
Николаева Ю.И. 124
Новаковская Е.А. 146
Новиков Р.И. 30, 209
Новикова Е.А. 66
Новикова И.В. 30, 209
Новикова С.А. 164
Носкова М.А. 181

О

Объедков А.С. 284, 285, 296, 297
Овсеенко С.Т. 99
Овсепян С.К. 210
Овчаров М.В. 127
Огнев В.Е. 232, 237, 238, 243, 249
Одельский А.В. 99
Олейниц Е.Ю. 187
Омельченко Г.В. 85
Ординарцев Д.П. 55
Орешкин В.Н. 165
Орлов С.Н. 298
Оробьева А.С. 59
Осипов К. 125
Осипова А.К. 148, 211
Оскотская Э.Р. 44

П

Павлова Л.А. 61
Панфилова Е.А. 206
Панчук В.В. 166
Панюкова Д.И. 125
Парецкова С.А. 299
Пахомова О.А. 78, 186
Перунов Д.В. 148, 211
Петров В.Г. 263, 268, 271, 274
Петров В.С. 261
Петрова Е.К. 65
Петрова К.В. 38
Печерцева Е.А. 272
Печищева Н.В. 39, 54, 55
Пименов А.А. 142
Пирогов А.В. 126, 221
Пищенко И.М. 271
Платонов Вл.И. 167
Платонов И.А. 66, 142, 167
Плющенко И.В. 144, 153, 168, 174
Подолина Е.А. 212
Подольский И.И. 127, 134
Пожидаев В.М. 169
Поздняк А.А. 254
Половков Н.Ю. 158, 197
Полосин А.В. 215
Полосухина М.А. 213
Поляков И.С. 148, 211
Понкин Д.О. 164

Попик М.В. 126
Попов А.С. 65, 67, 72
Попов М.С. 214
Попова Т.П. 25, 117
Порфирьева А.В. 116
Порханов В.А. 148, 211
Постников П.В. 215
Постнов В.Н. 49
Потапов М.И. 233
Почивалов А.С. 31
Припахайло А.В. 121
Проскурнин М.А. 84, 99
Просунцова Д.С. 250
Прядко А.В. 300
Пушкарёв Г.В. 216

Р

Разников В.В. 170
Разникова М.О. 170
Разуваева Л.М. 62
Рамазанов А.Ш. 48, 100, 131, 196
Рахимов А.В. 275
Редькин А.Н. 231
Редькин Н.А. 128, 129
Репина А.С. 110
Решетов П.В. 105
Рогожин И.Е. 104
Родин И.А 14, 144, 153, 168, 200, 223
Родинков О.В. 32, 49, 130
Родионова А.А. 294
Рожманова Н.Б. 58, 60
Романова Ю.Н. 63
Романовский К.А. 230
Романчук А.Ю. 255
Рудаков О.Б. 131, 217
Рудаков Я.О. 131
Рудакова Л.В. 217
Руденко А.В. 119
Рудик И.С. 188
Румер И.А. 266, 267
Рыбальченко И.В. 14, 144, 200

С

Савельева Е.И. 33, 147, 205, 207, 226
Савонина Е.Ю. 101, 125
Савосина Ю.С. 291
Садыков И.И. 275
Саласина Я.Ю. 203
Саляхова К.Р. 160
Самарина Т.О. 84
Самоделова М.Е. 241
Санникова П.А. 301
Сапожникова Е.В. 156
Сапрыкин А.И. 123
Сараева А.Е. 171
Сараева И.В. 100
Саранов И.А. 131
Саунина И.В. 44
Сафарова В.И. 40
Сафонов А.В. 269
Саченко В.Д. 172
Селеменев В.Ф. 217
Селивёрстов М.Е. 156, 206
Семенов В.Г. 166
Семенова А.С. 195, 218
Семенова И.П. 132
Сергеева Я.Э. 169
Серегина И.Ф. 61, 102
Серенко Ю.В. 283, 286
Серина А.Е. 151
Сибирев А.Л. 122, 141
Симбирева Н.А. 189, 219
Симонова К.В. 84
Скворцов И.В. 302
Смирнов А.В. 281
Смирнов Е.А. 241
Смирнова А.А. 274
Смирнова Ж.В. 30, 209
Смирнова Т.Д. 189, 219
Смоленков А.Д. 73, 221
Созин А.Ю. 216
Соколова А.В. 186
Соколова Т.А. 190
Сорочкина Т.Г. 216
Спиваков Б.Я. 45, 46, 251
Спиридонова И.В. 109, 110
Спицына К.С. 150
Ставрианиди А.Н. 132, 140, 149, 173, 174, 221
Станкова А.В. 181
Старкова Ж.Е. 197
Староверов С.М. 73, 103

Старовойтова О.В. 277, 306
Статкус М.А. 16, 68, 71
Стекольщикова Е.А. 149
Степанов С.И. 276
Степанова О.В. 277, 306
Степович М.А. 122, 141
Стожко Н.Ю. 146, 229
Сулименков И.В. 170
Сумина Е.Г. 220
Суслин М.А 15
Суханов П.Т. 233, 234
Сухорукова О.Л. 301
Сушникова А.А. 55
Сыпалов С.А. 133
Сыпко К.С. 234
Сыса П.А. 24

Т
Тадевосян Ю.А. 293
Талипова И.И. 60
Тананаев И.Г. 259
Татаева С.Д. 161
Татарникова Ю.М. 277, 306
Темердашев А.З. 127, 134, 148, 194, 195, 198, 204, 211, 218
Темердашев З.А. 108, 119, 199, 210, 224, 225
Терес Ю.Б. 90
Тимофеева И.И. 80, 95
Тимощик О.А. 47
Тимченко Ю.В. 221
Тихомирова Т.И. 242
Тищенко Е.А. 162
Токарь Э.А. 259
Толмачева В.В. 17, 43
Толмачева В.В. 43, 208
Томарев А.Н. 299
Тригуб А.Л. 258
Туров Ю.П. 135, 222
Турова П.Н. 173
Тюпина Е.А. 292, 300, 303
Тюрин Д.А. 232, 237, 243

