

Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Научный совет РАН по аналитической химии
Межведомственный научный совет по радиохимии РАН и Росатома РФ
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
Кубанский государственный университет

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

**МАТЕРИАЛЫ
VII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА**

с международным участием

21 – 27 сентября 2025 г.
г. Краснодар



**Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Научный совет РАН по аналитической химии
Межведомственный научный совет по радиохимии РАН и Росатома РФ
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
Кубанский государственный университет**

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

***МАТЕРИАЛЫ
VII ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА***

с международным участием

**21 – 27 сентября 2025 г.
г. Краснодар**

**VII Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием
Краснодар, 21–27 сентября 2025 г.**

Программный комитет

Золотов Ю.А., академик РАН
Калмыков С.Н., академик РАН
Мясоедов Б.Ф., академик РАН
Дмитриенко С.Г., д.х.н.
Москвин Л.Н., д.х.н.
Цизин Г.И., д.х.н.

Организационный комитет

Колотов В.П., чл.-корр. РАН – сопредседатель
Тананаев И.Г., академик РАН – сопредседатель
Винокуров С.Е., д.х.н. – зам. председателя
Темердашев З.А., д.х.н. – зам. председателя
Киселева Н.В., к.х.н. – ученый секретарь
Апери В.В., д.х.н.
Булатов А.В., д.х.н.
Буряк А.К., чл.-корр. РАН
Вошкин А.А., чл.-корр. РАН
Крылов В.А., д.х.н.
Лосев В.Н., д.х.н.
Марютина Т.А., д.х.н.
Родинков О.В., д.х.н.
Сапрыкин А.И., д.т.н.
Степанов С.И., д.х.н.
Суханов П.Т., д.х.н.
Темердашев А.З., д.х.н.
Федотов П.С., д.х.н.
Хамизов Р.Х., чл.-корр. РАН
Шкинев В.М., д.х.н.
Шпигун О.А., чл.-корр. РАН

Симпозиум проводится при финансовой поддержке:

**Российская академия наук; ГК «Люмэкс»; ГК «Лабконцепт»;
ООО «Гринвэн»; ООО «Группа Ай–Эм–Си»; ООО «Диаэм»;
ООО «НПО “Спектрон”»; ИП Севко; «Элемент»; ООО «Химмед»;
ООО «ФизЛабПрибор»**

I ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	11
Апери В.В., Дмитриенко С.Г., Толмачева В.В., Гончаров Н.О., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И.	11
Бехтерев В.Н.	12
Винокуров С.Е., Калмыков С.Н., Колотов В.П., Тананаев И.Г., Хамизов Р.Х.	13
Дмитриенко С.Г., Апери В.В., Толмачева В.В., Матяш М.В., Фурлетов А.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.	15
Колотов В.П.	16
Крылов В.А.	17
Крылова Т.А.	18
Марютина Т.А., Шкинев В.М.	19
Родинков О.В.	20
Федотов П.С.	21
Хамизов Р.Х., Груздева А.Н.	22
Шишов А.Ю., Булатов А.В.	23
II СОРБЦИЯ.....	24
Батуева Т.Д., Горбунова М.Н., Кариов И.Р.	24
Булатова Е.В., Мухутдинов Д.Р., Дюбо П.В., Петрова Ю.Ю.	25
Выборный А.Ю., Степанищенко Е.С., Зяблов А.Н.	26
Гадельшина К.И., Завалюева А.С., Карпов С.И.	27
Гоголишвили В.О., Батуева Т.Д., Заболотных С.А.	28
Гоголишвили В.О., Гусев В.Ю.	29
Гуськов В.Ю., Утеова Ж.Д., Белоногов Э.В.	30
Гутенев К.С., Цизин Г.И.	31
Джигола Л.А., Дудник А.С., Кунашова О.Д., Шершнева А.И.	32
Дмитриева Ю.Н., Балахнина М.Н., Аснин Л.Д., Литвинов В.В., Кудинов А.В.	33
Долбня И.В., Антонова А.А., Пьянкова Л.А.	34
Долгих И.Ю., Ихсанова В.В., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Землякова Е.О.	35
Дрозд Д.Д., Цюпка Д.В., Худина Е.А., Горячева И.Ю.	36
Елькин Е.С., Волгина Т.Н., Серебряков К.В., Гавриленко М.А.	37
Заболотных С.А., Нужина Е.К., Горохов В.Ю., Чеканова Л.Г.	38
Завалюева А.С., Карпов С.И., Селеменов В.Ф.	39
Захарченко Е.А., Хлуднева А.О., Казин В.И., Догадкин Д.Н., Тюрин Д.А., Громяк И.Н., Колотов В.П.	40
Зиангирова Э.Р., Колобова Е.А., Соловьева Е.В., Карцова Л.А.	41
Зыкова А.И., Бородин Е.В., Лосев В.Н.	42
Зыкова А.И., Лосев В.Н.	43
Зяблов А.Н., Выборный А.Ю.	44
Казин В.И., Захарченко Е.А., Хлуднева А.О., Тюрин Д.А., Колотов В.П.	45
Калинин Б.Д., Каминский Е.Ю.	46
Карпов С.И., Завалюева А.С., Селеменов В.Ф.	47
Кириллов А.С., Дубров Е.Н., Горшков Н.И., Красиков В.Д.	48
Кузнецова К.Я., Гонюкова А.Д., Торрес Д.Ф., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К.	49
Кулемин В.В., Кулюхин С.А.	50
Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Арзуманова К.Г., Мартынов К.В., Гордеев А.В., Бомчук А.Ю., Жаркова В.О.	51
Кураева А.Е., Карпов С.И., Селеменов В.Ф.	52
Курбатова В.Д., Медведев Н.С., Фролова А.О., Сапрыкин А.И., Макотченко В.Г.	53
Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Бородин Е.В., Буйко О.В., Метелица С.И.	54

Максимов Г.С., Дубинин И.А., Хрисанфова А.О., Чернобровкина А.В. Шпигун О.А.	55
Максимова В.В., Данилова Т.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М.	56
Москвин Л.Н., Родинков О.В., Павлова В.М.	57
Печищева Н.В., Кель П.В., Коробицына А.Д., Шуняев К.Ю.	58
Пиденко П.С., Пресняков К.Ю., Ильичева П.М., Бурмистрова Н.А.	59
Платонов И.А., Брыксин А.С.	60
Пославская Е.С., Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А., Лисаков Ю.Н.	61
Пурьский И.Д., Пелин И.А., Толмачева В.В., Мелехин А.О., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.	62
Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Атаев Д.Р., Кунжуева К.Г., Сараева И.В.	63
Садомцева О.С., Шакирова В.В.	64
Суханов П.Т., Губин А.С., Кушнир А.А., Сыпко К.С.	65
Тимофеева А.А., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.	66
Турянский В.А., Разина В.А., Шибеевская Ю.Г., Бежин Н.А.	67
Ужель А.С., Горбовская А.В., Талипова И.И., Шпигун О.А.	68
Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Казин В.И., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Тюрин Д.А., Громяк И.Н., Колотов В.П.	69
Чаш-оол Н.Н., Лосев В.Н.	70
III ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ	71
Абакумов П.Г., Темердашев З.А., Абакумов А.Г.	71
Балаева Ш.А., Алекберова П.Э.-К., Рамазанов А.Ш.	72
Белоногов Э.В., Шайбакова А.А., Шарипова Ф.М.	73
Белякович Д.И., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.	74
Бессонова Е.А., Арасланова А.Т., Карцова Л.А.	75
Булатов А.В.	76
Булкатов Д.П., Бухмалец К.Д., Милехин А.О.	77
Бухмалец К.Д., Булкатов Д.П., Милехин А.О.	78
Вебер Н.Э., Груздев И.В., Скроцкая О.В.	79
Вокуев М.Ф., Родин И.А.	80
Воронов И.С., Фалёв Д.И., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.	81
Воропаев С.А., Севастьянов В.С., Душенко Н.В., Ткаченко Е.А., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н.	82
Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Костанян А.Е.	83
Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В., Подживотов А.С., Малицкая Т.Ю.	84
Гончаров Н.О., Толмачева В.В., Мелехин А.О., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.	85
Катасонова О.Н., Марютина Т.А.	86
Комарова А.С., Человечкова В.В.	87
Кузнецова Д.Е., Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А.	88
Кулинич Я.А., Попов А.Ю., Григорьев А.А., Толмачева В.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.	89
Малицкая Т.Ю., Азарян А.А., Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В., Подживотов А.С.	90
Мелехин А.О., Толмачева В.В., Баиров А.Л., Усанова Е.Д., Апяри В.В.	91
Меркулова Д.В., Дидух-Шадрина С.Л., Тимофеева А.А., Лосев В.Н.	92
Наумкина В.Н., Уфлянд И.Е., Горбунова М.О.	93
Осинова Е.С., Мелехин А.О., Булкатов Д.П., Тищенко В.В., Халявин И.А.	94
Подживотов А.С., Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Малицкая Т.Ю., Перунов Д.В., Поляков И.С., Порханов В.А.	95
Подживотов А.С., Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Малицкая Т.Ю., Перунов Д.В., Поляков И.С., Порханов В.А., Дмитриева Е.В.	96

Подолова Е.А., Сотников Д.С., Иванов С.А., Синельникова Н.Г., Ханина М.А. ..	97
Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.	98
Темердашев З.А., Блинова М.Н., Иванова Ю.А.	99
Толмачева В.В., Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Гончаров Н.О., Мелехин А.О. ...	100
Фам Тхи Гам, Зяблов А.Н., Фам Тхи Бик Нгок	101
Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Горбунова М.О.	102
Чубукина Т.К., Асеева К.А., Киселева Н.В., Темердашев З.А.	103
Шаврина И.С., Косяков Д.С., Лебедев А.Т.	104
Шаврина И.С., Косяков Д.С.	105
Юськина Е.А., Шишов А.Ю., Панчук В.В., Кирсанов Д.О.	106
IV ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ.....	107
Афзалетдинов Р.Д., Почивалов А.С., Гармонов С.Ю., Булатов А.В.	107
Бабинцева М.В., Волкова Н.Е., Занозин И.Ю., Репина А.С., Занозина И.И.	108
Барбаянов К.А., Булатов А.В., Тимофеева И.И.	109
Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Андреев О.И.	110
Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Кулямзина П.Б.	111
Губанова В.Р., Нифталиев С.И., Мокшина Н.Я.	112
Губин А.С., Сыпко К.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т.	113
Емельянов А.Е., Лебедева Л.М., Смирнова С.В.	114
Занозина И.И., Табачная Д.Г., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю.	115
Зубричева Д.В., Титова А.С., Тихова В.Д., Ткачев А.В.	116
Каратеева Е.Д., Косырева И.В., Русанова Т.Ю.	117
Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Шишов А.Ю., Карцова Л.А.	118
Койфман М.И., Матвеев П.И.	119
Кременецкая И.П., Копкова Е.К., Широкая А.А., Корытная О.П., Слуковская М.В.	120
Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.	121
Латкин Т.Б., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.	122
Мосягин П.В., Виницкий Л.А.	123
Моходоева О.Б., Максимова В.В., Шкинев В.М.	124
Опруненко А.Ю., Близнюк У.А., Ипатов В.С., Никитченко А.Д., Браун А.В., Болотник Т.А., Глориозов И.П., Козлова Е.К., Борщеговская П.Ю., Ананьева И.А., Родин И.А.	125
Османова М.М., Тихомирова Т.И., Мирзаева Х.А.	126
Павлова В.Ф., Комарова А.С.	127
Платонов И.А., Муханова И.М., Лабаев М.Ю.	128
Полтева А.В., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Науменко И.Н.	129
Почивалов А.С., Булатов А.В.	130
Родинков О.В., Давлетбаева К.Н.	131
Русанова Т.Ю.	132
Смирнова С.В., Емельянов А.Е.	133
Созин А.Ю., Аношин О.С., Котков А.П., Пушкарев Г.В., Крылов В.А.	134
Соколова Т.А., Доронин С.Ю.	135
Сыпалова Ю.А., Фалёва А.В., Фалёв Д.И., Ульяновский Н.В.	136
Халашевская Д.Д., Киселева М.Г., Новикова И.В.	137
Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю.	138
Черная Л.С., Иванова Ю.А., Киселева Н.В., Темердашев З.А.	139
V ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	140
Добрынина Ю.П., Гафиатова И.А., Тихонова А.Е., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.	140
Дорожко Е.В., Короткова Е.И., Соломоненко А.Н., Патласова С.Е.	141

Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Волкова А.А.	142
Зиятдинова Г.К.	143
Калмыкова А.Д., Зиятдинова Г.К.	144
Лексина Ю.А., Хайруллина Д.Ю., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.	145
Мартынов Л.Ю., Родин И.А., Зайцев Н.К.	146
Медянцева Э.П., Лопатко Н.Ю., Бейлинсон Р.М., Перескокова Е.В.	147
Патласова С.Е., Короткова Е.И., Дорожко Е.В., Соломоненко А.Н.	148
Порфирьева А.В., Гойда А.И., Маланина А.Н.	149
Хайруллина Д.Ю., Герасимова В.С., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.	150
Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Щеголихина А.А., Будников Г.К.	151
Шамагсумова Р.В., Капралова Ф.Т., Порфирьева А.В.	152
VI МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	153
Алюшина Т.И., Корягина Н.Л., Савельева Е.И.	153
Алюшина Т.И., Савельева Е.И.	154
Аснин Л.Д.	155
Белоносова В.А., Данилов Д.А.	156
Беляков М.В., Савельева Е.И.	157
Грязнова М. В., Аснин Л. Д., Климова Я. А.	158
Дегтерев М.Б., Николаенко Е.В.	159
Ерина А.А., Бородулин В.Б., Макаров С.В., Деревеньков И.А., Ищенко А.А.	160
Загладкина Е.В., Шачнева М.Д., Савельева Е.И.	161
Казакова В.Д., Нестеренко П.Н.	162
Качанова Д.С., Гринева В.В., Карпов С.И.	163
Климова Я.А., Грязнова М.В., Аснин Л.Д.	164
Лисиенко Д.Г., Серебренникова П.А., Домбровская М.А.	165
Нестеренко П.Н.	166
Половков Н.Ю., Старкова Ж.Е., Зименс М.Е., Борисов Р.С.	167
Савельева Е.И.	168
Сайфулин М.Ж.	169
Сыпалов С.А., Данилова Э.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т.	170
Темердашев А.З., Азарян А.А., Нестеренко П.Н., Фэн Ю.-Ц., Атапатту С.Н., Зорина М.О., Скрипниченко Д.М.	171
Тимофеева И.И., Булатов А.В.	172
Фролова А.В., Ихалайнен Ю.А., Вокуев М.Ф., Родин И.А.	173
Хрисанфова А.О., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А.	174
Шачнева М.Д., Савельева Е.И.	175
VII ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ, ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	176
Абакумов А.Г., Темердашев З.А., Брежнева Ю.В., Гипич Е.Ю.	176
Абакумов А.Г., Темердашев З.А., Гипич Е.Ю., Лукьянов А.А., Халафян А.А.	177
Байгильдиев Т.М., Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Родин И.А.	178
Богомоллов А.Ю.	179
Бойченко Е.С., Кирсанов Д.О.	180
Бочко Т.Н., Шишов А.Ю.	181
Бурмистрова Н.А., Пиденко П.С., Горло В.Д., Русанова Т.Ю.	182
Бухбиндер Г.Л.	183
Владимирова Н. И., Бочко Т.Н., Шишов А.Ю., Кирсанов Д.О.	184
Горячева О.А.	185

Губаль А.Р., Михновец П.В., Ганеев А.А., Хасин Ю.И., Фролов А.С., Явор М.И., Кравцов Д.В., Мурадымов М.З., Шабельников С.В., Иваненко Н.Б., Лисицын Л.А.	186
Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р.	187
Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Новиков И.Д., Хайбуллин Р.Р.	188
Казанина Д.А., Бабаин В.А., Кирсанов Д.О.	189
Колесниченко Д.Л., Платонов И.А., Колесниченко И.Н.	190
Малахова И.И., Кириллов А.С., Горшков Н.И., Еремин А.В., Красиков В.Д.	191
Малицкая Т.Ю., Азарян А.А., Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В., Подживотов А.С.	192
Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.	193
Месонжник Н.В., Анисимов С.С., Афонин М.Б.	194
Михновец П.В.	195
Осипов А.Л.	196
Панчук В.В., Кирсанов Д.О., Савельев М.Ю., Яковлев Д.В., Сусанов Я.М., Арбенин А.Ю.	197
Панюкова Д.И., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.	198
Салимова А.Д., Васильева А.А.	199
Ставрианиди А.Н.	200
Трунова В.А.	201
Хрисанфов М.Д., Матюшин Д.Д., Самохин А.С.	202
Цюпка Д.В., Худина Е.А., Дрозд Д.Д., Горячева О.А., Горячева И.Ю.	203

VIII МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....