У
Увайсова С.М. 69
Ужель А.С. 114
Ульяновский Н.В. 133, 184, 191, 214
Устынюк Ю.А. 274
Утробин Д.В. 304

Ф
Фатыхова С.А. 138
Федорова Е.С. 168, 174
Федосеев А.М. 64
Федосов Д.Ю. 169
Федотов П.С. 82, 236, 239, 251
Федюнина Н.Н. 82
Филоненко В.Г. 171
Философов Д.В. 275
Финаков Г.Г. 175
Фирсин Н. 272
Фирсова Л.А. 278, 279
Фоменков Р.В. 298
Фомина А.Д. 247
Фомина Ю.А. 105, 227
Фролова А.В. 223, 305
Фурлетов А.А. 85, 86, 252

Х
Хальзова С.А. 70
Хамизов Р.Х. 253, 255
Харитонов О.В. 278, 279
Хатмуллина Р.М. 40
Хворостинин Е.Ю. 271
Хибара А.З. 84
Хизриева С.С. 136
Хлебникова Н.С. 205
Хлуднева А.О. 232, 237, 238, 243, 249
Хромова И.А. 43

Ц
Цапко А.А. 298
Цапко Ю.В. 298
Царенко Е.А. 67
Цизин Г.И. 16, 68, 71, 165, 242
Цыганкова А.Р. 34, 87, 96, 123
Цыгулёва Э.И. 192
Цюпко Т.Г. 162
Цюрупа М.П. 102

Ч
Чалая О.Н. 76, 120

Чеканова Л.Г. 47
Челнокова И.А. 94, 104, 137, 160, 254
Червонная Т.А. 194, 195, 198, 218, 224
Чердакова Е.Н. 176
Чернобровкина А.В. 65, 67, 72, 73, 140
Чернова О.Ю. 216
Чернова Р.К. 176
Чернышова О.В. 188
Чибирев Е.О. 35, 81, 185
Чибирев О.Е. 182
Чикурова Н.Ю. 72, 73, 140
Чубукина Т.К. 225
Чухланцева Е.В. 277, 306
Чырагов Ф.М. 256

Ш
Шабуня П.С. 138
Шаврина И.С. 214
Шадрин А.Ю. 307
Шайдарова Л.Г. 94, 104, 137, 160, 254
Шакирова Ф.М. 193
Шарафутдинова Ю.Ф. 139, 180
Шатрова Ю.Н. 82
Шачнева М.Д. 226
Шаяхметова Р.Х. 37, 180
Шеболкина О.А. 58
Шемякина А.О. 72, 140
Шестопалова Н.Б. 105, 227
Шеховцова Т.Н. 241
Шилов В.П. 64
Шипко М.Н. 122, 141
Шириков И.В. 164
Широкова В.И. 152
Ширяева В.Е. 25, 117
Шитов Ю.А. 275
Шихалиев Х.С. 233
Шишов А.Ю. 36, 193, 246
Шкинев В.М. 45, 46, 188, 246
Шкирская С.А. 92
Шолохова А.Ю. 112, 177
Шпигун О.А 72, 126, 132, 221
Штыков С.Н. 228, 240
Шубина Е.Г. 208
Шуваев Д.И. 50
Шумаков Я.И. 63
Шуняев К.Ю. 39, 54, 55

Э
Эспарза С.А. 158

Ю
Юмашева Н.Д. 301

Я
Якуба Ю.Ф. 107
Якупова Э.Н. 106
Яренков Н.Р. 241
Яркаева Ю.А. 90, 97, 178

Финансовая поддержка симпозиума:

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»

ООО «Физлабприбор»

ООО «Брукер»

Компания «Merck»

ООО «СокТрейд Ко»

ООО «Метром РУС»

ООО «НПО «Спектрон»

АО «БиоХимМак СТ»

ЗАО СКБ «Хроматэк»

ООО «Энерголаб»

ООО «Экросхим»

ООО «Аврора»

ООО «Галахим»

ЛАБТЕСТ
LABTEST

ЛАБТЕСТ
www.lab-test.ru

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ,
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

JASCO

made in japan



МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

- Спектрометры кругового дихроизма
- ИК-Фурье-спектрометры и микроскопы
- Спектрофлуорополяриметры
- Дисперсионные и колебательные КР-микроскопы
- Ближнепольные спектрометры
- Спектрофотометры и микроскопы УФ-Вид-БИК
- Спектрофлуориметры
- Поляриметры

Сертификаты об утверждении типа СИ

Сертифицированная производителем сервисная служба

Демонстрационные приборы в Москве

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

ЛАБТЕСТ
LABTEST
ЛАБТЕСТ
www.lab-test.ru
ЭЛЕМЕНТНЫЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ,
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

TELEDYNE
ADVANCED CHEMISTRY SYSTEMS
Everywhereyoulook™



СИСТЕМЫ ВВОДА ПРОБЫ ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРОВ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
ICP-OES, ICP-MS-Q, ICP-MS-HR, ICP-MS-IR

- Системы лазерной абляции: твердотельные Nd:YAG, эксимерные ArF, фемтосекундные
- Автосамплеры для различных типов образцов, включая, масла, ультрачистые, микрообразцы, с прокалыванием септ.
- Системы разбавления
- Системы ускоренного ввода пробы с переключением потоков
- Ультразвуковые распылители и системы десольватации для снижения матричных влияний

ПЛАЗМЕННЫЕ И ДУГОВЫЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

АНАЛИЗАТОРЫ РТУТИ В ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ ПРОБАХ

АНАЛИЗАТОРЫ ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

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

ЛАБТЕСТ
LABTEST
ЛАБТЕСТ
www.lab-test.ru
ЭЛЕМЕНТНЫЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ,
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

TELEDYNE
ADVANCED CHEMISTRY SYSTEMS
Everywhereyoulook™



СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

- Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ICP)
- Атомно-эмиссионные спектрометры с дугой постоянного тока (DC-Arc)
- Автоматические анализаторы ртути в жидких пробах, а также в твёрдых образцах без предварительной пробоподготовки

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАДЁЖНОСТЬ ПРОСТОТА

АВТОСАМПЛЕРЫ И СИСТЕМЫ ВВОДА ПРОБЫ ДЛЯ ICP И ICP-MS

СИСТЕМЫ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ДЛЯ ICP-MS

АНАЛИЗАТОРЫ ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

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

ФЛП
ФизЛабПрибор

Наша компания работает с 2006 года на российском рынке, головной офис располагается в Москве.

Сегодня ФИЗЛАБПРИБОР — ведущий и эксклюзивный дистрибьютор в России многих известных мировых производителей — Tosoh Bioscience , YMC, VICI (Valco), Biolab (Biosolve), Peak Biotech, Ludger, Zeolyst, Bio-Works и ECOM.









Основным направлением деятельности компании является поставка оборудования и расходных материалов для аналитической, препаративной и промышленной жидкостной хроматографии, комплектующих для газовых и жидкостных хроматографов, реакторов высокого давления и каталитических реакторов, химического сырья, стандартов и реактивов для оснащения фармацевтических и биотехнологических производств, производственных и научно-исследовательских лабораторий, центров контроля качества.

Наши возможности:

- Техническая поддержка и послепродажный сервис поставленного оборудования проводится с помощью собственной сервисной службы.
- Кроме обычной доставки, осуществляется срочная доставка из Европы — товар доставляется до склада заказчика в течение 1 – 2 недель.
- Для грузов, где требуются специальные условия транспортировки, мы делаем доставку в условиях «холодовой цепи», на условиях от «двери до двери», с предоставлением распечатки температурной кривой.
- Помимо поставок оборудования, сырья и расходных материалов, мы также предлагаем консультирование и обучение: консультации и помощь в разработке методов.
- Проведение обучающих семинаров по поставляемой продукции.
- Обучение специалистов от наших покупателей на производствах наших партнеров.

Компания ФИЗЛАБПРИБОР, как официальный дистрибьютор компаний производителей, поставляет стандарты образцов био и фармацевтических субстанций для аналитических задач и регистрации лекарственных средств.

Основные группы продуктов

- **аналитические стандарты**
- **стандартные образцы фармсубстанций и примесей**
- **наборы ELISA**
- **смеси стандартов для анализа пестицидов**
- **смеси стандартов для анализа микотоксинов**
- **антитела**
- **синтез под заказ**

edqm
European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare | Direction européenne de la qualité du médicament & soins de santé

В 1963-1964 годах Комитет по здравоохранению Совета Европы принял проект Конвенции о создании правовых, административных и технических органов Европейской фармакопеи. В 1967 году была открыта первая лаборатория для разработки первых методик по общим методам химического, физического и физико-химического анализа. Директивы Совета ЕЭС от 1975-1981 годов предусматривают обязательное соблюдение требований Монографий Европейской фармакопеи при продаже лекарственных средств для использования людьми и ветеринарного применения. Сегодня Европейская фармакопея является крупнейшей и самой авторитетной организацией в Европе производящей стандарты для фарм.промышленности.

usp

The United States Pharmacopeial Convention – Фармацевтическая конвенция США. Одна из крупнейших компаний, производящих стандартные образцы лекарственных средств прописанных в фармакопеи США.

LGC

LGC Standards - подразделение группы LGC Group, международный лидер в области лабораторных услуг, стандартов измерений, справочных материалов, геномики и межлабораторных квалификационных испытаний, авторизованный Национальным институтом химических и биоаналитических измерений Великобритании. Продуктовый портфель включает более 100 000 наименований и более 40 схем квалификационного тестирования применяемых в самых разных сферах.

Toronto Research Chemicals
products for innovative research

Основанная в 1982, году компания Toronto Research Chemicals, TRC (Канада) сфокусировалась на производстве и поставке для исследовательских целей специализированных сложных биомолекул, коммерчески не доступных на рынке.
Общий каталог производимой продукции TRC составляет 200 000 наименований. Большинство позиций постоянно в наличии на складе.

117587, г. Москва, Варшавское шоссе, дом 125 Ж, корп. 5, ИНН 7726611884, e-mail: info@fizlabpribor.ru

тел/факс (495) 9-888-725
тел. (495) 740-54-06

ФЛП

BRUKER



Прикладные задачи
- Безопасность пищевых продуктов
- Анализ окружающей среды
- Судебно-медицинская экспертиза
- Контроль продукции
- Анализ пестицидов
- Допинг контроль
- Анализ полиароматических углеводородов
- Анализ нефтепродуктов
- Анализ полимеров

Биохимические исследования
- Протеомика
- Метаболомика
- Липидомика
- Клинические исследования

Фармацевтика и химия
- Контроль качества в биофармацевтике
- Подтверждение структуры соединений
- Решение для многопользовательской среды - Compass OpenAccess
- Идентификация метаболитов и лекарственных средств
- Распределение веществ в тканях
- Контроль качества продукции и технологических процессов
- Пищевые продукты/Экология/Криминалистика

Innovation with Integrity

GC/LC/MS-Systems

timsTOF fleX

MALDI Guided SpatialOMx

BRUKER



Больше никаких компромиссов

Новейшее поколение масс-спектрометров высокого разрешения с разделением по ионной подвижности timsTOF fleX объединяет в себе многофункциональный, быстрый и высокочувствительный ВЭЖХ-МС/МС прибор timsTOF Pro и двойной источник ионизации ESI-MALDI, специально разработанный для пространственной визуализации образцов.

Такое сочетание обеспечивает уникальный набор возможностей для омиксных исследований:

- непревзойденная чувствительность и рекордные результаты при реализации bottom-up подходов в протеомных исследованиях благодаря режимам работы PASEF и DIA-PASEF;
- возможность определения пространственной локализации биомаркеров с высокочувствительной ВЭЖХ-МС/МС идентификацией с использованием технологии PASEF на одном приборе;
- максимальная универсальность за счет двойного источника ионизации с программным переключением между ионизацией электрораспылением и МАЛДИ.