Абакумов П.Г., Каунова А.А., Темердашев З.А., Вакина У.В.	204
Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н.	205
Вандышева Е.С., Бабинцева М. В., Занозина И.И.	206
Ермолин М.С.	207
Жаркова М.А., Закирова К.Р., Туров Ю.П., Гузниева М.Ю., Францина Е.В.	208
Зайцева А.Е., Зуев Б.К., Немченко Т.Н.	209
Закирова К.Р., Жаркова М.А., Францина Е.В., Туров Ю.П., Гузниева М.Ю.	210
Иванеев А.И., Ермолин М.С., Бржезинский А.С., Федотов П.С.	211
Козлов И.А., Пашинин В.А., Сухов Ф.И., Чурюкина С.В.	212
Костюченко Е.С., Бурылин М.Ю., Коншина Дж.Н., Коншин В.В.	213
Кравцов Д.В., Чучина В.А., Лисицын Л.А., Губаль А.Р., Ганеев А.А.	214
Лавренов Д.А., Середа А.В., Кочетков Е.Н., Радьков Ю.Ф.	215
Лапик Е.Р., Васильева Л.В., Васильев А.М., Филимонова К.М.	216
Малышева М.С., Савватеева Т.А., Тюпкина Т.В., Свиренко И.В.	217
Никонова А.А., Чиндявская А.Н.	218
Овсепян С.К., Иващенко М.С., Темердашев З.А.	219
Орлов Н.А., Волженин А.В., Медведев Н.С.	220
Пашинин В.А., Сухов Ф.И., Ульянова О.А.	221
Попов М.С., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В.	222
Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Душенко Н.В., Воропаев С.А., Федулов В.С.	223
Суховерхов С.В., Струк Д.А., Логвинова В.Б.	224
Филимонова К.М., Васильева Л.В., Васильев А.М., Лапик Е.Р.	225
Цыганкова А.Р., Гусельникова Т.Я.	226
Цыганкова А.Р., Ошустанова В.А., Гусельникова Т.Я.	227

IX МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ	228
Адамова А.А., Потапенко Д.А., Фетин П.А., Карцова Л.А.	228
Алемасова А.С., Дубровина В.А., Рокун А.Н., Щепина Н.Д.	229
Афонин М.Б., Месонжник Н.В., Новикова П.М.	230
Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е.	231
Боровкова Д.А., Тимина М.С., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.	232
Бызова Н.А., Сафенкова И.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.	233
Волошина Е.С., Зуев Б.К., Зайцева А.Е., Михайлова А.В.	234
Ганиева А.Ш., Карцова Л.А.	235
Горожанкина В.Н., Тертышников О.А., Карпов С.И.	236
Давыдова Е.Г., Шишов А.Ю.	237
Дзантиев Б.Б.	238
Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Тюрин Д.А., Зайчик В.Е., Колотов В.П.	239
Зверева Е.А., Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.	240
Зорина М.О., Темердашев А.З., Коншина Дж.Н., Коншин В.В., Фэн Ю.-Ц.	241
Зорина М.О., Темердашев А.З., Доценко В.В., Киндоп В.К., Афонин М.Б., Фэн Ю.-Ц.	242
Ильин В.А., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л., Голота А.А., Пестов А.В.	243
Коганова Д.Г., Цюпка Д.В., Дрозд Д.Д., Пиденко П.С., Горячева О.А., Горячева И.Ю.	244
Кострикин Н.М., Пеньков Т.Д., Гончарова Ю.В., Баиров А.Л., Мелехин А.О.	245
Кочеткова М.А., Смирнова Д.Д., Тимофеева И.И., Булатов А.В.	246
Ксенофонтова Т.Д., Барановская В.Б.	247
Кузьмина Н.Е., Моисеев С.В.	248
Куприянова О.В., Садыкова Р.Г., Григорьева Т.В.	249
Лазаретова А.И., Бессонова Е.А., Карцова Л.А., Кирсанов Д.О.	250
Мейчик Н.Р., Никушин О.В., Николаева Ю.И., Кушунина М.А.	251
Мещева Д.А., Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.	252
Мусабилов Д.Э., Гуськов В.Ю.	253
Плотников А.В., Родин И.А.	254
Полякова Е.В., Нарожных К.Н., Скиба Т.В.	255
Постников П.В., Аскретков А.Д., Полосин А.В., Мочалова Е.С.	256
Постников П.В., Месонжник Н.В.	257
Родин И.А., Болотник Т.А., Браун А.В., Близнюк У.А., Борщеговская П.Ю., Ипатова В.С., Опруненко А.Ю., Черняев А.П., Ихалайнен Ю.А.	258
Рудаков Я.О., Саранов И.А., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В.	259
Стойков И.И., Краснова Т.Н., Порфирьева А.В.	260
Таранова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.	261
Трефилов В.С., Вириясов М.Б., Линдин Е.Ю., Серебрякова М.В., Ксенофонтов А.Л., Кубарева Е.А.	262
Усачёв М.Н., Нерябова Е.С., Ефимова Ю.А., Гончаров В.М.	263
Чубукина Т.К., Петренко Ю.А., Киселева Н.В.	264
Чубукина Т.К., Захаревич С.А., Киселева Н.В.	265
Щукин В.М., Кузьмина Н.Е.	266
X ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И СОРЕБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ	267
Алиев Р.А., Фуркина Е.Б., Кормазева Е.С., Фазлиев Т.М., Миронова Д.А.	267
Бояринцев А.В.	268
Велешко А.Н., Фуркина Е.Б., Учкина Д.А., Фазлиев Т.М., Алиев Р.А., Кочкин В.Н., Решетников А.А., Познырев Е.Н.	269
Громов О.Б., Максимова И.М.	270

Коптяева А.Г., Подрезова Л.Н., Баркова А.В.	271
Королева Е.О., Лозовая Е.А., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.	272
Красавина Е.П., Кулюхина И.В., Кулюхин С.А.	273
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д., Грубцова К.А.	274
Мирошин П.А., Ларенков А.А.	275
Павлюк А.О., Котляревская А.С., Зеленецкая Е.П.	276
Разина В.А., Шибецкая Ю.Г., Турянский В.А., Бежин Н.А., Смирнов И.В., Тананаев И.Г.	277
Сайдуллаев Б.Дж., Васидов А.	278
Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.	279
Степанов С.И., Славинский К.А.	280
Франкив С.О., Бояринцев А.В., Костикова Г.В., Степанов С.И.	281
Фуркина Е.Б., Баулин В.Е., Масалимова А.Р., Никифоров А.В.	282
Чухланцева Е.В., Татарникова Ю.М.	283
Шибецкая Ю.Г., Разина В.А., Турянский В.А., Бежин Н.А., Тананаев И.Г.	284

XI ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В РЕШЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ 285

Бежин Н.А., Шибецкая Ю.Г., Разина В.А., Козловская О.Н., Турянский В.А., Тананаев И.Г.	285
Вирясов М.Б., Остроухов А.А., Рыжикова Т.П., Дороватовский С.А., Ермилов С.С., Власова О.П., Тищенко В.К.	286
Громов О.Б., Медкова М.В.	287
Густова М.В., Бубликова Н.С., Бодров А.Ю.	288
Зубов А.М., Кадочигов К.А., Конников А.В., Логунов М.В.	289
Куликова М.В., Санникова П.А., Мосина Н.Г.	290
Куликова М.В., Санникова П.А.	291
Лапшина Е.В., Ермолаев С.В., Халиуллина Д.Р., Васильев А.Н., Скасырская А.К.	292
Мосина Н.Г., Санникова П.А.	293
Осипенко А.А.	294
Тюпина Е.А., Прядко А.В., Козлов П.П., Соболев Д.А., Болдырев К.А.	295
Фимина С.А., Белова К.Ю., Чалышева Н.Д., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.	296
Хасанов Р.Н., Логунов М.В., Крылов А.И., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Денисов С.В., Лукин С.А.	297
Чухланцева Е.В., Степанова О.В., Диченко О.Ю., Джевелло К.А., Татарникова Ю.М.	298

Дорогие коллеги!

В 2025 году Российская академия наук учредила премию имени создателя хроматографии М.С. Цвета; премия будет присуждаться раз в два года «за выдающиеся научные работы в области наук о разделении, особенно хроматографии». В процессе подготовки соответствующего решения у инициативной группы (А.К. Буряк, Ю.А. Золотов, Р.Х. Хамизов, О.А. Шпигун) родилось предложение ввести в наш широкий оборот понятие и термин «Наука (науки) о разделении». Как известно, в англоязычной литературе понятие и термин Separation Science давно утвердились, как и подобные термины Life Science или Material Science. Есть журналы, в названиях которых присутствует Separation Science.

Разумеется, составляющие Науки о разделении давно существуют, успешно развиваются и широко применяются под собственными названиями – ректификация, жидкость-жидкостная экстракция, хроматография, электрофорез, мембранные технологии и другие; речь идет именно об объединении их под одним зонтиком. Кроме общей цели, объединяющей эти составляющие, т.е. разделение смесей веществ, эти направления имеют и некую общую теоретическую и метрологическую основу. Например, коэффициент разделения или степень извлечения – величины, используемые в разных сепарационных методах.

Понятие «наука о разделении» не будет, естественно, принадлежать какой-то области химии, скажем аналитической химии, радиохимии, гидрометаллургии или общей химической технологии, но будет составной частью этих и других отдельных ветвей химии и не только химии. Не исключена и организация в России научных конференций под таким широким названием.

Если говорить об аналитической химии, то стоит обратить внимание на выход в 2025 году объемистого учебника Analytical Separation Science*.

Симпозиумы по методам разделения и концентрирования в аналитической химии и радиохимии, созывавшиеся уже семь раз, можно рассматривать как шаги к обсуждаемой интеграции. Предыдущие шесть симпозиумов были успешными, все они проходили на базе Кубанского государственного университета, которому надо выразить большую благодарность. Нет сомнения, что и седьмой симпозиум будет полезным и интересным.

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

* Bob W.J. Pirok, Peter J. Schoenmakers. Analytical Separation Science. London; Royal Soc. of Chem. 2025. 914 pp. <https://doi.org/10.1039/9781837674824>

I ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Микротвердофазная экстракция в контексте современных тенденций в аналитической химии

*Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Толмачева В.В., Гончаров Н.О., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
apyari@mail.ru*

Анализ текущей ситуации в мировой аналитической химии показывает, что одними из ярко выраженных тенденций сегодня являются миниатюризация, повышение ресурсоэффективности химического анализа, в том числе минимизация объемов анализируемых образцов, расходуемых средств и затрат времени, а также снижение вредного воздействия, возникающего в результате осуществления аналитической процедуры, на окружающую среду и персонал. Желательность учета всех этих аспектов при разработке новых методов химического анализа, в частности, привела в 2019 году к идее дополнить критерии «зелености» рядом позиций и обосновать таким образом более универсальную концепцию «белой» аналитической химии, что к сегодняшнему дню уже нашло отражение в более 130 работах, включая 16 обзоров в ведущих изданиях и 2 главы в монографиях.

В сфере разделения и концентрирования одним из подходов, в значительной мере лежащих в русле указанных тенденций, является микротвердофазная экстракция. Этот метод подразумевает применение малых количеств сорбентов, что, с одной стороны, открывает новые возможности для пробоподготовки (минимизация объемов пробы, расхода сорбента и реактивов, элюента, достижение высоких коэффициентов концентрирования), с другой, – предъявляет ряд требований к техническим аспектам ее проведения (точное дозирование сорбента, полнота его отделения от раствора, возможности используемого метода определения в отношении анализа малых объемов концентрата, потенциалы автоматизации процедуры твердофазной экстракции).

Целью настоящего доклада является систематизация стратегий, применяемых в микротвердофазной экстракции, аспектов ее сочетания с методами последующего определения, оценка места и роли среди других методов разделения и концентрирования и прогноз возможных путей развития в контексте современных тенденций в аналитической химии.

Рассмотрены такие разновидности метода, как дисперсионная микротвердофазная экстракция (dispersive micro-solid-phase extraction), в том числе магнитная, микротвердофазная экстракция с помощью пипетки (pipette-tip micro-solid-phase extraction, disposable pipette extraction) в варианте с закрепленным и свободным сорбентом, микроэкстракция в набивном патроне (microextraction by packed sorbent), мембранная микротвердофазная экстракция ((porous) membrane protected micro-solid-phase extraction). Обсуждены сорбенты, предлагаемые для выделения веществ различной природы (лекарственных, в частности антибактериальных, веществ, пестицидов, полиароматических углеводородов и др.). Охарактеризовано влияние условий проведения процедуры на эффективность и селективность микроэкстракционного концентрирования. Даны примеры его сочетания с методами высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии, цифровой цветометрии. Приведены схемы реализации микротвердофазной экстракции при анализе вод разного типа, биомедицинских объектов, фармацевтических препаратов, продуктов питания.

*Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ 25-23-20069,
<https://rscf.ru/project/25-23-20069/>.*

Метод экстракционного вымораживания, двадцатилетие развития

Бехтерев В.Н.

*Сочинский филиал ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии
в Краснодарском крае», г. Сочи
vic-bekhterev@yandex.ru*

Способ экстракционного вымораживания предложен в 2005г. (ЭВ, ЕФ) [Патент РФ RU N2303476/2007]. Сочетая экстракцию с вымораживанием, он основан на низкотемпературном извлечении целевых компонентов с помощью перераспределения растворенных веществ между жидкой фазой предварительно добавленного незамерзающего гидрофильного растворителя и образующейся твердой фазой льда во время замораживания [ЖАХ, 2008, 2011, 2020, 2021; Mendeleev Comm., 2007; ЖФХ, 2016]. Граница раздела фаз, в этом случае, появляется в исходно гомогенной смеси экстрагента с водным раствором при охлаждении, когда образуется лед. Экстракционное вымораживание в режиме воздействия поля центробежных сил (ЭВЦ, ЕФС) [Патент РФ RU N2564999/2015, Patent EPO N3357873/2019, Indian Patent N370406/2021] значительно увеличило концентрирование целевых компонентов в получаемом экстракте за счет снижения доли экстрагента в экстракционной системе.

Решением конкретных фармакологических, химико-токсикологических задач [Хим.-фарм. ж., 2008; ж. Суд.-мед. Экспертиза, 2007, 2010, 2017, 2019], созданием методик быстрого определения фенолов, пестицидов и ПХБ в водных объектах [ЖАХ, 2023; Гиг. и санитария, 2024; Зав. Лаборатория. Диагн. матер., 2024], возможностью повышения селективности выделения БАВ из растительного сырья [ж. Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология, 2018; Mendeleev Comm., 2019], обеспечением контроля пищевых добавок и пестицидов в продуктах питания [Гиг. и санитария, 2025], продемонстрированы преимущества данного принципа экстракции над другими методами извлечения и концентрирования:

- эффективность извлечения органических соединений из воды превосходит жидкостную экстракцию;
- процесс осуществляют в одну стадию, напрямую без каких-либо дополнительных операций фильтрования, осушки и пр. даже из сильно загрязненных, дисперсных систем;
- можно применять водорастворимые экстрагенты без химической модификации пробы (без высаливания);
- процедуру проводят при отрицательных температурах, что требуется, например, для термолабильных компонентов и благоприятно в целях улучшения условий труда и техники безопасности, поскольку значительно снижается летучесть растворителей и извлекаемых веществ;
- технология отвечает требованиям «зеленой химии», т.к. нет никаких полимерных и иных специально утилизируемых материалов и отходов, минимален объем экстрагента;
- низкая стоимость в отношении расходных материалов, химической посуды и реактивов;
- нет особых требований к квалификации оператора, лаборанта.

К настоящему времени разработанная технология реализована на лабораторном уровне в виде криоэкстрактора ЭВЦ-2, серийный выпуск которого начат в 2021 г. НПФ «Мета-Хром, (г. Йошкар-Ола).

К юбилею академика РАН Б.Ф. Мясоедова

Винокуров С.Е.¹, Калмыков С.Н.², Колотов В.П.¹, Тананаев И.Г.³, Хамизов Р.Х.¹

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

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

³ *ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманской обл.*

vinokurov@geokhi.ru

Б.Ф. Мясоедов родился 2 сентября 1930 г. в г. Рязани. В 1948 г. Б.Ф. Мясоедов поступил в Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (ныне Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) на факультет органической химии, а в 1949 г. был переведен на инженерный физико-химический факультет, организованный для подготовки кадров для развивающейся ядерной отрасли.

С 1953 г. он работает в ГЕОХИ АН СССР (ныне ГЕОХИ РАН), где его учителями были выдающие ученые, академики А.П. Виноградов и И.П. Алимарин, профессора

А.К. Лаврухина и П.Н. Палей, оказавшие огромное влияние на его становление и развитие как ученого.

В 1954 г. Б.Ф. Мясоедов был командирован в Лабораторию измерительных приборов АН СССР (ныне НИЦ «Курчатовский институт»), где участвовал в работах по синтезу и изучению физико-химических свойств новых сверхтяжелых элементов под руководством всемирно известных ученых и организаторов науки, академиков И.В. Курчатова и Г.Н. Флерова. На этом этапе он внес существенный вклад в разработку экспрессных методов выделения и идентификации элементов с атомными номерами 101–104.

В 1960 г. он возвращается в ГЕОХИ и активно включается в исследования, направленные на создание ториевого ядерного реактора, в котором при нейтронном облучении тория и последующем радиоактивном распаде ^{233}Pa образуется делящийся изотоп ^{233}U . К тому времени, физико-химические свойства протактиния были малоизучены. Для изучения химии протактиния и методов его выделения он командирован директором ГЕОХИ, академиком А.П. Виноградовым к профессору М. Гайсинскому во Францию (Париж) в Институт радия, который располагал весовыми количествами этого элемента. На основе полученных результатов им была подготовлена и в 1964 г. успешно защищена кандидатская диссертация. Впоследствии эти результаты вошли в фундаментальную серию книг по радиохимии «Actinides» в виде отдельной главы «Protactinium».

С 1970 г. Б.Ф. Мясоедов – заведующий лабораторией радиохимии ГЕОХИ, включающей «горячий» корпус. Основными направлениями работ лаборатории стали изучение химических свойств урана, нептуния и плутония, а также трансплутониевых элементов (Am, Cm, Bk, Cf). Им внесен большой вклад в развитие экстракционных, сорбционных, газохроматографических и др. методов выделения и разделения этих элементов. Под его руководством коллектив активно включился в совершенствование технологии переработки отработавшего ядерного топлива и решение проблемы обращения с радиоактивными отходами, а также в исследования по радиоэкологии, направленные на изучение поведения радионуклидов в биосфере, выявление их источников, путей миграции.

В 1976 г. Б.Ф. Мясоедов защитил докторскую диссертацию, а в 1977 г. ему было присвоено ученое звание профессора. С 1979 по 1999 гг. он – заместитель директора ГЕОХИ.

В 1990 г. Б.Ф. Мясоедов был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1994 г. стал действительным членом РАН. В 1996 г. был руководителем секции химии и заместителем академика-секретаря ОХНМ РАН, а также членом бюро Отделения по настоящее время. С 1999 г. Б.Ф. Мясоедов – заместитель главного ученого секретаря Президиума РАН, а с 2008 г. – советник РАН. В 2002 г. под его руководством была создана новая лаборатория в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. В это же время Б.Ф. Мясоедов активно работает в Межведомственном центре аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, являясь научным руководителем.

Многолетняя научная и научно-организационная деятельность Б.Ф. Мясоедова привела к созданию крупной научной школы, научные достижения которой отражены в пяти монографиях, нескольких глав книг, более чем 1000 научных работах и патентах. Он воспитал несколько поколений молодых ученых, под его руководством подготовлено

7 докторов и более 20 кандидатов наук.