Для дополнительной информации посетите www.bruker.com/timstofflex

TIMS-MALDI MS

Innovation with Integrity

For research use only. Not for use in clinical diagnostic procedures

Supelco®
Analytical Products

КОЛОНКИ ДЛЯ ВЭЖХ

на все случаи жизни

Колонки Purospher®

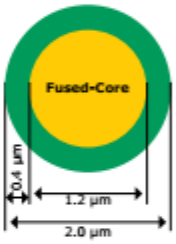


ВЭЖХ колонки Purospher® на основе **высокочистого силикагеля**, не содержащего металлов, обеспечивающие разделение с великолепной симметрией пиков. Идеальный выбор для современной обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Тщательный контроль качества всех характеристик силикагеля и его химического состава гарантирует **воспроизводимость** Вашего метода.

MerckMillipore.com/purospher

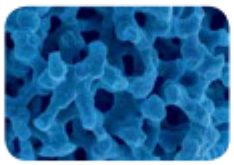
Колонки Ascentis® Express



Разработаны для достижения **высокой скорости и разрешения** как на УВЭЖХ, так и на ВЭЖХ инструментах. Колонки Ascentis® Express на основе технологии **Fused-Core®** имеют ряд преимуществ по сравнению с колонками, с сорбентом с размером частиц меньше 2, 3 и 5 µm.

SigmaAldrich.com/ascentis

Колонки Chromolith®



ВЭЖХ колонки Chromolith® - лучший выбор, если Вы хотите ускорить хроматографическое разделение.

Благодаря революционной монолитной технологии колонки Chromolith® обеспечивают отличное разделение за время на порядок меньше, чем требуется стандартной колонке, заполненной сферическими частицами.

SigmaAldrich.com/chromolith

Колонки SeQuant® ZIC®-HILIC



ВЭЖХ колонки SeQuant® ZIC®-HILIC обладают, документально подтвержденной, превосходной селективностью для разделения **полярных и гидрофильных соединений** методами ВЭЖХ и ЖХ-МС.

Широкий ассортимент SeQuant® ZIC®-HILIC колонок включает как классические и капиллярные аналитические колонки, так и полупрепаративные.

MerckMillipore.com/zichilic

Более подробную информацию о наших ВЭЖХ колонках и приложениях Вы можете найти на нашем сайте: **SigmaAldrich.com/HPLC**

В США и Канаде life science подразделение Merck работает под наименованием MilliporeSigma.

© 2017 Merck KGaA, Дармштадт, Германия или дочерних компаний. Все права защищены. Merck и вибрант M являются торговыми знаками Merck KGaA, Дармштадт, Германия или дочерних компаний. Все прочие торговые знаки являются собственностью их законных правообладателей. Более подробную информацию о торговых знаках Вы можете найти на общедоступных ресурсах.

Ver. 1.1 2017-08678 04/2019

MERCK

Milli-Q®
Lab Water Solutions

MERCK



PURE & ULTRAPURE WATER

For All of Your Lab Testing Applications

Industry-Leading ASTM Type I Water Systems

Lowest contamination levels available for critical applications such as:

- Chromatography techniques (HPLC, UHPLC, IC, LC, LC-MS)
- Trace metals analysis by ICP-MS or AA
- Molecular biology techniques and other life science assays

Pure Water via Reverse Osmosis and Elix® Electrodeionization Technologies

Consistently pure ASTM Type II and Type III water ideal for:

- UV-Vis, titration and dissolution tests
- Microbiological media preparation
- Feeding environmental and stability chambers, weathering tests, lab washers, and autoclaves

Customizable Solutions for Your Lab

Select dispensing options, accessories, throughput, purification technologies and services to fit your specific needs:

- Comprehensive Validation and Regulatory Support: IQ/OQ and meter verifications are available for most systems
- Multiple dispensers and specialized, contaminant-specific purification devices available
- Benchtop and centralized purification options to best fit your facility requirements

Merck Life Science
115054, Moscow, Valovaya street, 35
Tel: +7(495) 937-33-04
E-mail: Aleksandr Kazakov
aleksandr.kazakov@merckgroup.com
Stanislav Babayev
stanislav.babayev@merckgroup.com

The life science business of Merck KGaA, Darmstadt, Germany operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.
© 2019 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. MilliporeSigma, the vibrant M, Elix and Milli-Q are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources.
Lit. No. MS_FL3963EN Ver. 1.0 2019-23699 08/2019

Sigma-Aldrich
Lab Materials & Supplies

Время движется вперёд,
наш уровень сервиса - тоже!

В 2015 году компания Sigma-Aldrich стала частью Life Science подразделения компании Merck.

Life Science подразделение компании Merck объединило в себе продукты и услуги мирового класса, инновационные возможности и исключительный талант компаний Merck Millipore и Sigma-Aldrich, став одним из мировых лидеров направления Life Science.

Мы поддерживаем отечественную науку и предоставляем скидку до 30% держателям грантов, выделяемых на проведение научных исследований

При заказе просим вас ссылаться на код или наименование проекта

Пришлите запрос на ruorder@merckgroup.com, в теме письма укажите "Грант" и получите скидку до 30%

MERCK

Инлайн пробоподготовка



Ключ к полностью автоматизированной ионной хроматографии.
Образцы отбираются в систему автоподатчиком, обрабатываются с помощью одной или нескольких систем пробоподготовки Metrohm, а потом вводятся в ионный хроматограф.

+7 495 967 99 31
sales@metrohm.ru
www.metrohm.ru

Metrohm
RUS

Инлайн Пробоподготовка Metrohm – залог точных и воспроизводимых результатов

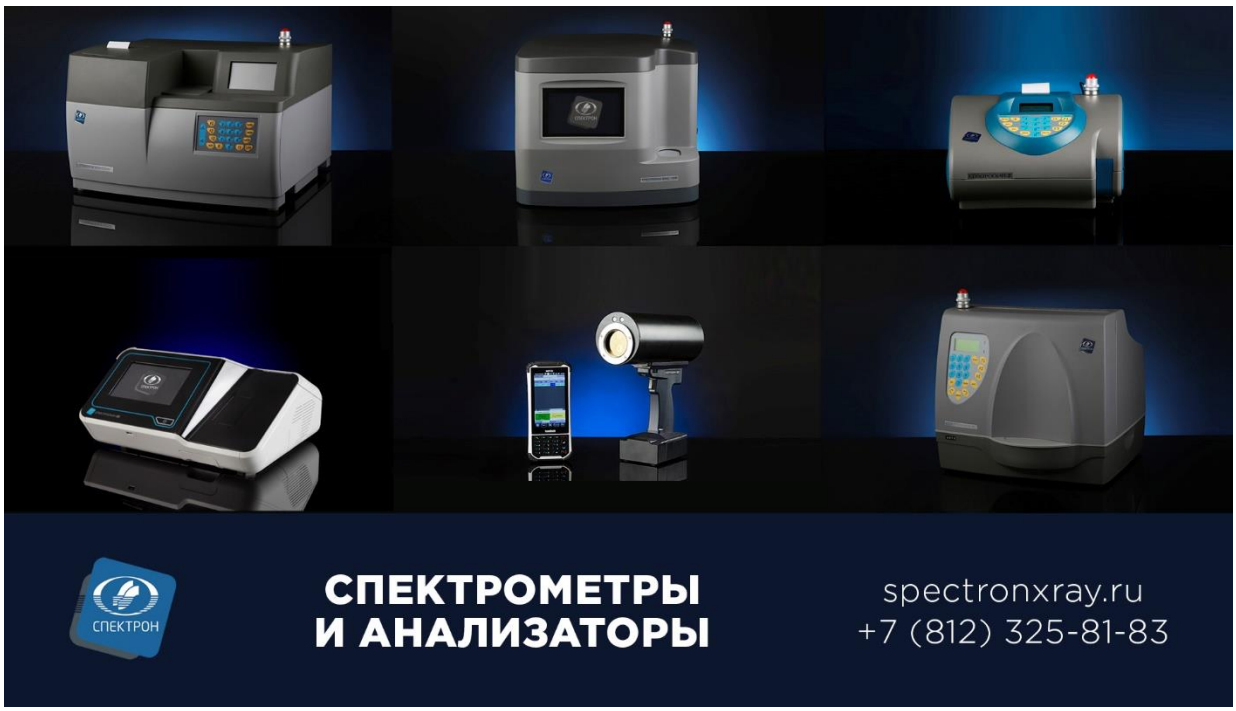
Раньше все этапы подготовки проб проводились вручную. Теперь это в прошлом. Уникальные запатентованные технологии Инлайн Пробоподготовки Metrohm позволяют полностью автоматизировать процесс пробоподготовки и делают каждый шаг прослеживаемым.

- Ультрафильтрация
- Диализ
- Разбавление
- Технология частичного заполнения петли
- Технология ввода для микроколичеств
- Экстракция
- Удаление матрицы
- Калибровка
- Предварительное концентрирование
- Нейтрализация
- Удаление катионов
- Пробоподготовка для аэрозолей
- Пробоподготовка твердых образцов
- Пирогидролиз



+7 495 967 99 31
sales@metrohm.ru
www.metrohm.ru

Metrohm RUS



О КОМПАНИИ

Научно-производственное объединение «СПЕКТРОН» - ведущий отечественный производитель спектрометров и анализаторов, применяемых для элементного анализа различных веществ.

Спектрометры и анализаторы, имеют самые разнообразные области применения – анализ нефти и нефтепродуктов, экологический мониторинг - анализ воды, почвы, отходов, анализ геологических образцов, сталей и сплавов и многое другое, в том числе оснащение исследовательских и учебных лабораторий университетов и научных центров.

Спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» предназначены для определения содержаний химических элементов в диапазоне от натрия (Na) до урана (U). Отличительной особенностью волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров «СПЕКТРОСКАН МАКС» является применение фокусирующей рентгенооптической схемы. Благодаря этому обеспечивается высокая чувствительность спектрометров при сохранении габаритов настольного прибора.

Анализаторы «СПЕКТРОСКАН» делятся на четыре типа по способу регистрации сигнала от пробы: рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные анализаторы серы и хлора, рентгенофлуоресцентные энергодисперсионные анализаторы серы, ультрафиолетовые флуоресцентные и хемилюминесцентные анализаторы серы и азота, а также рентгено-абсорбционные промышленные анализаторы серы в потоке нефти.

Идеология работы НПО «СПЕКТРОН» заключается в комплексном подходе к решению аналитической задачи наших заказчиков. Оборудование поставляется настроенным под конкретные задачи клиента, и снабжено всем необходимым для начала работы, в том числе методическим и программным обеспечением, дополнительным оборудованием для подготовки проб, необходимыми расходными материалами.

ХРОМАТОГРАФИЯ – ОБЛАСТЬ НАШЕЙ КОМПЕТЕНЦИИ

инновации, технологии, оборудование и расходные материалы



РАЗРАБАТЫВАЕМ

- технологии очистки субстанций
- методы выделения и очистки примесей
- сорбенты для всех видов жидкостной хроматографии
- методы контроля безопасности и подлинности продуктов питания и кормов

ПРОИЗВОДИМ

- сорбенты для хроматографии
- концентрирующие патроны «Диапак»
- аналитические ВЭЖХ-колонки «Диасфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия AXIOMA диаметром 100 и 200 мм для очистки субстанций методом ВЭЖХ
- стеклянные колонки аксиального сжатия диаметром от 24 до 450 мм, объемом до 50 л
- автоматизированные хроматографические комплексы низкого давления AXIOMA для очистки субстанций с потоками элюента до 1 литра в минуту

К нам обращаются фармацевтические компании и другие организации для очистки субстанций, когда это сложно и невыгодно делать на собственном производстве, а также для разработки технологий очистки «под ключ». Мы изучаем и сравниваем существующие методы очистки, опираясь на 30-летний опыт работы, добиваемся целевых показателей, масштабируем результаты, подбираем оборудование, расходники, обучаем персонал заказчика. Чистим как маленькие объемы субстанций, так и количества в промышленных масштабах. Внедрим технологию на вашем производстве.

Увеличим производительность, используя колонки большего диаметра, и снизим риск ошибок, уменьшая количество циклов очистки.

Не занимаемся очисткой веществ в нормально-фазовом режиме с применением органических растворителей.