Б.Ф. Мясоедов имеет заслуженно высокий научный авторитет не только в стране, но и за рубежом. С 1973 г. он является членом Национального комитета советских химиков (ныне Национальный комитет российских химиков), а с 1983 г. – заместителем председателя. Принимал активное участие в заседаниях Генеральной ассамблеи ИЮПАК. С 2001 г. почетный член Японского общества по аналитической химии. Б.Ф. Мясоедов выступал с лекциями в университетах, научных центрах и крупных химических компаниях Франции, Германии, Бельгии, США, Японии, Китая, Вьетнама и других стран.

Б.Ф. Мясоедов – главный редактор журнала «Радиохимия», член редколлегии ряда международных научных журналов.

Б.Ф. Мясоедов – авторитетный организатор науки: председатель Межведомственного научного совета по радиохимии при Президиуме РАН и ГК «Росатом», был председателем экспертной комиссии РАН по присуждению Премии им. В.Г. Хлопина, являлся заместителем председателя Научного совета РАН по научным проблемам уничтожения химического оружия, председатель диссертационного совета ГЕОХИ РАН, председатель Секции №5 Научно-технического совета ГК «Росатом», состоял в Экспертном совете по неорганической химии ВАК.

Б.Ф. Мясоедов лауреат Государственной премии СССР (1986 г.), премии Правительства РФ (2000, 2007 гг.). Он удостоен научных наград Академии наук: премий Президиума АН СССР им. В.Г. Хлопина (1975 г.) и им. Ипатьева В.Н. (2004 г.), золотой медали им. Д.И. Менделеева (2023 г.), а также юбилейной медали «300 лет Российской академии наук». В 2012 г. Б.Ф. Мясоедов награжден главной международной наградой в радиоаналитической и ядерной химии – медалью им. Г. де Хевеши (Hevesy Medal Award).

Научная и научно-организационная деятельность Б.Ф. Мясоедова отмечена правительственными наградами: ордена «Знак Почета» (1975 г.), «Трудового Красного Знамени» (1982 г.), «Почета» (1999 г.), «Дружбы народов» (1986 г.) (за участие в работе по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС), «За заслуги перед Отечеством» IV и III степени (2005 и 2015 гг.), Почетной грамотой Президента РФ (2011 г.) а также Благодарственным письмом Президента РФ (2024 г.).

Почетный президиум, члены Оргкомитета и участники VII Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» сердечно поздравляют академика РАН Бориса Фёдоровича Мясоедова, выдающегося российского ученого – радиохимика и аналитика, с знаменательным Юбилеем.

Сердечно желаем Борису Федоровичу Мясоедову здоровья, оптимизма, творческого долголетия!

Методы выделения органических соединений из твердых образцов: традиционные и современные методы

Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Матяш М.В., Фурлетов А.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
s.g.dmitrienko@yandex.ru*

Выделение органических соединений из твердых образцов представляет собой важнейший, наиболее сложный и трудоемкий этап химического анализа. Традиционные методы жидкостной экстракции из твердых матриц, которые до настоящего времени по-прежнему широко применяют для этой цели обладают рядом недостатков, таких как использование большого количества органических растворителей, зачастую очень токсичных, низкие выходы, трудность автоматизации и риск разрушения термочувствительных соединений. Современная тенденция в развитии методов пробоподготовки в целом, и пробоподготовки твердых образцов в частности, направлена в сторону «более экологичных» подходов за счет сокращения количества используемых токсичных растворителей или их полного исключения и замены так называемыми «зелеными» растворителями, автоматизации и миниатюризации оборудования, сокращения числа аналитических операций, минимизации негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

В докладе обобщены имеющиеся данные как по традиционным (*жидкостная экстракция при встряхивании, экстракция в аппарате Сокслета, ультразвуковая экстракция, экстракция в микроволновом поле*), так и по современным (*жидкостная экстракция под давлением, экстракция субкритической водой, сверхкритическая флюидная экстракция, матричная твердофазная дисперсия, метод QuEChERS*) методам выделения органических соединений из твердых образцов. Дана общая характеристика методов, рассмотрены способы осуществления, перечислены экспериментальные параметры, влияющие на эффективность выделения органических соединений, приведены примеры практического применения методов в процессе пробоподготовки различных объектов.

Отмечено, что принципам «зеленой аналитической химии» соответствуют жидкостная экстракция под давлением, экстракция субкритической водой и сверхкритическая флюидная экстракция, матричная твердофазная дисперсия и метод QuEChERS. Развитию двух последних методов во многом способствовала возможность проведения экстракции и очистки за один этап, что значительно сокращает время анализа и количество используемых растворителей, а также то, что эти методы не требуют специального оборудования и являются простыми и относительно дешевыми.

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., Фурлетов А.А., Ю.А. Золотов Ю.А. Методы выделения органических соединений из твердых образцов. 1. Жидкостная экстракция. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 75. № 11. С. 963–979.

2. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В., Фурлетов А.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Методы выделения органических соединений из твердых образцов. 2. Экстракция в суб- и сверхкритических условиях. Матричная твердофазная дисперсия. Метод QUECHERS. // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 75. № 11. С. 963–979.

Разработки в области гамма-спектрометрии, активационного анализа, цифровой автораддиографии и создания малоактивируемых конструкционных материалов: математическое моделирование и экспериментальные решения

Колотов В.П.

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

Краткая реплика доклада по случаю вручения медали Г. Хевеши (2021) на конференции APSORC-2025 <https://pub.conf.itatlas.jp/en/event/apsorc2025/content/hevesy>
Среди тем – компьютерная обработка гамма-спектрометрической информации для различных целей, тестирование инструментов для оценки качества программного обеспечения для гамма-спектрометрии, оценка эффекта истинных совпадений для объемных источников, дистанционный гамма-спектрометрический мониторинг радиоактивности протяженных объектов, применение реляционных баз данных для оперативного хранения, управление и консолидация аналитической информации.

Методология количественного гамма-активационного анализа в неоднородном поле активирующего излучения, а также некоторые примеры ее применения для анализа полиметаллических руд и детонационных наноалмазов, которые являются перспективными носителями (радио) фармацевтических субстанций.

Компьютерный метод обработки и интерпретации серии автораддиографических изображений для повышения информативности метода автораддиографии при скрининговом анализе аншлифов горных пород и руд большой площади. Концепция создания нового класса конструкционных материалов с ускоренным снижением наведенной радиоактивности (конструкционные материалы с низкой активацией). Ведущей частью концепции является математическая модель и компьютерная программа для оценки ядерных превращений высокого порядка при нейтронном облучении с произвольным распределением энергии. Показана необходимость учета примесных элементов на кинетику активации и распада индуцированной радиоактивности для различных материалов.

Сформулированы задачи аналитической поддержки разработки конструкционных материалов с низкой активацией. Приведено влияние ядерных превращений, вызванных нейтронным облучением, на фазовую стабильность некоторых конструкционных материалов.

Методы концентрирования в анализе высокочистых летучих веществ

Крылов В.А.

Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород

k658995@mail.ru

Методы анализа должны обеспечивать высокочувствительное определение следов металлов в высокочистых летучих веществах (постоянные газы, хлориды, гидриды, металлоорганические соединения) на уровне 10^{-9} – 10^{-10} % и металлоидсодержащих примесей - 10^{-5} – 10^{-8} %. Поэтому концентрирование примесей в летучих веществах является необходимым условием достижения низких пределов обнаружения.

В сообщении рассмотрено концентрирование следующих основных групп примесей: постоянных газов; органических веществ; взвешенных частиц; летучих и малолетучих производных ряда элементов. Обсуждаются возможности химических, физико-химических и физических методов концентрирования. Показано, что химические методы имеют ограниченное применение из-за недостаточной чистоты реактивов и высокой поправки контрольного опыта. Основное применение химических методов состоит в выделении относительно инертных органических веществ из неорганических матриц методом разложения основы. Наибольшее применение нашли физико-химические и физические методы: дистилляция, микроэкстракция, хроматография, двумерная хроматография, адсорбция, кристаллизация, фильтрация, ультрацентрифугирование. Потенциальные возможности наиболее распространенных двухфазных методов концентрирования оценены на основе накопленной вероятности значений коэффициента распределения для соответствующих равновесий. Показано, что при значениях коэффициента распределения менее 1,5 – 2 целесообразно использовать многоступенчатые противоточные методы, среди которых наибольшее применение нашла ректификация.

Рассмотрены факторы, ограничивающие возможности методов концентрирования: загрязняющее действие материала аппаратуры, его газопроницаемость, загрязненность экстрагентов, а также влияния чистоты атмосферы помещений на надежность концентрирования примесей.

Пределы обнаружения примесей, достигнутые в ИХВВ РАН с использованием различных методов концентрирования, составляют 10^{-7} – 10^{-11} % и не уступают реализованным за рубежом.

Современный подход к пробоподготовке в аналитических и исследовательских лабораториях: автоматизированные системы разделения и концентрирования

Крылова Т.А.

ООО «ЭЛЕМЕНТ»

krylova@element-msc.ru

Пробоподготовка – важный этап, занимающий львиную долю времени анализа, а ошибки, которые легко допустить в ходе ручной подготовки проб, порой приводят к тому, что приходится переделывать весь процесс заново. Это вполне объяснимо – всё решает так называемый «человеческий фактор». При большом потоке проб исполнителям трудно держать постоянный высокий уровень концентрации на задаче, а обеспечить точное дозирование (как пример) для большого потока и того сложнее. Кроме того, скорость проведения операций вручную, как правило, очень низкая.

Выход – использование автоматизированных систем пробоподготовки.

В настоящее время разработаны системы, которые позволяют проводить различные этапы пробоподготовки в автоматическом режиме, при этом данные системы также являются высокопроизводительными, т.к., в зависимости от требований пользователя, обладают высокими характеристиками по максимальной загрузке, скорости обработки, простоте управления, а кроме того, экономичности, поскольку обеспечивают расход реактивов в разы меньше, чем при ручном исполнении.

Рассмотрены преимущества автоматизированных высокопроизводительных систем для различных стадий пробоподготовки производства Компании RayKol, таких как: экстракция при высоком давлении, упаривание в токе азота и вакууме, очистка экстракта с помощью картриджей ТФЭ, микроволновое разложение проб и других.

Использование физических полей в методах пробоподготовки

Марютина Т.А., Шкинев В.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
tatiana@maryutina.ru

Пробоподготовка играет ключевую роль в методах разделения и концентрирования при анализе различных объектов. Физические поля служат эффективным инструментом для повышения эффективности традиционных экстракционных и сорбционных методов, о чем свидетельствует рост публикаций в данной области.

В докладе будет представлен литературный обзор по волновой интенсификации процессов пробоподготовки перед определением различных элементов и органических веществ. Основное внимание будет уделено результатам работ, проводимых в лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН в последние годы и посвященных использованию ультразвукового, магнитного, гравитационного полей для улучшения массообмена фаз, снижения вязкости органических сред, трансформирования высокомолекулярных соединений, разрушения устойчивых эмульсий и т.д.

Рассмотрены особенности ультразвуковых суспензионных колонок и возможности их использования в анализе объектов окружающей среды, фармацевтических препаратов, технологических растворов. На примере выделения ДНК из почв продемонстрирована эффективность комбинированного магнитно-акустического воздействия.

Показана возможность изменения физико-химических свойств реальных нефтяных промысловых образцов с использованием магнитного поля с переменным и постоянным током, а также ультразвукового воздействия. Приведены примеры разделения водонефтяных эмульсий на отдельные фракции.

Обсуждена специфика волнового воздействия на экстракционные процессы, осуществляемые в микроканалах и вращающихся спиральных колонках с использованием глубоких эвтектических растворителей и двухфазных водных систем.

Приведены данные по магнитной твердофазной экстракции микроэлементов модифицированными магнитными наночастицами, в том числе в проточном режиме в оригинальных сорбционных ячейках.

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

Современные тенденции развития парофазного анализа и родственных методов

Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

o.rodinkov@spbu.ru

В докладе рассмотрено современное состояние парофазного анализа (ПФА) – одного из наиболее востребованных методов пробоподготовки при определении летучих органических веществ в жидких и твердофазных объектах [1]. Рассмотрены теоретические основы метода, его основные закономерности и области применения. Проведена классификация различных вариантов ПФА и сопоставлены их аналитические возможности в зависимости от способов реализации и применяемых устройств.

Отмечены основные тенденции развития ПФА и родственных методов: расширение круга анализируемых объектов и определяемых веществ; миниатюризация используемых устройств, появление и развитие комбинированных способов концентрирования, основанных на сочетании газоэкстракционного извлечения аналитов с их сорбционным концентрированием из газовой фазы, включая селективное поглощение газа-экстрагента [2]. Активно разрабатываются технические средства автоматизации ПФА на основе различных вариантов жидкостной и твердофазной микроэкстракции в парофазном исполнении.

Сопоставлены аналитические возможности традиционной статической газовой экстракции и парофазных вариантов твердофазной и жидкофазной капельной микроэкстракции. Показаны преимущества последнего варианта для концентрирования этанола при его газохроматографическом определении в безалкогольных напитках. Рассмотрены закономерности и возможности инструментального оформления хроматомембранных вариантов газовой экстракции и жидкостной абсорбции, в том числе, с использованием принципа 3D печати для изготовления корпусов хроматомембранных ячеек [3].

Библиографические ссылки

1. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Статический парофазный анализ и его современное состояние // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 3-23.
2. Rodinkov O.V., Pisarev A.Yu., Moskvina L.N., Bugaichenko A.S., Nesterenko P.N. Sensitivity increase in headspace analysis of hydrocarbons in water by using online selective elimination of gas extractant // Separations. 2022. V. 9. № 1. Art. 15.
3. Moskvina L.N., Rodinkov O.V., Spivakovskii V.A., Vlasov A Yu, Bugaichenko A.S., Moskvina A.L., Samokhin A.S., Nesterenko P.N. Chromatomembrane preconcentration of phenols using a new 3d printed microflow cell followed by reversed-phase HPLC determination // J. Sep. Sci. 2021. V. 44. Is. 12. P. 2449-2456.

Выделение и анализ наночастиц окружающей среды

Федотов П.С.

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

Наночастицы окружающей среды до сих пор практически не изучены, хотя они и обладают рядом уникальных свойств, в том числе повышенной сорбционной емкостью, а также чрезвычайно высокой подвижностью и способностью легко проникать в организм человека. Данный пробел в значительной степени обусловлен малой долей наночастиц (обычно не более 0.01%) в полидисперсных объектах окружающей среды, таких, например, как вулканический пепел или городская пыль, и, как следствие, сложностью их выделения для последующего исследования.

Авторами предложен комплекс взаимодополняющих методов выделения, характеристики и анализа наночастиц окружающей среды, включающий проточное фракционирование в поперечном поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК), динамическое светорассеяние, лазерную дифракцию, сканирующую электронную микроскопию, АЭС-ИСП и МС-ИСП. Для обработки результатов использованы метод главных компонент в сочетании с методом множественной линейной регрессии, кластерный анализ и метод факторизации положительно определенных матриц. Особое внимание уделено идентификации наноразмерных форм токсичных элементов в полидисперсных образцах городской пыли и вулканического пепла с использованием квадрупольной МС-ИСП в режиме анализа единичных частиц (МС-ИСП-ЕЧ).

Проведено не имеющее аналогов всестороннее исследование наночастиц городской пыли, основанное на (i) выделении фракций наночастиц из осевшей пыли Москвы (78 образцов) и Красноярска (68 образцов) с помощью предложенного авторами метода проточного фракционирования в ВСК, (ii) определении гранулометрического состава, морфологии и массы выделенных фракций, (iii) определении элементного состава наночастиц городской пыли, (iv) оценке степени загрязнения наночастиц городской пыли, (v) оценке экологических рисков и рисков для здоровья людей, обусловленных содержанием токсичных элементов в наночастицах городской пыли, (vi) идентификации и оценке вклада природных и антропогенных источников поступления токсичных элементов в наночастицы городской пыли.

Расчет индексов геоаккумуляции (I_{geo}) и коэффициентов обогащения (КО) показал, что наночастицы пыли Москвы и Красноярска сильно загрязнены такими элементами, как Cu, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn и Hg. Полученные значения I_{geo} и КО в 5-8 раз выше по сравнению с соответствующими показателями, рассчитанными для исходных образцов пыли. При этом канцерогенные и неканцерогенные риски для здоровья жителей, обусловленные содержанием токсичных элементов в наночастицах пыли, могут быть до 14 раз выше, чем риски, оцененные для исходной пыли.

Изучение наночастиц вулканического пепла как носителей токсичных элементов в масштабе Земного шара показало, что концентрация Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sn, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, в наночастицах может на один-два порядка превышать их валовое содержание в пепле. При помощи МС-ИСП-ЕЧ выявлено, что Ni, Zn, Tl, As, Hg, Bi, Pb, Ag, Cd присутствуют в наночастицах пеплов вулканов Камчатки в виде индивидуальных нанофаз. В частности, показано, что Ni, Zn, Tl, As и Hg в наночастицах пепла вулкана Толбачик содержатся только в виде индивидуальных нанофаз, соотношение Bi, Pb, Ag, Cd, Te в виде индивидуальных нанофаз и адсорбированных на силикатных частицах уменьшается в следующем порядке: Bi≈Pb>Ag>Cd>Te.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00316-П).

Использование закономерностей кинетики сорбции в комбинированных схемах анализа растворов

Хамизов Р.Х., Груздева А.Н.

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

khamiz@mail.ru

Наиболее часто применяемым подходом при использовании комбинированных схем в аналитической практике является подход, при котором на первой стадии используют сорбционное концентрирование, на второй – определение содержания микрокомпонентов после накопления в фазе сорбента или в жидком концентрате после регенерации сорбента. В любом случае необходимо знать количество сорбированного целевого микрокомпонента и степень его извлечения из исходного анализируемого раствора для того, чтобы получить искомый результат – исходную концентрацию аналита в растворе. При этом надо знать остаточную концентрацию микроэлемента в растворе, который прошел через слой сорбента в динамическом режиме, или контактировал с сорбентом в статическом режиме. Очевидно, что эта концентрация еще меньше, чем искомая первоначальная концентрация в исходном растворе, так как предполагается, что часть микрокомпонента осталась в сорбционном материале. Получается так: чтобы уметь определять чрезвычайно малую концентрацию компонента в растворе необходимо уметь определять концентрацию, которая еще меньше. В этом состоит некоторая парадоксальность сформулированной типовой задачи. Идея подхода, предложенная в [1,2], состоит в следующем: кинетика сорбционного процесса взаимно-однозначным образом связана с исходной концентрацией компонента в растворе. Форма и положение кинетической кривой в системе координат: концентрация в сорбенте – время также однозначно связаны с исходной концентрацией. Все это означает, что мы можем вообще не использовать понятие «степень извлечения», надо только следить за кинетикой сорбционного процесса. Таким образом, мы можем сопоставить каждую искомую точку (исходную концентрацию в растворе) с целой кинетической кривой. При этом сорбционный эксперимент можно осуществлять в любом режиме, даже не следя за «проскоком» целевого компонента. Например, в динамическом режиме можно пропускать с большой скоростью исходный раствор через тонкий слой сорбционного материала, не думая при этом о степени извлечения. Удобный инструментальный метод реализации такой идеи был опробован в работе [2].

Библиографические ссылки

1. Хамизов Р.Х., *Сорбц. хроматограф. процессы*, 2012, Т. 12, № 3. С. 5-21.
2. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Токмачев М.Г., Цизин Г.И., Тихонов Н.А., Кумахов М.А. *Ж. аналит. химии*, 2009. Т. 64. № 9. С. 939-943.

Глубокие эвтектические растворители. Инновация или иллюзии

Шишов А.Ю., Булатов А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург
andrey.shishov.rus@gmail.com*

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой новый и перспективный класс экстрагентов, который привлекает большое внимание ученых благодаря своей экологичности, многофункциональности и широким возможностям применения в аналитической химии, особенно в методах экстракции, разделения и концентрирования. Основное преимущество ГЭР заключается в их способности эффективно, и зачастую селективно, экстрагировать широкий спектр соединений, включая органические и неорганические аналиты из различных объектов анализа. При этом простота их изготовления и их экологически безопасная природа делает их привлекательной альтернативой традиционным органическим растворителям. Тем не менее, несмотря на высокую исследовательскую активность в области ГЭР, остаются открытыми ключевые вопросы, касающиеся их экстракционной эффективности, экологической безопасности и стабильности в различных условиях.

В частности, до сих пор не выяснено, насколько ГЭР превосходят или, наоборот, уступают традиционным растворителям с точки зрения эффективности экстракции. Также существует необходимость в систематическом сравнении их экстракционных характеристик для различных классов соединений и условий экстракции. Кроме того, экологическая безопасность ГЭР, хотя и широко декларируется, требует детального изучения, включая оценку биоразлагаемости, токсичности и возможного влияния на окружающую среду при утилизации. Отдельное внимание также вызывает поведение ГЭР в водных системах. Введение воды в ГЭР открывает возможности для корректировки их физических и химических свойств, однако важно определить пределы их устойчивости как эвтектических систем. В докладе будут представлены результаты исследований, направленных на оценку экстракционной эффективности ГЭР, разработку методов анализа их экологической безопасности и изучение влияния воды на их эвтектическую природу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00118).

II СОРБЦИЯ

Сополимеры N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акриловыми мономерами – перспективные реагенты для сорбции редкоземельных металлов

Батыева Т.Д.¹, Горбунова М.Н.^{1,2}, Кариев И.Р.²

¹«ИТХ УрО РАН», г. Пермь

²ПГНИУ, г. Пермь

tdbatueva@mail.ru

Одним из перспективных путей получения полифункциональных полимеров является совместная полимеризация мономеров, содержащих различные функциональные группы. С этой точки зрения большой интерес представляют N-аллилированные производные гидразидов карбоновых кислот, которые обладают флотационными свойствами и являются селективными экстрагентами меди.

Изучена возможность протекания радикальной сополимеризации N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина (ДАНПГ) с акриловыми мономерами (акрилонитрилом, акриловой и метакриловой кислотой). Исследования показали, что ДАНПГ легко вступает в сополимеризацию с акриловыми мономерами в массе в присутствии ДАК. В результате сополимеризации во всех системах образуются сополимеры со статистическим распределением сомономерных звеньев в макромолекуле и независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера.

Кинетические исследования сополимеризации ДАНПГ с акриловыми мономерами показали, что на начальных степенях превращения увеличение доли акриловых мономеров приводит к росту скорости реакции; наибольшая скорость реакции наблюдается для сополимеризации ДАНПГ с метакриловой кислотой.

Установлено, что сополимеризация ДАНПГ с акриловыми мономерами протекает с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиновых структур.

Исследования сорбционной активности сополимеров показали, что сополимер ДАНПГ с акрилонитрилом обладает высокой сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) в азотнокислых и сернокислых средах. В нейтральной и щелочной средах наблюдается высокая сорбционная активность по отношению к легким РЗМ с образованием гидроксикомплексов, при этом в кислых средах преобладают десорбционные процессы. Таким образом, при сорбции N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом возможно разделение легких и тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00072).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные, аналитические и биологические исследования.

Молекулярный импринтинг нарингенина

Булатова Е.В., Мухутдинов Д.Р., Дюбо П.В., Петрова Ю.Ю.

Сургутский государственный университет, г. Сургут

bulatova_ev@surgu.ru

Молекулярно-импринтированные смолы (МИС) сравнительно недавно начали применять в качестве селективных сорбентов для очистки и концентрирования различных, в том числе биологически активных, соединений. Целью работы было получение флороглюцин-меламин-формальдегидных (ФМФ) смол с молекулярными отпечатками нарингенина методом молекулярного импринтинга для сорбционного концентрирования нарингенина и других флавоноидов. МИС синтезировали методом молекулярного импринтинга в объеме путем поликонденсации меламина и флороглюцина с формальдегидом в присутствии порогена – полиэтиленгликоля (M_w 6000).

При исследовании смол методом ИК-спектроскопии были идентифицированы полосы поглощения в области $3500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям --OH и --NH связей. Наблюдали две полосы поглощения в области 1550 , 1346 см^{-1} , которые характеризуют колебания C--N в триазиновом кольце, а при 812 см^{-1} – деформационные внеплоскостные колебания N--H связей. Полосы, соответствующие колебанию C=C , наблюдали при 1600 и 1450 см^{-1} , а в области 1113 см^{-1} в ИК-спектрах присутствует полоса валентных колебаний связи C--O--C , образовавшейся в результате поликонденсации. Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология поверхности ФМФ смол. Частицы смол представляют собой агрегаты микросфер, размер которых варьируется в пределах $200\text{--}400\text{ нм}$ у неимпринтированной смолы (НИС) и $370\text{--}640\text{ нм}$ у МИС. Размер агрегатов варьирует в пределах $5\text{--}30\text{ мкм}$ у НИС и $3\text{--}10\text{ мкм}$ у МИС, что также подтверждается методом лазерной дифракции. Площадь удельной поверхности смол, определенная методом БЭТ, составляет $7.2\text{ м}^2/\text{г}$ у МИС и $9.8\text{ м}^2/\text{г}$ у НИС, а средний диаметр пор у обоих образцов – 9.0 нм .

Сорбционные свойства смол и изотермы сорбции изучали в статических условиях в диапазоне концентраций $0.75\text{--}70\text{ мкмоль/л}$ нарингенина. Максимальное извлечение нарингенина и импринтинг-фактор составили 25% и 2.1 соответственно, а сорбционная ёмкость насыщения – 7.8 мкмоль/г . Кинетику сорбции нарингенина смолами одинаково хорошо описывают модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, что свидетельствует о смешанном механизме сорбции. При этом диффузионные модели сорбции свидетельствуют о смешанно-диффузионном механизме кинетики сорбции нарингенина, связанном с наличием мезопор в смоле. Сорбция нарингенина и ряда модельных соединений (кверцетина, кофейной кислоты, кофеина) подчиняется модели Фрумкина-Фаулера-Гуттенгейма. Показана высокая селективность связывания нарингенин-импринтированных смол по отношению к ряду модельных соединений, которая снижается в ряду кофейная кислота > кофеин > кверцетин. Таким образом, смолы наименее селективны по отношению к кверцетину, который является структурным аналогом нарингенина, что в совокупности с высокой сорбционной ёмкостью насыщения по отношению к кверцетину (26.3 мкмоль/г) позволяет применять их для его извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (проект 2023-227-28) и Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра мирового уровня.

Молекулярно-специфическая сорбция аминокислот полимерами нового поколения

Выборный А.Ю., Степанищенко Е.С., Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

alex-n-z@yandex.ru

Основным методом получения валина, является микробиологическая ферментация с использованием штаммов-продуцентов. Побочным продуктом этого биосинтеза является изолейцин. Из-за схожести в структуре этих веществ необходимо использовать эффективные методы разделения данной смеси.

Современные подходы к разделению веществ включают использование различных сорбентов, среди которых особое внимание уделяется полимерам с молекулярным отпечатком (ПМО). Данные полимеры уже активно используются в различных областях аналитической химии – от хроматографических методов до применения их в качестве модификаторов чувствительного слоя сенсоров. Отличительными чертами этих полимеров являются доступность синтеза и низкая себестоимость, что и способствует такому широкому распространению.

Главным преимуществом ПМО является их способность к селективной сорбции целевых молекул-шаблонов, которые использовались при синтезе полимера. Данная особенность позволяет отделять целевые молекулы от разделяемой смеси.

В рамках данной работы были получены полимеры с молекулярными отпечатками аминокислот валина и изолейцина. В качестве полимерной матрицы применялась полиаминокислота (ПАК), представляющая собой сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Данная полиаминокислота была выбрана из-за простоты получения ПМО путем термоиммизидации, а также из-за возможности регенерации сорбента путем промывки сорбента. Для проведения разделения производили набивку картриджа твердофазной экстракции синтезированным полимером, после чего пропускали разделяемую смесь аминокислот. Эффективность разделения оценивали методом тонкослойной хроматографии. При использовании ПМО-Ile степень извлечения изолейцина при первом пропускании через сорбент составила 70-90%. Примечательно, что при повторном пропускании частично разделённой смеси, валина в элюате не обнаруживается, что свидетельствует об эффективном связывании целевых молекул с сорбентом. Основываясь на этих данных, что при высоких концентрациях возможно частичное прохождение изолейцина вместе с валином (при использовании ПМО-Ile), вероятно, из-за насыщения сорбента.

С целью определения оптимальных условий разделения провели серию экспериментов, в которых варьировались концентрация и скорость пропускания смеси через сорбент. По полученным данным рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D). Помимо этого установлено, что изменение скорости прохождения смеси через сорбент не оказывает влияние на эффективность разделения.

Сорбционное извлечение и спектрофотометрическое определение кверцетина при пробоподготовке QuEChERS

Гадельшина К.И., Завалюева А.С., Карпов С.И.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

kseniyagadelshina12@gmail.ru

Полифенольные соединения представляют обширный класс природных соединений, обладающих множеством полезных свойств, таких как антиоксидантные, противоопухолевые и др. Определение полифенолов в растительных образцах – сложная задача из-за вхождения в состав растений большого количества различных соединений и низкой концентрации полифенолов. Особое внимание уделяется новому методу пробоподготовки QuEChERS («Быстро, просто, дешево, эффективно, надежно и безопасно»), позволяющий быстро, просто и эффективно выделить аналит и его очистить для последующего определения.

Пробоподготовка QuEChERS включает 2 этапа. На первом осуществляется жидкость-жидкостная экстракция с использованием солей: $MgSO_4$ и $NaCl$, роль которых заключается в разделении водной и органической фаз. На втором этапе образец, содержащий органический растворитель (обычно ацетонитрил) и анализируемые компоненты, подвергают дисперсионной твердофазной микроэкстракции (д-ТФМЭ) с сорбентами. Ключевым моментом пробоподготовки является выбор сорбента, позволяющего достигнуть наибольшей точности определения кверцетина в многокомпонентных смесях. Использование в качестве сорбентов силикагеля и его модификаций приводит к частичному поглощению аналита и, как следствие, влияние пробоподготовки на точность определения полифенольных компонентов.

Спектрофотометрическое определение флавоноидов в присутствии аскорбиновой кислоты (антиоксиданта, подавляющего деградацию полифенолов) после пробоподготовки QuEChERS проводили методом Фирордта, что позволило определять концентрации одновременно нескольких аналитов в смеси без их предварительного разделения. В качестве сорбента использовали наноструктурированный аналог SBA-15, синтезированный с добавкой этанольного раствора кверцетина. Для рассматриваемого твердофазного материала отмечено увеличение плотности свободных силанольных групп. При сорбции из ацетонитрильных растворов это приводит к повышению степени извлечения как флавоноидов, так и примесных компонентов. Ранее отмечено существенное снижение сорбционной емкости наноструктурированного кремнезема по кверцетину при содержании воды в водно-ацетонитрильном растворе, равном 10-15 об. %. Для более полярной аскорбиновой кислоты блокировка сорбционных центров гидратной водой выражена в меньшей степени. Полученные результаты позволили использовать синтезированный кремнезем при определении кверцетина в биологически активных добавках после очистки пробы в варианте QuEChERS.

Сорбция легких и тяжелых РЗМ полифункциональными сополимерами

Гоголишвили В.О., Батуева Т.Д., Заболотных С.А.

ИТХ УрО РАН, г. Пермь

viktoria.gogolishvili@yandex.ru

Методом радикальной сополимеризации в присутствии динитрил азодиизомасляной кислоты были получены сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетил-(неопентаноил-, бензоил-)гидразина (ДААГ-АН; ДАНПГ-АН; ДАБЕГ-АН) и диаллиаминофосфониевых солей (ДААФ-BF₄-АН и ДААФ-Cl-АН) с акрилонитрилом. Изучена устойчивость данных полимеров в различных средах, определены их текстурные свойства, рассчитаны значения сорбционной обменной емкости по гидроксид-ионам и по ионам водорода. Полученные сополимеры устойчивы до 260°C, что позволяет использовать их при повышенных температурах.

Исследовано влияние анионного состава водной фазы на комплексобразование и сорбцию легких и тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) – La^{III}, Ce^{III}, Pr^{III}, Nd^{III}, Sm^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Ho^{III}, Er^{III}, Yb^{III} в сернокислых, хлороводородных, азотнокислых, смешанных (H₂SO₄ + H₃PO₄) средах с указанными сополимерами. Изучена кинетика сорбционного процесса. Рассчитаны константы скорости сорбции для моделей псевдопервого и псевдвторого порядка. Анализ изотерм адсорбции тяжелых РЗМ подтверждает энергетически неравномерную поверхность сорбентов, которые со значительно более высокой корреляцией линеаризуются в координатах уравнения Фрейндлиха. В кислых средах для сорбции легких РЗМ превалируют десорбционные процессы: сорбенты не проявляют активности при pH 1 – 5. В смешанных средах сорбция легких РЗМ идет на 30%, в щелочной среде – на 80 – 100%. Из исследуемых легких РЗМ значительно лучше извлекается Sm^{III}. Сорбенты ДААФ-Cl-АН и ДААФ-BF₄-АН не проявляют активности в отношении ионов La^{III} и Nd^{III}. Таким образом, возможно отделение La^{III} и Nd^{III} от Ce^{III}, Pr^{III}, Sm^{III} и Gd^{III} при pH < 2 для ДААФ-BF₄-АН и при pH < 4 для ДААФ-Cl-АН. Показано, что наибольший интерес в качестве сорбентов легких РЗМ представляют ДАБЕГ-АН и ДААФ-BF₄-АН. Сорбция тяжелых РЗМ с сополимерами ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН протекает на 30 – 80%. Лучшие результаты по сорбции тяжелых РЗМ получены в азотнокислых и сернокислых средах. Установлена возможность эффективной сорбции ионов Tb^{III} сополимером ДАБЕГ-АН из кислых растворов и сополимерами ДААГ-АН, ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН из щелочных растворов. Кроме того, удастся разделить пары некоторых РЗМ с коэффициентом разделения $\beta \sim 2-5$. Для ДАНПГ-АН β составляет 3.5 – для пары ионов Tb/Yb, 3.6 – для Ho/Yb и 4.1 – для Er/Yb; для ДАБЕГ-АН β составляет 2.8 – для пары ионов Tb/Yb, 2.5 – для Ho/Tb, 2.1 – для Er/Tb. Для сорбента ДААФ-BF₄-АН коэффициенты разделения β для пары ионов Ce/Gd = 5.4, Ce/Sm = 2.9, Ce/Nd = 2.2; для сорбента ДААФ-Cl-АН β = 4.3 для пары ионов La/Sm, 4.2 – для La/Gd, 2.9 – для La/Pr, 2.0 – для La/Nd. При совместной сорбции легких и тяжелых РЗМ сополимером ДАБЕГ-АН возможно разделение их в нейтральной среде. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают, что азотсодержащие полимеры являются перспективными для разработки современных сорбентов для редкоземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (24-23-00072).

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Кинетика и термодинамика адсорбции 4-(1-нафтилазо)нафтола-1 на поверхности халькопирита

*Гоголишвили В.О., Гусев В.Ю.
ИТХ УрО РАН, г. Пермь
viktor.gogolishvili@yandex.ru*

Понимание механизма адсорбции реагента-собиранителя на поверхности руды и входящих в ее состав минералов может помочь установить зависимость эффективности извлечения металлов от структуры реагента, что, в свою очередь, дает возможность целенаправленного синтеза наиболее эффективных из них. Полученные характеристики адсорбции также позволяют судить о возможной селективности реагента к определенным мономинералам, входящим в состав изучаемой руды. В данной работе изучена адсорбция потенциального реагента-собиранителя 4-(1-нафтилазо)нафтола-1 (НАН) на халькопирите – мономинерале, входящем в состав сульфидной медно-никелевой руды.

Установлены оптимальные условия для прохождения адсорбции НАН на халькопирите: максимальное количество реагента адсорбируется на минерале при температуре 296 К при pH 9, адсорбционное равновесие достигается в течение 10 минут. Кинетические кривые адсорбции при различных температурах лучше всего описываются моделью псевдвторого порядка, таким образом, на кинетику адсорбции оказывает влияние как концентрация реагента, так и число активных центров на поверхности минерала. Значение предельной адсорбции с увеличением температуры остается практически на одном уровне, а значения констант скорости увеличиваются, что может свидетельствовать о хемосорбции реагента на поверхности минерала. Найденное значение энергии активации адсорбции НАН на халькопирите (71.8 кДж/моль), указывает на ее активированный характер.