Biotage ChromaCon KNAUER Kromasil

ПРЕДСТАВЛЯЕМ ПРОДУКЦИЮ:

- ***Biotage AB (Швеция)*** – пробоподготовка, органический и пептидный синтез
- ***Chromacon (Швейцария)*** – препаративные системы для непрерывной хроматографии
- ***Knauer GmbH (Германия)*** – препаративная и аналитическая хроматография
- ***Nouryon (Швеция)*** – сорбенты и колонки для хроматографии

Получите пептиды на синтезаторах или низкомолекулярные органические соединения с помощью микроволновых реакторов Initiator+. Для очистки от примесей используйте флеш-хроматографы для быстрого результата, даже при больших объемах. А высокоскоростные выпариватели позволят вам получить готовое вещество из раствора за считанные минуты. Быстрота получения результатов, удобство работы и надежность оборудования – девиз компании Biotage.

А автоматизированное оборудование для подготовки проб позволит сделать рутинную работу легкой и займет совсем немного времени.

Компания Chromacon с препаративной хроматографической системой Contichrom не имеет аналогов в мире. Она позволяет в непрерывном режиме MCSGP нарабатывать высокоочищенные субстанции, а в режиме N-Rich – примеси с производительностью и качеством, не достижимыми традиционными методами.

Препаративные хроматографические системы AZURA позволяют на одном приборе и разрабатывать, и масштабировать метод очистки за счет широкого диапазона скоростей потока и разнообразия используемых модулей в блоках Assistant.

Используйте хроматографические сорбенты и ВЭЖХ-колонки Kromasil для технологий очистки и контроля фармацевтических препаратов, если важна максимальная воспроизводимость качества от партии к партии.

bcmst.ru

ЭКРОС
группа компаний

Компактный модульный рентгенофлуоресцентный спектрометр



ЭКРОС XRF-9710 PEARL

Компактный РФА спектрометр предназначен для элементного анализа на производстве, установки на конвейер, изучения основ РФА анализа и выполнения научно-исследовательских задач в вузах.

Модульная конструкция

Конструкционные особенности прибора позволяют заменить устройства пробоподатчика на защитный кожух с возможностью измерений объектов нестандартных размеров, а также установку на конвейер или поточную линию.

Геометрия инверсионного зонда

Рентгенооптическая схема анализатора сконструирована так, что позволяет значительно снизить влияние расстояния от исследуемого объекта до детектора, а также нивелировать неровности образца, не искажая результаты измерений.

Положение пробы

Компактность и эргономика спектрометра позволяют устанавливать пробу как над измерительной системой, так и под ней.

Безопасность

Конструктивные особенности и защитные блокировки обеспечивают повышенную безопасность при проведении измерений и смене образцов.

Компактность

Размеры и вес прибора позволяют переносить спектрометр к месту измерений.

Обучающая программа

Учебно-методические и практические задания с готовым набором образцов помогают освоить метод рентгенофлуоресцентного анализа на практике.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- Входной контроль сырья
- Качество готовой продукции
- Контроль технологических процессов с установкой на конвейер
- Лабораторно-практические занятия
- Исследовательские работы в учебных заведениях и вузах

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Источник рентгеновского излучения	Маломощная рентгеновская трубка Ua до 50 кВ; Ia до 200 мкА; P до 12 Вт
Материал анода рентгеновской трубки	Rh (по согласованию Mo, Ag, W, Cu, Cr)
Детектор	Кремниевый дрейфовый с электроохлаждением (или Si-Pin по согласованию)
Спектральный диапазон	1 — 35 кэВ
Энергетическое разрешение на линии Fe^{55}	< 130 эВ при использовании SDD детектора < 180 эВ при использовании Si-Pin детектора
Габариты, Ш х Г х В	220 х 220 х 230 мм
Масса	не более 10 кг

ООО «ЭКРОСХИМ» 199178, Санкт-Петербург, 17-я линия В.О., БЦ «Сенатор», д. 22, корп. И, оф. 406
(812) 322-96-00, 449-31-22, 449-31-23, (495) 363-00-61 info@ecohim.ru, www.ecohim.ru

Компания "АВРОРА" основана в 1993 году и на протяжении многих лет является надежным партнером и поставщиком известных производителей оборудования таких как: Anton Paar, BROOKFIELD ENGINEERING, INC., Gecil Process, Normalab France, X-Ray Optical Systems (“XOS”) и другие.

С 1 августа 2020 года компания «АВРОРА» является официальным дистрибьютором **Thermo Fisher Scientific**, ведущего мирового производителя лабораторного и аналитического оборудования, и расходных материалов для диагностики и научных исследований в различных отраслях промышленности и науки с оборотом более 17 млрд. долларов и персоналом более 50 000 человек по всему миру.

Компания **Thermo Fisher Scientific** тщательно подходит к выбору партнеров для продвижения и организации продаж во всем мире, и для нас большая честь и ответственность быть выбранным и предлагать оборудование высочайшего уровня нашим клиентам.

Компания «АВРОРА» является официальным дистрибьютором по направлению **Thermo Scientific**, которое специализируется на производстве аналитического и лабораторного оборудования, программного обеспечения и расходных материалов для аналитической химии в области газовой, ионной и жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии, элементного анализа. В сферу ответственности так же входит поддержка клиентов, уже имеющих в составе лабораторий жидкостные хроматографы **Ultimate 3000/ Vanquish**, газовые хроматографы **TRACE 1300** Thermo Scientific и ионные хроматографы **Dionex**. Масс-спектрометры с моноквадруполем моделей Thermo Scientific MSQ сняты с производства, но поддерживаются компанией "АВРОРА". В настоящий момент линейка масс-спектрометров представлена серией **ISQ**. Мы поставляем весь спектр расходных материалов и запасных частей.

Новое оборудование запускается специалистами нашей сервисной службы и обеспечивается полноценной гарантийной поддержкой. Мы предоставляем качественное техническое обслуживание поставленного нами оборудования, ремонт и методическую поддержку.

Thermo Fisher Scientific, ведущий мировой производитель лабораторного и аналитического оборудования, и расходных материалов для диагностики и научных исследований в различных отраслях промышленности и науки с оборотом более 30 млрд. долларов и персоналом более 80 000 человек по всему миру.

Компания «АВРОРА» является официальным дистрибьютором по направлению **Thermo Scientific**, которое специализируется на производстве аналитического и лабораторного оборудования, программного обеспечения и расходных материалов для аналитической химии в области газовой, ионной и жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Инструменты, оборудование, программное обеспечение, услуги и расходные материалы **Thermo Scientific** позволяют ученым решать сложные аналитические задачи в фармацевтических, биотехнологических, академических, государственных, экологических и промышленных исследованиях, а также в клинических лабораториях.

Жидкостные хроматографы ВЭЖХ и УВЭЖХ

Системы ВЭЖХ и УВЭЖХ **UltiMate 3000** и **Vanquish** производства Thermo Scientific - это самые современные приборы для жидкостной хроматографии. Благодаря настраиваемым конфигурациям эти системы можно оптимизировать для выполнения любых работ от разработки методов до рутинного анализа.

Основные блоки жидкостных хроматографов ВЭЖХ/УВЭЖХ UltiMate 3000 и Vanquish:

- Широкая линейка блоков подготовки растворителей (высокоэффективных насосов) от изократических до четырехградиентных позволяют работать как в режиме обычной ВЭЖХ, так и в режиме УВЭЖХ с рабочим давлением до 1500 бар.

- Автосамплеры Thermo Scientific характеризуются с одной стороны, высокой воспроизводимостью ввода, а с другой стороны крайне низким перекрестным загрязнением.



- Высокостабильные термостаты колонок позволяют проводить анализы при температурах до 120^{0}C с предварительным подогревом подвижной фазы.

- Жидкостные хроматографы Vahquish и UltiMate 3000 комплектуются большинством ныне применяющихся детекторных систем для ВЭЖХ, таких как спектрофотометрические детекторы (многоволновыми и диодно-матричными), рефрактометрическими, флуориметрическими, уникальным детектором заряженного аэрозоля CAD, а так же широкой линейкой масс-спектрометрических детекторов.

- Программное обеспечение Thermo Scientific Chromeleon CDS обеспечивает эффективную и надежную обработку современных хроматографических данных и управляет всем аналитическим процессом. От рутинного тестирования качества до постоянно меняющихся методов исследования и всего, что между ними, программное обеспечение Chromeleon CDS оптимизирует весь рабочий процесс, обеспечивая наилучшие результаты



Сегодня приборы жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) от Thermo Scientific представляет собой хорошо оформленный инструментальный метод, который широко применяют в самых различных областях науки и техники.

(картинки – наши любимые хроматографы)

Ионные хроматографы

Системы ИХ **Dionex** широко известны на российском рынке и пользуются заслуженной популярностью. Анализ воды - основное применение ионной хроматографии. Модельный ряд ионных хроматографов удовлетворяет любые потребности в анализе: от простейших рутинных с помощью одноканального ИХ **Dionex Easion** до специфических исследовательских задач с использованием новейшего двухканального ИХ **Dionex ICS-6000**.

У тебя был коллаж из линейки ИХ – от маленького к большому. Давай его.

Газовые хроматографы

Решения для газовой хроматографии от Thermo Scientific разработаны с учетом индивидуальных требований и подходят для любого лабораторного рабочего процесса. Быстросъемные модули инжектора и детекторов Thermo Scientific Instant Connect делают процесс работы и обслуживания не только простым, но и приятным. Мы предлагаем широкий ассортимент решений для газовой хроматографии, которые позволяют вам вводить новшества и соответствовать отраслевым регулятивным требованиям.



Наши надежные хроматографы модели **TRACE 1300** созданы для рутинной работы. Модель **TRACE 1310** отличается наличием экрана, что расширяет возможности ее использования и для научных целей. Обе модели разработаны с учетом повышенной надежности и удобства обслуживания, с использованием инновационных разработок.

Масс-спектрометры



Системы масс-спектрометрии высокого разрешения Thermo Scientific давно стали эталонными приборами для химиков-аналитиков. Квадрупольные масс-спектрометры **Thermo Scientific ISQ** обеспечивают простые, высокопроизводительные рабочие процессы для количественного определения белков, метаболитов лекарств, пестицидов и многих других анализов.



Системы масс-спектрометрии газовой хроматографии Thermo Scientific **ISQ™ 7000** предоставляют собой комплексные решения для самых сложных задач. В сочетании с программным обеспечением Chromeleon CDS, передовые инструменты ГХ-МС позволяют проводить любые исследования, получая при этом гарантированно надежные результаты. Система ГХ-МС Thermo Scientific ISQ 7000 идеально подходит для лабораторий с высоким пробопотоком, которые хотят добиться надежной, бесперебойной работы.

Системы ВЭЖХ-МС Thermo Scientific **ISQ™ EM/EC** следующего поколения обеспечивают легкость эксплуатации, обеспечивая, при этом, высокую производительность. Унифицированная архитектура прибора обеспечивает одинаковые характеристики производительности для разных систем, облегчает **трансфер** методов и ускоряет обучение новых пользователей.

Пробоподготовка





Стадия пробоподготовки занимает примерно 62% общего времени анализа и привносит, по некоторым данным, от 60 до 70% систематической ошибки, поэтому для пробоподготовки предпочтительны решения, которые позволяют обойтись минимальным числом операций, выполняемых человеком.

Решения для автоматизированной подготовки проб Thermo Scientific позволяют свести к минимуму



субъективные ошибки. Линейка включает системы экстракции растворителем ASE, твердофазной экстракции с картриджами Sola и стандартным картриджами ТФЭ HyperSep, QuEChERS для анализа пестицидов и выпаривания.

Испаритель Thermo Scientific **Rocket Evaporator** для автоматического концентрирования или сушки нескольких образцов большого объема за один цикл. Система значительно повышает производительность благодаря отличной воспроизводимости и скорости восстановления. При подготовки проб для ГХ на блоке нагрева и перемешивания Thermo Scientific Reacti-Therm, предлагаем коллектор испарителя Thermo Scientific Reacti-Vap.