Наилучшим образом адсорбция НАН на халькопирите при всех исследуемых температурах описывается уравнением Лэнгмюра. Значение константы Лэнгмюра, рассчитанное для адсорбции реагента на халькопирите при температуре 296 К ($3.39 \cdot 10^5$ л/моль), на порядок выше константы адсорбции НАН на сульфидной медно-никелевой руде ($3.00 \cdot 10^4$ л/моль), что может свидетельствовать о селективности данного реагента по отношению к мономинералу. Отрицательные значения энергии Гиббса процесса указывают на его спонтанность, а положительное значение энтальпии свидетельствует о том, что адсорбция реагента является эндотермическим и необратимым процессом. Значения величин энтальпии (212.14 кДж/моль) и дифференциальной теплоты (216.63 кДж/моль) также подтверждают вывод о преимущественно химическом характере адсорбции НАН на халькопирите. Положительное значение энтропии может быть связано с высвобождением большого количества молекул воды, первоначально связанных с поверхностью минерала, при адсорбции на ней реагента.

Определены краевые углы смачивания на поверхности халькопирита до и после обработки раствором НАН для оценки гидрофобизирующей способности реагента. Установлено, что НАН обладает наиболее высокой гидрофобизирующей способностью по отношению к халькопириту при pH 10.0: краевой угол смачивания увеличивается по сравнению с углом на необработанном халькопирите на 19°.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Применение адсорбентов с супрамолекулярной хиральностью для селективного концентрирования энантиомеров

Гуськов В.Ю., Утеева Ж.Д., Белоногов Э.В.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

guscov@mail.ru

Адсорбционное концентрирование энантиомеров является одной из сложных и далёких от решения задач аналитической химии. При необходимости выделить один энантиомер из раствора для дальнейшего анализа, требуется очень высокая энантиоселективность образца адсорбента. К сожалению, энантиоселективность большинства существующих адсорбентов слишком низкая для их применения в процессах пробоподготовки оптически активных аналитов. Так, наиболее универсальные хиральные адсорбенты на основе циклодекстринов, как правило, не обладают коэффициентом энантиоселективности α выше 1.5. Поэтому представляет интерес поиск новых видов хиральных адсорбентов.

В данной работе для селективной адсорбции энантиомеров были использованы адсорбенты на основе супрамолекулярной хиральности. В таких адсорбентах отсутствует элемент асимметрии на уровне молекулы: нет ни центра хиральности, ни оси, ни плоскости. Однако за счёт несимметричного расположения молекул или ионов в кристаллической решётке возможно возникновение супрамолекулярной (надмолекулярной) хиральности. Было показано, что такие адсорбенты способны к селективной адсорбции энантиомеров многих органических веществ. В настоящей работе изучена возможность достижения разделения энантиомеров при их концентрировании на поверхности обладающих супрамолекулярной хиральностью непористых хиральных кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CsCuCl_3 , а также пористых хиральных кристаллов $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$.

Изучение возможности селективного разделения энантиомеров проводилось путём адсорбции из растворов в воде (в случае $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$) и в н-гептане (в случае остальных образцов). В качестве тестовых энантиомеров были выбраны энантиомеры ментола и триптофана; также использовалась рацемическая смесь энантиомеров пентанола-2. Контроль количества адсорбированного вещества проводился методами газовой хроматографии и УФ-спектрометрии. Были получены кинетические кривые и изотермы адсорбции.

Показано, что энантиоселективность на адсорбентах с супрамолекулярной хиральностью определяется не только различием в термодинамике адсорбции энантиомеров, но разной скоростью адсорбции. Кинетика адсорбции вносит дополнительный вклад в хиральное распознавание. За счёт различной скорости адсорбции и десорбции удалось достичь высокой степени разделения энантиомеров. Так, за один акт адсорбции удалось добиться селективного выделения энантиомера пентанола-2 с $ee=96\%$ при применении нанесённых на силикагель хиральных кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При адсорбции энантиомеров триптофана на $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ была обнаружена область на кинетической кривой, в которой оказалось возможно также выделить один энантиомер с $ee>96\%$.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00119).

Новый эффективный способ градиентного разделения органических веществ на сорбенте Hypercarb

Гутенев К.С., Цизин Г.И.

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

g-5676@yandex.ru

Изучен способ градиентного ВЭЖХ-разделения слабо- и сильноудерживаемых органических соединений на пористом графитированном углеродном сорбенте Hypercarb с использованием градиента раствора муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы. На примере гидрофильных слабоудерживаемых соединений в условиях ОФ ВЭЖХ, таких как: алкилфосфоновые кислоты, фосфорорганические пестициды и карбоновые кислоты показано, что ступенчатый градиент муравьиной кислоты без добавки органического растворителя позволяет добиться хорошего разрешения пиков аналитов и снижения пределов обнаружения в 4.4–17.8 раз по сравнению с их разделением в изократических условиях 0.1% муравьиной кислотой.

Кроме того, предложен способ разделения сильноудерживаемых перфторированных карбоновых кислот с помощью градиента муравьиной кислоты и добавки органического растворителя в подвижные фазы.

Показано, что влияние ступенчатого элюирования и состава подвижных фаз является следствием состояния поверхности сорбента, а не элюирующей способностью фаз, и, что вытеснительный «квази-ионнообменный» механизм является наиболее вероятным.

Исследование возможности использования растительных материалов качестве сорбентов для поглощения нефтепродуктов

Джигола Л.А., Дудник А.С., Куняшова О.Д., Шершинева А.И.

Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, г. Астрахань

djegola@mail.ru

Разливы нефти при её добыче, а также аварийность систем трубопроводного, железнодорожного и автомобильного транспортирования нефти и нефтепроводов обостряет проблему охраны окружающей среды. Сорбционный метод является одним из наиболее рациональных и эффективных методов, применяемых для ликвидации нефтяных разливов [1]. Он позволяет быстро и эффективно удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости [2, 3].

В данной работе представлены результаты исследования адсорбции нефтепродуктов (НП) из модельных растворов в статических условиях сорбентами растительного происхождения: рисовой шелухой, опилками липы, скорлупой арахиса, томатным жмыхом. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов выполняли ИК-спектрофотометрическим методом, с помощью прибора «Концентратомер КН-3». Рабочие растворы НП были приготовлены на основе четыреххлористого углерода и ГСО 7822-2000.

Исследуемые сорбенты (отходы сельскохозяйственного производства) являются экологически чистым сырьем и обладает низкой коммерческой стоимостью. Предварительно сорбенты промывали дистиллированной водой, высушивали и просеивали. Установление оптимальных условий адсорбции НП включало в себя определение эффективной концентрации НП, массы сорбента и времени контакта твердой и жидкой фаз. Определение оптимальной массы растительных сорбентов оценивали, рассчитывая статическую обменную ёмкость растительных сорбентов ($COE_{НП}$, мг/г) и степень извлечения нефтепродуктов из модельных растворов (S , %) (табл.1).

Таблица 1. Результаты ИК-спектрометрического определения концентрации НП до и после адсорбции растительными сорбентами, $T=293\text{ K}$, $V_{\text{пробы НП}} = 25\text{ см}^3$

Сорбент	Эффективная концентрация НП, мг/дм ³	Оптимальное время контакта, мин	$COE_{НП}$, мг/г	S , %
Рисовая шелуха	10	40	0,658	75
Опилки липы	5	20	0,463	70
Скорлупа арахиса	20	50	0,793	80
Томатный жмых	20 - 50	20	1,763	40

Анализ результатов, представленных в табл. 1, удовлетворяет условиям ПДК и позволяет сделать вывод, что эффективность исследуемых сорбентов возрастает в следующем ряду: томатный жмых, рисовая шелуха, опилки липы, скорлупа арахиса.

Библиографические ссылки

1. Кальсин, Н.А., Насырова Э.С., Бондарь К.Е., Нафикова Э.В. Природные нефтесорбенты растительного происхождения и их эффективность (обзор зарубежных работ) // Вестник евразийской науки. – 2024. – Т. 16. – № 2.

2. Громыко Н.В. Новые растительные сорбенты для очистки водоемов от аварийных разливов нефти и продуктов на ее основе // Молодой ученый. – 2015. – № 10 (90). – С. 192-195. – URL: <https://moluch.ru/archive/90/18519/>.

3. Бурлака С.Д., Бруяка М.Р. Использование природных и искусственных сорбентов для очистки нефтесодержащих сточных вод // Научные труды КубГТУ. – 2017. – № 7. – С.71-77.

Опыт использования ионообменных патронов для очистки образцов в анализе нервных тканей на содержание свободных аминокислот

Дмитриева Ю.Н., Балахнина М.Н., Аснин Л.Д., Литвинов В.В., Кудинов А.В.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь
ulad925@gmail.com*

Содержание свободных аминокислот в нервных тканях может быть полезным диагностическим признаком нейродегенеративных заболеваний. Для их определения используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ- или масс-спектрометрическим (МС) детектированием. Анализ нервных тканей осложнён наличием в них белков, липидов и других веществ, дающих посторонние пики на хроматограмме. Кроме того, используемые в процессе пробоподготовки нелетучие компоненты буферных смесей (соли натрия) негативно влияют на работу МС-детектора. Для удаления нежелательных примесей, включая нелетучие соли, может быть использован метод твердофазной экстракции на ионообменных смолах. В данной работе рассматривается возможность применения катионообменных патронов для финишной очистки образцов. Использовались патроны Chromabond SA (200 мг/3 мл), Диапак сульфо (200 мг/3 мл) на силикагелевой основе и Диапак сульфо П (200 мг/3 мл) на полимерной основе.

Эксперименты проводились с модельным раствором серина с концентрацией 0,05 мг/мл. Аликвоту раствора дериватизировали с дансилхоридом (1 ч, 40°C) в натрий-ацетатном буфере (рН = 9,5). Реакцию останавливали добавлением 0.4М муравьиной кислоты. Полученную реакционную смесь, объём которой составлял 700 мкл, пропускали через катионообменный патрон, предварительно активированный 0.2М муравьиной кислотой. В качестве элюентов использовали деионизованную воду и HCOONH_4 , HCOOH , NH_4OH различной концентрации. Так же для сравнения использовали 3М KCl , хотя он не отвечает задаче удаления из пробы нелетучих примесей.

Применимость патронов для очистки проб оценивали по степени извлечения из патрона дансилированного серина. Для этого сравнивали площади его пиков на хроматограммах проб до и после их очистки на патроне. Установлено, что патроны Chromabond SA позволяют извлечь 99.5% серина при элюировании деионизованной водой в объеме равном $2.3V_0$ (V_0 – мертвый объем патрона). Патроны марки Диапак удерживают значительную часть аналита даже при использовании сильных элюентов и объемах элюирования достигающих $16V_0$. Максимальная степень извлечения серина с патронов Диапак сульфо (67.4%) достигается при элюировании 1М HCOONH_4 . Патроны Диапак сульфо П характеризуются чрезвычайно высоким удерживанием дансилированного серина. При промывании таким сильным элюентом как 3М NH_4OH удаётся извлечь лишь 2.4% аминокислоты.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-13-00038.

Элементный рентгенофлуоресцентный анализ ионов тяжелых металлов, концентрированных на гидрогеле

Долбня И.В., Антонова А.А., Пьянкова Л.А.
ООО «НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург
metlab@spectronxray.ru

ООО «НПО «СПЕКТРОН» является разработчиком многих аттестованных методик выполнения количественного химического анализа на волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах СПЕКТРОСКАН МАКС, включающих Методику измерений массовой концентрации тяжелых металлов в вентиляционных выбросах рентгенофлуоресцентным методом (ФР.1.31.2011.09285) и Методику выполнения измерений массовой концентрации свинца, цинка, меди, никеля, кобальта, железа, хрома, ванадия, висмута, кадмия, селена, мышьяка в природных, питьевых и сточных водах рентгенофлуоресцентным методом после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на фильтрах (ФР.1.31.2011.09287). Данные методики подразумевают пробоподготовку сорбцией на поверхности и объеме ДЭТАТА-фильтров для анализа вентвыбросов и комплексообразованием на парафинизированных (гидрофобизированных) фильтрах для анализа питьевых и сточных вод. Поскольку фильтрование является сложным и трудоемким процессом, улучшение способов пробоподготовки имеет практический интерес с целью упрощения и интенсификации проведения измерений методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Цель данной работы – разработка новых методик, в которых будет упрощен процесс подготовки градуировочных образцов и анализируемых проб. В качестве объекта исследования выбран гидрогель, так как он обладает хорошей сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов. Для подготовки градуировочных образцов используется метод абсолютного концентрирования, что позволяет полностью поглощать раствор гидрогелем с содержанием различных определяемых ионов тяжелых металлов и расширяет возможности его использования.

Сорбция ионов переходных металлов поли(N-сульфоэтиламинометилстиролами) в динамическом режиме

Долгих И.Ю.¹, Ихсанова В.В.¹, Петрова Ю.С.¹, Пестов А.В.^{1,2}, Землякова Е.О.²

¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

²Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург

inessa-dolgih@mail.ru

Высокая антропогенная нагрузка является причиной загрязнения объектов окружающей среды ионами тяжелых металлов и их соединениями. К таким металлам относятся серебро, медь, цинк, кобальт, никель, кадмий. Именно поэтому важно контролировать их содержание в объектах окружающей среды. Применение сорбционного метода извлечения ионов металлов с их последующим спектрометрическим определением позволяет упростить проведение анализа реальных систем. Целью данной работы являлось изучение сорбции ионов металлов (серебра (I), меди (II), цинка (II), кадмия (II), никеля (II) и кобальта (II)) поли(N-сульфоэтиламинометилстиролом) со степенями модифицирования 0.5 и 0.6 (ПСЭМ 0.5 и ПСЭМ 0.6, соответственно) в динамическом режиме. Сорбенты синтезированы в ИОС УрО РАН. Эксперимент проводили при pH 5.5 в среде аммиачно-ацетатного буферного раствора, исходная концентрация ионов металлов составила 5×10^{-5} моль/дм³. Раствор объемом 90 см³ пропускали через патрон, заполненный навеской ПСЭМ, со скоростью 2 см³/мин. Раствор, выходящий из патрона, собирали порциями по 10 см³. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

На основании полученных данных были построены выходные динамические кривые сорбции ионов переходных металлов, по которым видно, что исследуемые материалы селективно извлекают ионы серебра (I). При этом на выходных кривых для обоих сорбентов наблюдается участок до проскока, а полная динамическая емкость по ионам серебра (I) ПСЭМ 0.5 достигает 92.7, ПСЭМ 0.6 – 133 мкмоль/г. Остальные ионы переходных металлов не извлекаются. Проведена оценка регенерационных свойств сорбента. Установлено, что наиболее эффективным регенерантом является 1 %-ый раствор тиомочевины в 1 М азотной кислоте, нагретый до температуры 40 °С.

Особенности применения коллоидных квантовых точек для определения антибиотиков антрациклинового ряда

Дрозд Д.Д., Цюпка Д.В., Худина Е.А., Горячева И.Ю.

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

drozddd@sgu.ru

Антибиотики антрациклинового ряда (ААР) широко применяют при терапии злокачественных опухолевых новообразований различного происхождения. Действие препаратов данного ряда основано на процессе ингибирования синтеза нуклеиновых кислот и нарушении транспортных функций клеточной мембраны. Цитотоксическое действие ААР не является избирательным по отношению к опухолевым клеткам, что обуславливает необходимость точного подбора индивидуальной дозировки препарата для каждого пациента. На сегодняшний день основным клиническим методом определения ААР является жидкостная хроматография со спектрофотометрическим, либо спектрофлуориметрическим детектированием, однако данный метод далеко не всегда обладает достаточной скоростью и производительностью. В связи с этим, одной из актуальных задач прикладной аналитической химии является разработка простых экспресс-методов для определения ААР. Перспективным решением является применение коллоидных квантовых точек (ККТ) в качестве элемента сенсорной системы. ККТ – это полупроводниковые фотолюминесцентные нанокристаллы, путем модификации поверхности которых можно добиться повышения их сродства к молекулам ААР.

В работе представлены концепции сенсорных систем для определения ААР, основанных на тушении фотолюминесценции ККТ при образовании комплекса с молекулами аналита. Полученные данные позволяют рассматривать ККТ не только в качестве источника аналитического сигнала, но и как элемент, выполняющий функцию сорбента. Представлены некоторые аналитические характеристики прототипа сенсорной системы, достигнутые в модельных условиях для некоторых ААР, а также потенциальные ограничения и возможные перспективы развития предлагаемого решения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00380.

Концентрирование индикаторных веществ в полиметакрилатной матрице при гидродинамических исследованиях с регистрацией колориметрического отклика на смартфоне

Елькин Е.С., Волгина Т.Н., Серебряков К.В., Гавриленко М.А.

Томский политехнический университет, г. Томск

dce@mail.ru

Трассерный индикаторный метод (ТИМ) исследования является эффективным способом получения точных оценочных характеристик нефтяного пласта на всех этапах разработки. ТИМ основан на введении в контрольную нагнетательную скважину заданного объема меченой трассерным веществом (ТВ) жидкости, однако, этот способ не включен в перечень гидродинамических методов исследований по причине длительного ожидания результатов.

Проведено исследование твердофазной экстракции ТВ в прозрачную полиметакрилатную матрицу (ПММ) с изменением интенсивности цвета сенсора как колориметрического сигнала (таблица) во внелабораторных условиях. Построена математическая модель цветообразования и реализация на ее основе интерпретации колориметрического сигнала на смартфоне.

Таблица 1. Характеристики ПММ сенсоров для основных ТВ с различной регистрацией сигнала (СФ – спектрофотометрия; ВЗ – визуальная оценка; СМ – колориметрия на смартфоне; ФЛ – флуориметрия)

ТВ	t, мин	До	После	Предел обнаружения, мг/дм ³			
				СФ	ВЗ	СМ	ФЛ
Уранин	20			0.01	0.1	0.05	10 ⁻⁴
Эозин	20			0.02	0.3	0.02	10 ⁻⁴
Пиранин	<10			0.005	0.02	0.01	-
Родамин 6Ж	<10			0.005	0.05	0.01	10 ⁻⁴
Красный 6С	1-2			0.005	0.03	0.01	-
Оранжевый прямой	1-2			0.005	0.05	0.02	-
Кислотный красный	1-2			0.005	0.04	0.01	-
Толуидиновый синий	<5			0.005	0.06	0.01	-
Эритрозин	<5			0.005	0.05	0.01	10 ⁻⁴
Роданид-анион	30			0.08	0.3	0.1	-
Нитрат-анион	30			0.02	0.1	0.02	-
Фторид-анион	10			0.02	0.1	0.02	-

Переход на внелабораторный способ определения на месте отбора пробы и замена аналитического оборудования на комбинацию смартфона и ПММ позволяет исключить транспортировку образцов пластовой жидкости при определении на месте отбора через смартфон и снизить количество ТВ за счет эффекта концентрирования вещества в объеме ПММ из пробы. Внелабораторное определение с помощью смартфона реализовано в виде программного обеспечения, разделяющего изображение сенсора на R, G, B цветовые каналы, интенсивность, одного из которых пропорциональна концентрации ТВ в сенсоре.

Работа поддержана Российским Научным Фондом по проекту 24-24-00160.

Сорбция молибдат- и ванадат-ионов на силикагеле, модифицированном моноэтаноламином

Заболотных С.А.^{1,2}, Нужина Е.К.², Горохов В.Ю.¹, Чеканова Л.Г.¹

¹*Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь,*

²*Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь*
zabolotsveta@mail.ru

Получен сорбент на основе силикагеля марки АСК (СТО 61182334-031-2015) с ковалентно закрепленным на поверхности моноэтаноламином. В кислой среде поверхность образца приобретает положительный заряд [1]. Это позволяет рассматривать данный материал в качестве сорбента для ионов металлов, которые в растворах существуют в виде анионов, например, молибдена (VI) [2] или ванадия (V). В связи с этим изучена сорбция молибдат- и ванадат-ионов из сульфатных, нитратных или хлоридных растворов на модифицированном силикагеле при pH среды 0–7.

Сорбцию проводили при начальной концентрации ионов Mo(VI) и V(V) 0.001 моль/л в присутствии 0.1 моль/л сульфата, нитрата или хлорида натрия.

В сульфатной среде возможно извлечение ионов Mo(VI) на 60–64% в интервале pH 2.8–3.6. В среде хлорида натрия наблюдается выраженный максимум извлечения (54.6%) при pH среды 2.6. В присутствии нитрат-ионов наибольшая сорбция ионов молибдена (VI) (56–60%) наблюдалась при pH 2.8–3.4. Исходя из форм существования молибдена (VI) в растворах в зависимости от реакции среды, можно предположить, что сорбция протекает в виде HMoO_4^- .

Сорбция ионов VO_3^- на модифицированном силикагеле в различных средах не превышала 60%, интервал pH наибольшего извлечения составил 2.8–6.1. Можно предположить, что на полученном материале возможно сорбционное разделение ионов молибдена (VI) и ванадия (V) при регулировании pH раствора. В связи с тем, что данные элементы при совместном присутствии мешают определению друг друга, полученные результаты можно использовать для пробоподготовки образцов перед анализом.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8.

Библиографические ссылки

1. Заболотных С.А., Горохов В.Ю. // Материалы II Международной научно-практической конференции «Химия, экология и рациональное природопользование» (г. Магас, 29 ноября 2023 г.). Махачкала: Издательство АЛЕФ, 2023. С. 50–57.

2. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 3. С. 309–315.

Наноструктурированные кремнеземы при твердофазной экстракции полифенольных соединений

Завалюева А.С., Карпов С.И., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

a-kh-01@yandex.ru

Упорядоченные мезопористые кремнеземы находят применение в различных областях, в том числе в аналитической химии, вследствие узкой дисперсии свойств и высокоразвитой поверхности. Ранее на примере аналогов МСМ-41 с размером пор 3-4 нм отмечена большая эффективность сорбционного концентрирования веществ различной полярности по сравнению с традиционными неупорядоченными твердофазными материалами. Актуальным остается рассмотрение кремнеземов с большим размером пор и толщиной стенок (аналоги SBA-15 и KIT-6), которые характеризуются высокой стабильностью, поэтому пригодны для использования при твердофазной экстракции и жидкостной хроматографии. Особый интерес вызывают материалы с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов.

Наноструктурированные аналоги SBA-15 получали золь-гель методом с гидротермальной обработкой. Синтез кремнеземов с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов проводили с добавкой этанольных растворов кверцетина и дигидрокверцетина. Сорбционное концентрирование и разделение полифенольных соединений на упорядоченных мезопористых кремнеземах изучали в динамических условиях в варианте фронтальной хроматографии.

Основное внимание в настоящей работе уделено рассмотрению эффективности сорбционного концентрирования флавоноидов, в том числе из многокомпонентных растворов веществ с близкой структурой и физико-химическими свойствами, на синтезированных аналогах SBA-15. Отмечено, что высокая эффективность сорбционного концентрирования флавоноидов на кремнеземе с молекулярными отпечатками полифенолов сохраняется в присутствии аскорбиновой кислоты и коричных кислот с разным числом гидроксильных групп. Показано, что это позволяет использовать синтезированные материалы при извлечении, очистке и концентрировании рассматриваемых аналитов в вариантах твердофазной экстракции с минимальными потерями целевых компонентов для их последующего определения методами спектрофотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Сорбционное концентрирование благородных металлов модифицированными углеродными наноматериалами для анализа черносланцевых пород методом МС-ИСП

*Захарченко Е.А., Хлуднева А.О., Казин В.И., Догадкин Д.Н., Тюрин Д.А.,
Громяк И.Н., Колотов В.П.*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
e-zakharchenko@yandex.ru*

Разработка эффективных методов концентрирования и определения ультранизких (нг/г) концентраций благородных металлов (БМ) в геологических образцах является актуальной и одной из наиболее сложных задач аналитической химии на протяжении ряда лет. Ведущую роль при добыче золота в РФ сегодня играют месторождения чёрных сланцев. Интерес к черносланцевым породам сохраняется не только благодаря их потенциалу как источников стратегически важного сырья, но и потому, что БМ часто являются индикаторами различных геохимических процессов. Однако анализ черных сланцев даже таким чувствительным инструментальным методом как МС-ИСП осложнен рядом проблем. Прямое определение БМ в присутствии макрокомпонентов требует многократного разбавления пробы и приводит к значительной систематической погрешности результатов из-за спектральных интерференций. Кардинальным способом устранения влияния макрокомпонентов и, следовательно, интерференций является проведение процедуры предварительного сорбционного концентрирования БМ. Использование в качестве сорбентов модифицированных углеродных наноматериалов, с последующим определением БМ в фазе сорбента (после его разложения), исключает стадию десорбции, упрощает последующий МС-ИСП анализ, обеспечивая относительно высокий коэффициент концентрирования аналитов.

Для концентрирования БМ из солянокислых сред нами были разработаны сорбенты, синтез которых осуществляется путем нековалентной модификации углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок или мезопористого углерода, ТГТУ, Тамбов) 2-меркаптобензотиазолом или 2-меркаптобензимидазолом в среде ацетона. Сорбенты характеризуются химической чистотой и устойчивостью в кислых средах, в том числе при термическом и микроволновом нагреве. Рассмотрены особенности использования сорбентов при проведении концентрирования. Особое внимание уделено изучению селективности извлечения БМ в присутствии макрокомпонентов и элементов, вносящих спектральные интерференции при МС-ИСП анализе образцов. Эффективность разработанных подходов подтверждена на примере анализа стандартных образцов черносланцевой породы СЛГ-1 и СЛГ-1а, включающего разложение образцов массой 1 г с использованием бифторида аммония [1], последующее концентрирование БМ сорбентом на основе мезопористого углерода и 2-меркаптобензимидазола, разложение сорбента в МВ-системе и МС-ИСП определение БМ в фазе сорбента.

Библиографические ссылки

1. Колотов В.П., Казин В.И., Захарченко Е.А. и др. Пробоподготовка образцов черных сланцев большой массы с использованием бифторида аммония для комплексного анализа методами МС/АЭС-ИСП. // ЖАХ. 2025.

Применение хитозана и наночастиц золота в качестве модификаторов электрофоретических систем для разделения биологически активных соединений

*Зиангирова Э.Р., Колобова Е.А., Соловьева Е.В., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
st097674@student.spbu.ru*

Капиллярный электрофорез (КЭ) – экспрессный метод разделения заряженных и нейтральных аналитов. Ограничения метода, связанные с недостаточной селективностью разделения и сорбцией основных аналитов, решаются использованием модификаторов фонового электролита (ФЭ) и внутренней поверхности стенок капилляра.

В качестве модификаторов успешно зарекомендовали себя полимеры благодаря множеству функциональных групп, а также наночастицы золота за счет высокой удельной поверхности и легкости модификации.

В данном исследовании в качестве модификаторов испытаны: малоизученный высокомолекулярный хитозан со степенью деацетилирования 95%, цитрат-стабилизированные наночастицы золота (цНЧЗ@хитозан), модифицированные хитозаном, и хитозан-стабилизированные НЧЗ (НЧЗ@хитозан).

Таким образом, цель – выявление возможностей хитозана и наночастиц золота в составе электрофоретических систем для разделения аналитов различной природы.

Установлено, что хитозан образует стабильное физически адсорбированное покрытие: при рН ФЭ 2 генерировался обращенный электроосмотический поток, скорость которого от анализа к анализу и после воздействия различными растворами без добавления полимера ФЭ не менялась. Сформированные покрытия апробированы при разделении кислотных и основных аналитов, нестероидных противовоспалительных средств (НПВС) и β -блокаторов. В двухфазных хиральных системах (на стенках капилляра – хитозан, в составе ФЭ – второй хиральный селектор: 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин или ванкомицин) проведено разделение энантиомеров β -блокаторов и НПВС с высокой энантиоселективностью.

Модификаторы на основе цНЧЗ@хитозан и НЧЗ@хитозан, в свою очередь, не образуют стабильных покрытий. Однако их присутствие в составе ФЭ позволило значительно увеличить эффективность и селективность разделения дансильных производных аминокислот. Полученные результаты указывают на перспективность применения полимеров в сочетании с наночастицами в качестве модификаторов для расширения аналитических возможностей КЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00378) и Санкт-Петербургского государственного университета (НИР № 122040800256-8), а также при использовании оборудования междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

Сорбционное концентрирование форм селена разнолигандными и смешанными сорбентами

Зыкова А.И., Бородина Е.В., Лосев В.Н.

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

Сибирского федерального университета, г. Красноярск

a-n-n07@mail.ru

Селен может быть, в зависимости от его формы и концентрации, как жизненно необходимым микроэлементом, так и оказывать токсическое действие. Регулярное употребление продуктов и питьевой воды с повышенным содержанием токсичных форм селена может вызывать эндокринные и неврологические расстройства. В воде селен представлен преимущественно неорганическими формами (селенат и селенит), которые оказывают наиболее сильное токсическое действие на человека из-за высокой растворимости и биодоступности. При этом соединения Se(IV) в несколько раз токсичнее Se(VI). Поэтому важно контролировать не только общее содержание селена в питьевой и природной воде, но и то, какими формами он представлен. В настоящей работе разделение Se(IV) и Se(VI) достигается путем их селективного элюирования после сорбции билигандными и смешанными сорбентами, содержащими меркапто- и аминопропильные группы.

Исследованы закономерности сорбционного концентрирования Se(VI) и Se(IV) сорбентами на основе кремнезема, химически модифицированного одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами при их различной поверхностной концентрации и различном мольном соотношении, а также сорбентами, полученными смешением кремнезёмов, химически модифицированных только меркаптопропильными или аминопропильными группами.

Se(IV) количественно (97-99 %) извлекается билигандными и смешанными сорбентами в диапазоне 2 М HCl – pH 8 за счет взаимодействия с меркаптопропильными группами сорбентов по комплексообразующему механизму, а Se(VI) – в диапазоне pH 2 – 7 за счет ионообменного взаимодействия с протонированными аминогруппами. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. С увеличением поверхностной концентрации аминопропильных групп монолигандных и билигандных сорбентов наблюдается количественное извлечение Se(VI) из более кислых растворов. Сорбционная емкость билигандных и смешанных сорбентов пропорциональна концентрации закрепленных групп.

Билигандные и смешанные сорбенты количественно извлекают обе неорганические формы селена из водных растворов с pH 2 – 7, что использовано для их сорбционного концентрирования в динамическом режиме. Поскольку билигандные и смешанные сорбенты извлекают обе формы селена, то их разделение возможно на стадии десорбции. Количественная десорбция Se(VI) с поверхности билигандных и смешанных сорбентов достигается пропусканием через колонку 2 М HCl, при этом Se(IV) остается в фазе сорбента за счет прочного связывания с меркаптопропильными группами и десорбируется 5%-ным раствором унитиола в 2М HCl. Содержание форм селена определяют в десорбирующих растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Разработанные методики сорбционно-масс-спектрометрического определения форм селена опробованы при анализе природных подземных и шахтных вод Республики Тыва.

Закономерности образования комплексов ионов металлов на поверхности химически модифицированных кремнезёмов в зависимости от концентрации привитых серосодержащих групп

Зыкова А.И., Лосев В.Н.

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

Сибирского федерального университета, г. Красноярск

a-n-n07@mail.ru

Кремнезёмы, химически модифицированные комплексообразующими группами (ХМК), применяются для концентрирования и определения металлов атомно-спектрометрическими методами в растворах после их десорбции с поверхности сорбентов или непосредственно в фазе сорбентов молекулярно-спектроскопическими методами. Количество закрепленных на поверхности кремнезёма групп оказывает значительное влияние не только на величину сорбционной емкости, но и на состав, образуемых на поверхности ХМК комплексов ионов металлов с привитыми группами.

Влияние концентрации привитых серосодержащих групп на состав и окраску комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(II), Pt(II), Ru(III) и Os(III) показано на примере меркаптопропильных групп различной концентрации (0,03–1,0 ммоль/г) и групп производных тиомочевины (0,1–0,5 ммоль/г), химически закрепленных на поверхности микропористых и мезопористых кремнезёмов. Показано, что при низкой концентрации ионов металлов и высокой концентрации привитых групп на поверхности ХМК образуются координационно-насыщенные (по привитому лиганду) комплексы. При снижении концентрации привитых групп и увеличении концентрации ионов металлов на поверхности ХМК образуются координационно-ненасыщенные комплексы, способные координировать «внешний» лиганд (дитизон или тиокетон Михлера) из раствора с образованием на поверхности разнолигандных комплексов. При одинаковой концентрации закрепленных на поверхности кремнезёмов серосодержащих групп наибольшее количество координационно-насыщенных комплексов образуется при использовании в качестве матрицы микропористых кремнезёмов.

Разработан комплекс методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов непосредственно в фазе сорбентов в виде их окрашенных комплексов с привитыми группами и в виде разнолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном или тиокетоном Михлера с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мкг/0,1 г сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.

Полимеры с молекулярными отпечатками – перспективный класс сорбентов

Зяблов А.Н., Выборный А.Ю.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

alex-n-z@yandex.ru

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) получаемые с помощью метода молекулярных (матричных) отпечатков или молекулярного импринтинга становятся все более привлекательными для практического применения, что обусловлено их высокой стабильностью, селективностью, простотой получения и др. Наиболее часто ПМО используют в качестве сорбентов для разделения и концентрирования веществ, в частности, в молекулярно-импринтированной твердофазной экстракции (MISPE), а также в хроматографии, нанотехнологиях, сенсорных системах.

Так при разработке ПМО-сенсоров особое внимание уделяется способности полимерного слоя распознавать целевые молекулы в многокомпонентных жидких средах, что позволяет определять аналит без дополнительной пробоподготовки.

Области применения ПМО постоянно расширяются. Это связано с тем, что основное внимание, в настоящее время, уделяется расширению перечня шаблонов для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками.

Сброс мешающих элементов (Zr, Hf, Ta, W, Y) на сорбентах с функциональными группами Д2ЭГФК для определения благородных металлов в черных сланцах методом МС-ИСП

Казин В.И., Захарченко Е.А., Хлуднева А.О., Тюрин Д.А., Колотов В.П.

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

kazin98@list.ru

Определение благородных металлов (БМ) в черных сланцах представляет собой непростую аналитическую задачу. Это связано как со сложным матричным составом образцов, так и с ультранизкими концентрациями определяемых элементов. Использование для определения БМ метода МС-ИСП, отличающегося низкими пределами обнаружения, часто затруднено из-за спектральных интерференций, обусловленных присутствием в значимых концентрациях Zr, Hf, Ta, W, Y и др. элементов, приводящих к появлению систематической погрешности в десятки-сотни процентов в зависимости от аналита.

Одним из способов решения данной проблемы является включение в схему определения БМ стадию предварительного отделения интерферирующих элементов. Из литературы известно, что эффективное отделение основных мешающих элементов из азотнокислых и солянокислых растворов возможно с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты Д2ЭГФК [1].

Нами протестирована сравнительная эффективность двух сорбционных материалов с функциональными группами Д2ЭГФК. Это коммерчески доступный сорбент Ln-resin (TrisKem Int.) и твердофазный экстрагент, синтезированный в лаборатории. Последний получали путем импрегнирования носителя – сверхсшитого полистирола (ССПС, Макронет, Ryogolite) раствором Д2ЭГФК в дихлорэтаноле.

В ходе работы были исследованы сравнительные сорбционные свойства сорбентов в статических и динамических режимах в солянокислых и азотнокислых растворах. Для тестирования сорбентов в динамическом режиме, колонки Biotage (3 мл, $\varnothing_{\text{вн}}$ 0,9 см) заполняли исследуемыми сорбентами, масса которых составляла обычно 200 мг. Объем раствора, содержащего Zr, Ta, Hf, W, Lu, Mo, Y и БМ, составлял от 2 до 15 мл. Выбраны условия сорбции (0,3 М HCl), обеспечивающие количественное извлечение интерферирующих элементов на колонке, при этом БМ полностью остаются в элюате. Оба сорбента одинаково эффективны для решения поставленной задачи.