Дериватизация с помощью модуля нагрева и перемешивания Thermo Scientific **Reacti-Therm**. Этот модуль оснащен сухими блочными нагревателями, которые обеспечивают равномерный и стабильный нагрев в диапазоне 10–200 ° C. Нагреватель / мешалка Reacti-Therm доступен в четырех моделях - одноблочный и трехблочный с возможностью нагрева и/или перемешивания. Эта универсальная система совместима с рядом сменных аксессуаров для работы с небольшими образцами для различных областей применения.





ГАЛАХИМ
www.galachem.su
mailbox@galachem.su

Все для вашей лаборатории!



Аналитические приборы

- ВЭЖХ и УВЭЖХ Hitachi Chromaster
- Хромато-масс-спектрометры
- Препаративные хроматографы PuriFlash
- Спектрофотометры и спектрофлуориметры



Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры

Лабораторное оборудование и расходные материалы





- Проточные реакторы, мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители
- Лабораторное стекло и пластик

Реактивы и стандартные образцы

- Реактивы производства Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, ChemPure, Fluorochem, J&K
- Аналитические стандарты Supelco, Dr. Ehrenstorfer
- Фармакопейные стандарты USP, LGC Standarts

www.galachem.su

Эксклюзивное предложение

Препаративный хроматограф *puriFlash* XS 520 Plus оптимизирован для вашей обычной флэш-очистки

Насос – максимальное давление до 20 бар, скорость потока до 300 мл/мин

Большое разнообразие сорбентов в готовых флэш-картриджах (от 4 до 800 гр).

Детектор UV-VIS спектрофотометрический диодно-матричный, выбор режимов детектирования

Система ввода проб – прямой ввод в колонку или через сорбцию на специальной предколонке



Всего за 1 999 000 руб со склада в Москве!

Гарантия 1 год! Доставка не включена в указанную стоимость.
Пуско-наладочные работы - бесплатно. Не является публичной офертой.

www.galachem.ru

Galachem.su

Milli-Q®

MERCK

Lab Water Solutions

СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ Milli-Q®

Основные преимущества:

- высокое качество
- удобство пользования
- надёжность
- прогнозируемая замена расходных материалов
- высокий КПД обратного осмоса
- сертификаты калибровки на все датчики и мониторы
- доступность
- со склада в Москве



Системы получения сверхчистой воды (тип I)
Milli-Q® IQ 7000
Milli-Q® Reference
Super-Q®
Simplicity®

Системы получения сверхчистой воды (тип II)
RiOs-Di
Elix® Advantage, Elix® Essential
Milli-Q® HX 7000, Milli-Q HX 7000 SD
(высокопроизводительные системы до 9000 л/день)

Системы получения сверхчистой воды (тип III)
RiOs™ Essential
Milli-Q® HR 7000

Комбинированные системы очистки воды
Milli-Q® Direct 8/16
Milli-Q® IQ 7003/5/10/15

ГАЛАХИМ
Все для Вашей Лаборатории
Надежность. Сервис. Качество.
+7 (495) 151-01-50
mailbox@galachem.su
www.galachem.ru

ЭНЕРГОЛАБ



ВАШ ПОСТАВЩИК
ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКОГО
ОБОРУДОВАНИЯ

ВЫБИРАЯ НАС – ВЫ ВЫБИРАЕТЕ ЛУЧШЕЕ!

Agilent Авторизованный дистрибьютор
WASSON-ECE INSTRUMENTATION
SCP SCIENCE
MARKES international
DISTEK CREATING A STIR
Metrohm
CDS Analytical
SARTORIUS
СмартХром
HITEC LUXEMBOURG
Microtrac
TANAKA
CONOSTAN Oil Analysis Standards
Rigaku Leading With Innovation
ЛаМО
LabTech
Anton Paar
Miele PROFESSIONAL

WWW.ENERGOLAB-AE.COM

sales@energolab.com
+7 (495) 926-02-14
+7 (495) 926-02-15

ЭНЕРГОЛАБ

WWW.ENERGOLAB-AE.COM

ООО «Энерголаб» - ведущее российское предприятие, которое специализируется на поставках, сервисном обслуживании высокотехнологичного лабораторно-аналитического оборудования ведущих мировых производителей, а также приборов российского производства.

Компания осуществляет полный комплекс услуг по решению задач аналитического контроля производства: от поставки отдельных приборов до проектирования, строительства и комплексного оснащения лабораторий по всей территории РФ.

ООО «Энерголаб» является официальным дистрибьютором компании Agilent и ведущих мировых производителей лабораторно-аналитического оборудования, а также решений на базе этого оборудования: Wasson, SCP Science, Markes, Distek, Metrohm, CDS, Sartorius, Смартхром, Hitec, Microtrac, Tanaka, Conostan, Rigaku, Ламо, Lab Tech, Anton Paar, Miele и др.

Комплексный подход к работе, гибкая ценовая политика, своевременность поставок, оперативное гарантийное обслуживание и сервисное сопровождение — все это позволяет ООО «Энерголаб» быть лучшими в своей сфере.

В структуре ООО «Энерголаб» действует собственный сервисный центр, высококвалифицированный персонал которого способен оказать широкий спектр услуг в рамках пусконаладочных работ и технического обслуживания лабораторного и аналитического оборудования. Специализированное оснащение, прямые поставки необходимых запчастей и расходных материалов дают возможность проводить ремонтные работы в короткие сроки.

В компании существует собственный научно-образовательный центр для специалистов аналитических лабораторий различных уровней и направлений.

В процессе обучения научно-образовательный центр стремится помочь персоналу заказчика повысить уровень квалификации путем внедрения общего видения решения производственных задач в сфере химического анализа.

Образовательные программы курсов направлены на получение теоретических и практических навыков специалистами. Диверсифицированный пакет образовательных программ предусматривает возможность их сочетания для достижения стабильных результатов. Наши специалисты всегда готовы обсудить варианты и опции тренингов с вашей организацией, отделом кадров и техническим руководителем заказчика.



Подписано в печать 10.08.21. Формат 60x90 1/8 Усл. Печ. Л. 21,25.
Тираж 25 экз. Заказ №22. Типография ООО «ТД Алоста»
350000, г. Краснодар, ул. Рашпилевская, 22, офис 1,
тел. (861) 267-34-54