Эффективность подхода подтверждается результатами определения БМ в образцах черных сланцев СЛг-1а и СЧС-1а. после их кислотной минерализации [2] и сорбционного отделения мешающих элементов.

Библиографические ссылки

1. McAlister D.R., Horwitz E.P. Characterization of extraction of chromatographic materials containing Bis (2-ethyl-1-hexyl) Phosphoric Acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) phosphonic acid, and Bis (2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl) phosphinic acid // Solvent extraction and Ion exchange. 2007. Т. 25. № 6. Р. 757-769.

2. Колотов В.П., Казин В.И., Захарченко Е.А., Громяк И.Н. Пробоподготовка образцов черных сланцев большой массы с использованием бифторида аммония для комплексного анализа методами МС/АЭС-ИСП // Журнал аналитической химии. № 7. 2025.

Выбор конструкционных материалов рентгеноспектрального сепаратора для повышения контрастности при измерении эффективного атомного номера среды в процессе сепарации и обогащения природных и промышленных материалов

Калинин Б.Д., Каминский Е.Ю.

ООО «Прецизионные технологии», г. Санкт-Петербург

kalinin_boris@mail.ru

С увеличением эффективного атомного номера исследуемого материала интенсивность рассеянного излучения уменьшается, что связано с изменением отношения массового коэффициента рассеяния к массовому коэффициенту ослабления. Эта зависимость используется в процессах сепарации и обогащения руд, природных и промышленных материалов с применением рентгеноспектральных сепараторов, для которых ключевым параметром является контрастность измерения эффективного атомного номера среды. Для повышения точности и эффективности сепарации необходимо оптимизировать выбор конструкционных материалов и компонентов сепаратора, включая рентгеновские трубки, фильтры первичного, рассеянного и флуоресцентного излучения, а также геометрию рентгенооптической схемы и наполнение газовых пропорциональных счетчиков.

Типичными задачами, решаемыми с помощью рентгеноспектральных сепараторов, являются анализ и контроль состава руд и хвостов обогащения цветных металлов на ленте транспортера или в вагонетках, где, например, концентрации меди или никеля могут составлять десятые доли процента, а концентрация железа достигать десятков процентов. Другим примером является сортировка алмазосодержащей породы, когда происходит разделение породы на полезный минерал и отвал. Также предложенные методы могут быть использованы для обнаружения примесей с высоким атомным номером в высокочистых металлах или их соединениях.

Одним из недостатков применяемых сегодня методов является их низкая чувствительность к изменению эффективного атомного номера изучаемого объекта. В результате проведенных исследований предложены новые конструкции приборов, а также схемы проведения экспериментов, позволяющие повысить чувствительность при измерении эффективного атомного номера анализируемого материала. В частности, предложены варианты рентгеновских трубок, позволяющие подбирать оптимальное первичное излучение, а также фильтры первичного излучения, изготовленные из материалов, энергия K -края поглощения которых превышает энергию характеристической линии рентгеновской трубки. Для детекторов также предложены фильтры из материалов, энергия K -края поглощения которых расположена между линиями когерентно и некогерентно рассеянного излучения характеристической линии рентгеновской трубки.

Для повышения точности измерений предложен метод сравнения интенсивности рассеянного от сепарируемого материала излучения и расположенного за ним экрана с эффективным атомным номером, промежуточным между эффективными атомными номерами отбираемого материала и пропускаемой породы. Рассмотрены конструкции сепаратора, в которых сочетание различных материалов анодов рентгеновских трубок, селективных фильтров, газового наполнения пропорциональных счетчиков и выбора угла рассеяния позволяет повысить контрастность аналитического сигнала. Все это обеспечивает более высокую точность измерений и, как следствие, повышение эффективности процессов сепарации и обогащения.

Упорядоченные мезопористые кремнеземы при концентрировании и разделении флавоноидов

Карпов С.И., Завалюева А.С., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

karsiv@mail.ru

Наноструктурированные кремнеземы получают широкое распространение при извлечении, концентрировании и разделении полифенольных веществ, в том числе для их спектроскопического и хроматографического определения. Наиболее интенсивно развивается направление использования упорядоченных мезопористых кремнеземов в современных вариантах твердофазной экстракции (ТФЭ) и хроматографии. Актуальность изучения аналогов МСМ-41 и SBA-15 обусловлена рядом их уникальных свойств – удельной площадью поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, и объемом мезопор более $1 \text{ см}^3/\text{г}$, обеспечивающих их значительную сорбционную способность. Варьирование типа структуры материала, степени упорядоченности позволяет выбирать кремнеземы как для пробоподготовки (извлечения аналитов), так и для концентрирования и разделения близких по природе и свойствам веществ. Принципиальной особенностью являются преимущества упорядоченных кремнеземов в динамике сорбции. Они обеспечивают большую эффективность сорбционного концентрирования аналитов и возрастание эффективности слоя сорбентов в колоночных вариантах жидкостной хроматографии.

Основное внимание уделено рассмотрению наноструктурированных кремнеземов как в классических ТФЭ, так и современных вариантах твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), микроэкстракции матричным твердофазным диспергированием и дисперсионной ТФЭ (д-ТФЭ). Использование рассматриваемых кремнеземов позволяет значительно повысить полноту извлечения аналитов, улучшить метрологические характеристики определения биологически активных веществ в сложных многокомпонентных матрицах реальных объектов анализа. Простота модификации упорядоченных кремнеземов позволяет регулировать селективность твердофазных материалов к аналитам. Особое внимание важно уделить варианту пробоподготовки QuEChERS, предполагающему извлечение примесных компонентов с использованием д-ТФЭ. Преимущества упорядоченных кремнеземов при их использовании на стадии извлечения и концентрирования аналитов в вариантах твердофазной экстракции, а также хроматографического разделения близких по природе веществ дают возможность расширить диапазон линейности отклика аналитического сигнала, в особенности, спектроскопических методов анализа, и снижать пределы обнаружения ионов и молекул при определении полифенольных веществ в реальных объектах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Сорбционная очистка сополимера N-винилпирролидона с N-винилсалицилиденимином от салицилового альдегида на сверхсшитом полимерном сорбенте

Кириллов А.С., Дубров Е.Н., Горшков Н.И., Красиков В.Д.

Филиал НИИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, г. Санкт-Петербург

a.kirillov2622@gmail.com

Одним из эффективных методов получения водорастворимых полимеров медико-биологического назначения (например, сополимеров на основе N-виниламидов), используемых в качестве носителей лекарств, биологически активных веществ или металлов, являются реакции полимераналогичных превращений. Эти процессы требуют избытка модифицирующего агента и сопровождаются необходимостью последующей очистки целевого продукта. Применяемые для выделения и очистки таких полимеров методы (экстракция, осаждение, диализ, эксклюзионная хроматография) трудоёмки, малоэффективны и требуют значительных объёмов растворителей. Альтернативой могут служить хроматографические методы группового разделения (твёрдофазная экстракция, флэш-хроматография, сорбционная очистка), однако их использование ограничено из-за недостаточного выбора сорбентов с подходящими свойствами. В этой связи перспективными представляются сверхсшитые полимерные сорбенты с развитой микропористой структурой. Таким образом, цель работы заключалась в синтезе сверхсшитого полимерного сорбента для сорбционной очистки сополимера N-винилпирролидона с N-винилсалицилиденимином – макромолекулярного хелатора для связывания ионов металлов – от салицилового альдегида.

В работе синтезирован сверхсшитый полимерный сорбент на основе гелевого сополимера стирола с 2 мол. % дивинилбензола, полученного радикальной суспензионной полимеризацией. На основании данных метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота рассчитаны значения площади удельной внутренней поверхности ($924 \text{ м}^2/\text{г}$), общего объема пор ($0.59 \text{ см}^3/\text{г}$), объема микро- ($0.44 \text{ см}^3/\text{г}$) и мезопор ($0.15 \text{ см}^3/\text{г}$). Структура сорбента подтверждена методом ИК-спектроскопии.

В ходе статических и динамических сорбционных экспериментов было выявлено, что синтезированный сорбент не удерживает синтетические гидрофильные полимеры – поли-N-винилпирролидон и сополимер N-винилпирролидона с N-виниламином. Также было установлено, что максимальная сорбционная емкость в отношении салицилового альдегида составляет 590 мг/г . Определены сорбционные характеристики, такие как объем до проскока, динамическая и полная сорбционная емкость, по отношению к салициловому альдегиду в динамических условиях.

Проведена сорбционная очистка сополимера N-винилпирролидона с N-винилсалицилиденимином, полученного взаимодействием реакционноспособных аминогрупп исходного сополимера с салициловым альдегидом, на картридже с синтезированным сорбентом. Чистота сополимера после сорбционной очистки подтверждена методом УФ-спектроскопии. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения сверхсшитых полимерных сорбентов в качестве сорбционных материалов для экспрессной очистки водорастворимых полимеров от низкомолекулярных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 1023031700036-2-1.4.4).

Установление перспектив использования сорбентов на основе сшитых поливинилимидазолов для разделения и концентрирования ионов благородных металлов

*Кузнецова К.Я.¹, Гонюкова А.Д.¹, Торрес Д.Ф.¹, Петрова Ю.С.¹,
Пестов А.В.^{1,2}, Неудачина Л.К.¹*

¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

²Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург

lorunova.97@mail.ru

Современные спектральные методы анализа не всегда обеспечивают необходимую чувствительность определения благородных металлов в составе вторичного сырья и объектов окружающей среды. В связи с этим в настоящее время разрабатываются и оптимизируются методы, позволяющие селективно извлекать благородные металлы из таких объектов. Сорбционные методы разделения и концентрирования являются достаточно экспрессными, нетрудоемкими и доступными и позволяют наиболее эффективно извлекать целевой компонент.

Целью данной работы являлось выявление направлений использования сорбентов на основе сшитых поливинилимидазолов (ПВИ) для разделения и концентрирования благородных металлов при их сорбции из солянокислых растворов. Сорбенты синтезированы и идентифицированы в ИОС УрО РАН под руководством к.х.н. Александра Викторовича Пестова.

Методом ограниченного объема исследована сорбция ионов серебра (I), золота (III) и палладия (II) из солянокислых растворов в диапазоне pH 1.0–5.0 и из растворов с концентрацией HCl 1, 2, 3 моль/дм³. Установлено, что исследуемые материалы в широком диапазоне pH проявляют селективность по отношению к ионам благородных металлов, степень извлечения которых закономерно снижалась при сорбции из растворов с концентрацией HCl 1, 2, 3 моль/дм³. В этих же условиях возрастает сорбция кадмия (II) и цинка (II), что связано с устойчивостью их хлоридных комплексов и их извлечением по анионообменному механизму. Поскольку в широком диапазоне кислотности исследуемые сорбенты проявляют себя в качестве групповых по отношению к ионам благородных металлов, определенный интерес представляло установление возможности их использования для разделения рассматриваемых ионов.

Так, в случае сорбента на основе поливинилимидазола, сшитого эпихлоргидрином, исследована возможность разделения золота (III) и палладия (II) за счет варьирования кислотности раствора. Показано, что проведение сорбции из 1 моль/дм³ HCl позволяет извлекать палладий (II) на 85 % от общего его содержания в растворе, а степень извлечения золота (III) при этом не превышает 22 %. При последующей сорбции из раствора с pH 2.0 происходит совместное извлечение оставшихся ионов благородных металлов. Однако, поскольку большая часть палладия (II) была извлечена на предыдущей стадии, сорбент во втором цикле концентрирования обогащается главным образом золотом (III).

Определены оптимальные регенеранты для десорбции ионов металлов с исследуемых сорбентов, благодаря чему могут быть получены растворы, обогащенные преимущественно одним ионом металлом.

Показано, что поливинилимидазолы могут применяться для селективного и количественного извлечения ионов благородных металлов из сложных по составу растворов, моделирующих реальные объекты.

Исследование пористой структуры полимерного сорбента полисорб-1 методом малоуглового рассеяния и адсорбции

Кулемин В.В., Кулюхин С.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

kulem-ipc@yandex.ru

В настоящей работе с применением методов сорбции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получены данные о пористой структуре и механизме адсорбции ТБФ на полисорбе-1, представляющего собой сополимер стирола с 40% дивинилбензола в присутствии 100% порообразователя - изооктана (образец 1) или бензина БР-1(образец 2).

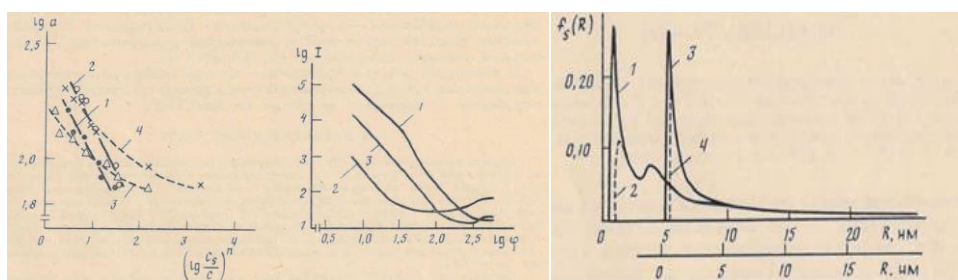


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Изотермы адсорбции (20°C) ТБФ из водных растворов на сорбентах:

1 – образец 1; 2 – образец 2 при $n = 1$; 3 – образец 2; 4 – образец 2 при $n = 2$

Рис. 2. Зависимости интенсивности рассеянного излучения на образце 1 от угла

рассеяния в логарифмических координатах: 1 – сухой сорбент; 2 – сорбент, насыщенный ТБФ; 3 – сорбент, насыщенный этиленгликолем

Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения поверхностей пор по радиусам инерции: 1 – сухой образец 1; 2 – образец 1, насыщенный ТБФ; 3 – сухой образец 2; 4 – образец 2, насыщенный ТБФ

Из рис. 1 видно, что изотермы при $n = 1$ являются прямыми линиями и соответствуют случаю адсорбции на непористом сорбенте или случаю, когда поры значительно превышают размер сорбируемой молекулы. Так как размер (диаметр) молекулы ТБФ составляет $\sim 0,88$ нм, то на основании адсорбционных данных можно предположить, что сорбируемое вещество будет поглощаться главным образом в мезопорах и макропорах. Интенсивности рассеяния на образце 1 приведены в логарифмических координатах на рис. 2. Для сравнения, помимо ТБФ, приведены данные для этиленгликоля, размер молекулы которого меньше, чем у ТБФ. Кривые для этиленгликоля занимают промежуточное положение между сухим образцом и образцом, насыщенным ТБФ. На рис. 3 приведены кривые распределения пор по размерам сорбентов 1 и 2. Из сопоставления площадей под кривыми 1 и 2, а также 3 и 4 следует, что для адсорбции ТБФ доступно $\sim 80\%$ общей поверхности пор. Сорбция ТБФ происходит, в основном, в мезопорах, что соответствует данным из изотерм адсорбции.

Извлечение иода на металлсодержащих глинистых материалах из водной фазы

*Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Арзуманова К.Г., Мартынов К.В., Гордеев А.В.,
Бомчук А.Ю., Жаркова В.О.*
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
kulyukhin@ipc.rssi.ru

В настоящее время практически на всех объектах захоронения или хранения радиоактивных отходов система инженерных барьеров безопасности (ИББ) включает глинистый буферный материал, основным назначением которого является ограничение и задержка выхода радионуклидов в окружающую среду. Известно, что глины обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам, причем наиболее высокие значения свойственны минералам группы монтмориллонита, самые низкие значения – каолиниту. Адсорбция анионов проявляется слабее адсорбции катионов и происходит на боковых сколах, площадь которых составляет ничтожную долю всей поверхности глинистых частиц в целом. Так, глинистыми материалами практически не сорбируется $U(VI)$ в виде анионного карбонатного комплекса $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. При pH 7 и выше Γ практически не сорбируется на Са-бентоните, а Cl^- (аналог Γ) – на каолините. Одним из долгоживущих радионуклидов, представляющих радиологическую опасность, является ^{129}I ($T_{1/2} = 15.7 \cdot 10^6$ лет). Данный радионуклид может присутствовать в природных водах как в виде анионов Γ , IO^- , IO_3^- и IO_4^- , так и в молекулярной форме I_2 .

В настоящей работе исследованы процессы сорбции I_2 и Γ из водных растворов в статических условиях на металлсодержащих глинопорошках из каолиновых глин месторождения "Кампановское" (КГПО-23 и КГПО-28) и из бентонитовых глин месторождений "10-й Хутор" (ХБГП) и "Динозавровое" (ДБ). Исследования проводились с Cu-, Ni-, Zn- и Fe-содержащими глинопорошками, обработанными 2 моль/л раствором гидразин гидрата (рис. 1).



Рис. 1. Исходные и металлсодержащие глинистые материалы после обработки ГГ.
(Расположение образцов слева направо. 1-й ряд сверху: КГПО-23-ГГ, КГПО-23-Fe-ГГ, КГПО-23-Ni-ГГ, КГПО-28-ГГ; 2-й ряд сверху: ХБГП-ГГ, ХБГП-Fe-ГГ, ХБГП-Cu-ГГ, ДБ-ГГ; 3-й ряд сверху: ДБ-Fe-ГГ, ДБ-Ni-ГГ, ДБ-Cu-ГГ, ДБ-Zn-ГГ)

Установлено, что синтезированные глинистые материалы способны не только восстанавливать молекулярную форму иода до его ионной формы, но и сорбировать ионную форму иода из раствора практически на 100% при концентрации Γ менее 10^{-2} моль/л.

Упорядоченные мезопористые кремнеземы, модифицированные ионами кальция, магния и цинка, в процессах сорбционного извлечения и концентрирования кверцетина

Кураева А.Е., Карпов С.И., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

kurayeva2002@mail.ru

Мезопористые материалы характеризуются пространственной упорядоченностью, высокой удельной поверхностью ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), объемом пор (до $1.0 \text{ см}^3/\text{г}$), узким распределением пор по размерам и высокой термической стабильностью. Благодаря вышеописанным характеристикам упорядоченные кремнеземы находят широкое применение в процессах сорбционного извлечения и концентрирования веществ. Аналоги MCM-41 и SBA-15 используются в качестве катализаторов, участвуют в доставке лекарственных средств и др. В настоящее время поверхность мезопористых материалов (ММ) активно функционализируется для увеличения адсорбции и селективности сорбентов. Отмеченная в литературе способность полифенолов взаимодействовать с ионами металлов является многообещающим подходом к достижению более высокой сорбционной емкости путем модификации подходящих носителей лекарств, в том числе мезопористого кремнезема, соответствующим металлом. Они могут выступать не только в качестве связующего элемента для биоактивных молекул, но и способствовать лечению и профилактике болезни.

В настоящей работе уделено внимание сорбционному извлечению и концентрированию кверцетина методом твердофазной экстракции (ТФЭ). Модификация ионами Ca^{2+} позволила увеличить сорбционную емкость исходного SBA-15 в 64 раза ($7,7 \pm 0,8 \text{ мкмоль/г}$). Для аналога SBA-15, модификация ионами Mg^{2+} привела к возрастанию сорбционной емкости в 10 раз ($1,2 \pm 0,2 \text{ мкмоль/г}$), а в случае материала Zn-SBA-15 в 7 раз по сравнению с немодифицированным SBA-15 ($0,12 \pm 0,02 \text{ мкмоль/г}$).

При сорбции из ацетонитрильных растворов в динамических условиях на образцах Me^{2+} -SBA-15 отмечалось значительное увеличение удерживания кверцетина. Отмеченное уширение фронта сорбции позволяет предполагать уменьшение эффективности слоя сорбента при выделении кверцетина из фазы образцов Me^{2+} -SBA-15. В то же время, расчет числа теоретических тарелок показал, что аналоги SBA-15, модифицированные ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Zn^{2+} характеризуются наибольшей эффективностью при сорбции кверцетина из ацетонитрильных растворов с сопоставимыми величинами ЧТТ по всей выходной кривой. Описанные преимущества модифицированных образцов по сравнению с исходными кремнеземами позволяют повысить эффективность сорбционного концентрирования флавоноидов и разделять близкие по природе вещества в случае перехода к реальным объектам исследования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Изучение сорбционных свойств графенов с кислород- и азотсодержащими функциональными группами для концентрирования РЗЭ из растворов

Курбатова В.Д.¹, Медведев Н.С.¹, Фролова А.О.^{1,2}, Сапрыкин А.И.^{1,2}, Макотченко В.Г.¹

¹*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

kurbatova@niic.nsc.ru

Масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС) являются высокоинформативными многоэлементными методами анализа с низкими пределами обнаружения (ПО) аналитов. При этом сложный матричный состав проб может ограничивать возможности методов ИСП-МС и ИСП-АЭС. Предварительное концентрирование позволяет устранить влияние мешающих компонентов пробы и снизить ПО аналитов. Сорбционное концентрирование примесей является удобным способом концентрирования при анализе растворов. Изучение сорбционных свойств перспективных углеродных материалов на основе графена в настоящее время является актуальным направлением исследований. Материалы на основе графена обладают такими свойствами, как высокая удельная площадь поверхности, уникальная регулярность структуры, химическая инертность и возможность их функционализации. Сорбционные свойства графеновых материалов во многом определяются наличием функциональных групп, в том числе кислород- и азотсодержащих.

В настоящей работе были изучены сорбционные свойства графеновых материалов с кислород- и азотсодержащими функциональными группами для концентрирования редкоземельных элементов и других аналитов. Выполнена оценка сорбционной емкости, получены зависимости степени сорбции аналитов от pH растворов. Выбраны оптимальные pH сорбции и десорбции аналитов. Предложены методики ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа водных растворов и биологических жидкостей с использованием графеновых сорбентов для группового концентрирования аналитов. Достигнуты ПО аналитов на уровне от $n \cdot 10^{-11}$ до $n \cdot 10^{-7}$ % мас. Проверка правильности предложенных методик анализа выполнена способом «введено-найдено». Использование графеновых материалов для группового сорбционного концентрирования позволяет снизить ПО аналитов в среднем в 20 раз по сравнению с методиками без концентрирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00245, <http://rscb.ru/project/25-23-00245>.

Химически и нековалентно модифицированные кремнеземы для разделения, концентрирования и определения благородных и цветных металлов

Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Бородина Е.В., Буйко О.В., Метелица С.И.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

losevvn@gmail.com

Для сорбционного концентрирования благородных металлов предложены сорбенты на основе кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими функциональными группами. В отличие от азотсодержащих, они менее чувствительны к солевому, и в первую очередь, к анионному составу растворов. Благородные металлы в кислых растворах образуют с серосодержащими группами значительно более прочные комплексы, чем цветные и другие сопутствующие металлы. Изменением природы серосодержащей группы достигается изменение селективности сорбентов по отношению к благородным металлам. Кремнеземы, как матрица сорбентов, характеризуются высокой механической прочностью частиц, относительно высокой гидролитической устойчивостью в разбавленных растворах неорганических кислот, отсутствием собственной окраски. С использованием серосодержащих сорбентов решены основные задачи в области концентрирования благородных металлов, а именно: групповое отделение платиновых металлов, золота и серебра от преобладающих количеств цветных и других сопутствующих элементов; разделение кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов благородных металлов от кинетически инертных; разделение платиновых металлов с близкими химическими свойствами, а также разделение химических форм благородного металла, находящегося в различных степенях окисления.

Для концентрирования ионов цветных металлов предложены сорбенты на основе кремнеземов, нековалентно последовательно модифицированных полимерными полиаминами и сульфопроизводными комплексообразующих органических реагентов. В качестве полиаминов использованы: полигексаметиленгуанидин, поли(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин), полидиаллилдиметиламмоний, полибрен, полиэтиленимин. Амнированные кремнеземы обладают анионообменными свойствами и извлекают анионные формы элементов, например, Cr(VI), As(V), Se(VI). Закрепление на поверхности амнированных 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 (N-гетероциклических оснований, производных нитрозоафтолов, антрахинона, хромотроповой кислоты, 8-оксихинолина и ряда других) достигается в диапазоне pH 2-9, а карбоксипроизводных – pH 5-9. 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 реагенты, избирательные к определенной группе элементов: цветным и тяжелым металлам, редкоземельным элементам. Предложены схемы одноклоночного и двухклоночного вариантов сорбционного разделения, концентрирования и последующего определения ионов металлов в динамическом режиме, в том числе их химических форм (Fe(II) и Fe(III), Cu(I) и Cu(II), Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) и др.) методами молекулярной, атомной и масс-спектрометрии.

Установление факторов влияния на селективность разделения кислотных соединений на многофункциональном сорбенте на основе полистирол-дивинилбензола, модифицированного полиэлектролитными цепочками

*Максимов Г.С., Дубинин И.А., Хрисанфова А.О., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
grigorii.maksimov@chemistry.msu.ru*

Гидрофильная хроматография активно развивающийся метод разделения и определения полярных соединений, к которым относятся многие биологически активные вещества и компоненты лекарств. Уникальные свойства метода обусловлены сложным механизмом удерживания, который во многом определяется природой неподвижной фазы. Интересной альтернативой широко используемому силикагелю являются ионообменники низкой емкости на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), за счет своей многофункциональности и стабильности в более широком диапазоне условий. В данной работе использовали колонку (100 × 4 мм), полученную в НИЛ хроматографии путем ковалентного закрепления конденсационных слоев, синтезированных по реакции 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и диметиламина на поверхности аминированного ПС-ДВБ (степень сшивки 50 %, диаметр зерна 5.5 ± 0.5 мкм, площадь поверхности 650 м²/г, диаметр пор 4 нм).

Для выявления факторов воздействия на селективность разделения был применен подход, позволяющий независимо оценить влияние параметров подвижной фазы на удерживание аналитов различных классов (катионы, анионы, кислоты и основания, нейтральные соединения разной гидрофильности) [1]. Варьирование pH в диапазоне 2.85–5.76 производили с помощью буферных растворов на основе натриевых солей муравьиной и уксусной кислот при постоянной концентрации элюирующего иона, равной 2.5 мМ. Для оценки вкладов электростатических взаимодействий варьировали концентрацию элюирующего иона в диапазоне 1.25–10 мМ независимо от pH. Продemonстрировано снижение анионообменной емкости колонки за счет наличия в функциональном слое сорбента аминогрупп разной степени замещенности. При этом наблюдали отсутствие удерживания катионов и протонированных оснований во всем диапазоне условий. При pH 2.85 кислоты с $pK_a < 4$ преимущественно удерживались по ионообменному механизму, в то время как для кислот с $pK_a > 4$ вклад ионного обмена существенно снижался при повышении концентрации элюирующего иона (90-0%). При pH 5.76 показано доминирующее влияние ионного обмена для обеих групп. Наилучшая селективность разделения для всех кислот достигалась при $pH = pK_a$. Для описания распределительных и адсорбционных взаимодействий были получены зависимости факторов удерживания от водной доли (7–20 об.%). Обнаруженные закономерности позволили оценить разделяющую способность сорбента и подобрать условия эффективного и селективного разделения соединений разных классов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00132.

Библиографические ссылки

1. Максимов Г.С. и др. Изучение хроматографических свойств разработанного гиперразветвленного цвиттер-ионного сорбента на основе силикагеля в режиме гидрофильной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24. № 3. С. 304–320.

Твердофазная экстракция платиновых металлов модифицированными магнитными сорбентами

Максимова В.В., Данилова Т.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М.

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

valeriyamaksimova6@gmail.com

Предварительное концентрирование необходимо для минимизации матричных влияний, которыми осложнено инструментальное определение следовых количеств платиновых металлов. Сорбция, в том числе в варианте твердофазной экстракции, является одним из наиболее эффективных методов концентрирования, динамично развивающимся в направлении как синтеза новых сорбентов, так и усовершенствования способов концентрирования.

В данной работе предложены новые магнитные сорбенты на основе наноструктурированного магнетита, синтезированные в двухфазных водно-полимерных системах и модифицированные ионными жидкостями и глубокими эвтектическими растворителями. Изучены физико-химические и сорбционные свойства синтезированных наночастиц по отношению к платиновым металлам в солянокислых растворах. Получены данные по эффективности извлечения платины и палладия в зависимости от природы привитых функциональных групп, времени контакта фаз, состава анализируемых растворов и элюентов. Разработаны оригинальные проточные сорбционные ячейки с применением аддитивной технологии. Показано, что размещенная в поле действия двух постоянных магнитов ячейка обеспечивает удержание сорбента и его равномерное распределение в объеме ячейки в проточном режиме.

Разработанные способы концентрирования платины и палладия в статических и динамических условиях апробированы на примере анализа платиносодержащих объектов. Результаты определения платины и палладия в стандартном образце руды, городской дорожной пыли и природной воде согласуются с аттестованными (для руды) и добавленными (для пыли и воды, метод введено-найдено) содержаниями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 25-23-00161.

Выявление загрязненности природных вод углеводородами на принципах пробоотбора с onsite выделением аналитов в сорбционных микроколонках

*Москвин Л.Н., Родинков О.В., Павлова В.М.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, г. Санкт-Петербург
o.rodinkov@spbu.ru*

Состав и содержание углеводородов в природных водах дает информацию об их природном или антропогенном происхождении. Выявление загрязненности углеводородами возможно только при условии тщательного определения очень низких фоновых концентраций в экологически чистых акваториях. Особенно актуально выявление аномалий в содержании растворенных углеводородов в водах Арктического региона в связи с начавшимся интенсивным освоением Северного морского пути.

Экспериментально установленный ранее факт сильного удерживания газообразных и легколетучих углеводородов (C_1 – C_6) из водных растворов на гидрофобных сорбентах открывает возможность экспрессного сорбционного концентрирования этих веществ непосредственно на месте пробоотбора в миниатюрных сорбционных колонках, функционирующих на принципах жидкостно-газоадсорбционной хроматографии (ЖГАХ). ЖГАХ-механизм удерживания предполагает переход аналитов из подвижной водной фазы в стационарную газовую фазу, находящуюся в порах гидрофобных сорбентов, с их последующей адсорбцией из газовой фазы.

В докладе планируется на основании аддитивной теории хроматографии обосновать ЖГАХ механизм удерживания алифатических и ароматических углеводородов (C_1 – C_8) на поверхностно-слойных угольно-фторопластовых сорбентах и привести оптимальные условия их концентрирования: гранулометрический состав фторопластового носителя, гидрофобность и содержание активного угля, размеры сорбционной колонки, скорость пробоотбора. При этом пропускание анализируемой воды через колонки будет осуществляться за счет разрежения, создаваемого шприцем или спринцовкой на выходе из колонки на месте пробоотбора. Подобная методология обеспечит полноту выделения летучих аналитов, как при пробоотборе, так и при доставке проб в лаборатории, и, кроме того, позволит минимизировать габариты доставляемых в лабораторию проб, а также избежать появления артефактов.

Сравнение эффективности наноразмерных сорбционных материалов для сорбции Mo(VI) и отделения его от Re(VII)

Печищева Н.В., Кель П.В., Коробицына А.Д., Шуняев К.Ю.

Институт металлургии им. академика Н.А. Ватолина УрО РАН, г. Екатеринбург

pechischeva@gmail.com

Рений – промышленно важный редкий металл, который не образует собственных минералов, но часто изоморфно входит в состав молибденовых руд. При извлечении рения из сырья требуется отделить его от молибдена, концентрация которого может превышать концентрацию рения в десятки и даже сотни раз. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) является широко распространенным методом аналитического контроля производства рения. Однако при определении содержания рения в растворах этим методом также возникает проблема его отделения от молибдена. Это обусловлено наложением спектральных линий этих металлов и ионизационными помехами от молибдена.

Важным методом отделения рения от компонентов матрицы является адсорбция. Наноразмерные оксиды алюминия и титана широко используются в качестве сорбентов, известных своей активностью по отношению ко многим неорганическим и органическим соединениям. Основными причинами их широкого использования являются высокая удельная поверхность, высокая сорбционная активность, термостойкость, химическая и механическая прочность. В последнее время наноразмерный материал, полученный механоактивацией спектрально чистого графита, также получил применение в качестве сорбента.

Ранее нами было показано [Separation Science and Technology, 2022, 57, 180-191], что при определенных условиях наноксид алюминия χ -модификации хорошо сорбирует Mo(VI), причем Re(VII) остается в растворе. Отделение молибдена улучшало точность и воспроизводимость определения рения в растворах методом ИСП-АЭС. Целью данной работы было изучение ранее не исследованных сорбционных свойств по отношению к Mo(VI) других наноразмерных материалов: 1) механоактивированного диоксида титана модификации анатаз, 2) механоактивированного графита; выявление оптимальных условий его отделения от Re(VII), сравнение сорбентов с точки зрения возможности разделения рения и молибдена между собой и с χ -Al₂O₃.

Импринтированные белки, от рецепторов к бионеорганическим сорбентам

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

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н. Г. Чернышевского, г. Саратов

pidenkops@gmail.com

Разработка высокоспецифичных сорбентов является одним из активно развивающихся направлений аналитической химии. Модификация поверхности различных носителей с использованием биополимеров (антитела, ферменты), позволяющих за счёт специфических биохимических взаимодействий обеспечивать распознавание целевых молекул, позволяет решать задачи получения высокоспецифичных сорбентов. Несмотря на широкое распространение таких сорбентов и их очевидные преимущества, биополимеры обладают рядом ключевых недостатков, ограничивающих их применение, в том числе низкой физико-химической стабильностью, необходимостью использования лабораторных животных для получения иммунореагентов. В связи с этим актуальным направлением является разработка синтетических аналогов природных рецепторных систем. Импринтированные материалы (молекулярно-импринтированные полимеры) – один из наиболее популярных синтетических аналогов иммунорецепторов, которые широко применяются в качестве рецепторных элементов в сенсорах и при разработке сорбентов для твердофазной экстракции (ТФЭ). Среди классов импринтированных материалов особое место занимают импринтированные белки (ИБ) – биосинтетические рецепторы, получение которых совмещает преимущества объёмного и поверхностного импринтинга. По сравнению с синтетическими импринтированными материалами, ИБ обладают рядом ключевых преимуществ: доступностью и стабильностью реактивов, простотой и скоростью получения, совместимостью с распространённым оборудованием, протоколами и реагентами для проведения иммуноанализа, возможностью применения методов компьютерной химии для выбора структуры рецептора. Одним из новых направлений применения ИБ являются бионеорганические сорбенты, позволяющие эффективно извлекать целевые молекулы при проведении предварительной подготовки, а также потенциально применимые для инактивации экотоксикантов.

В работе представлено развитие методов получения, разработки и применения рецепторных элементов на основе ИБ. Проведено сравнение аналитических характеристик методов определения на основе ИБ, иммунореагентов и синтетических импринтированных материалов. Рассмотрены перспективы применения ИБ для разработки сорбентов для ТФЭ и наносенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-00250.

Хромато-десорбционные системы для получения постоянных концентраций аналита в жидких органических средах в идеальном и неидеальном состоянии

Платонов И.А., Брыксин А.С.

Самарский национально-исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, г. Самара

pia@ssau.ru

В аналитической химии одной из ключевых задач остается создание надежных, воспроизводимых методов приготовления стандартных образцов – как газовых, так и жидких. Это особенно актуально для жидких сред с известным содержанием аналита, которые необходимы для калибровки, валидации методик и межлабораторного контроля.

Хромато-десорбционные системы, разрабатываемые в Самарском университете на протяжении десятилетий, зарекомендовали себя как эффективный способ получения стандартных газовых смесей. Но на сегодняшний день актуальна адаптация этого способа применительно и к жидким средам.

Одним из перспективных путей развития хромато-десорбционного способа является использование твердофазных систем, из которых аналит может контролируемо извлекаться в процессе экстракции. Особенно интересны в этом контексте монолитные материалы. Такие системы обладают рядом преимуществ – высокой термомеханической стабильностью и долговечностью.

Цель данной работы – изучение возможности получения постоянных концентраций аналита в жидких органических средах в идеальном и неидеальном состоянии в процессе эксплуатации хромато-десорбционных систем. В качестве аналитов выступал ряд органических кислот. Объектом исследования являлись хромато-десорбционные системы, изготовленные из полимерного композиционного материала. Внутри изготовленного стержня равномерно распределен аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент.

На кафедре химии Самарского университета была спроектирована и изготовлена экстракционная установка, позволяющая проводить экстракцию аналитов из хромато-десорбционных систем в статическом и динамическом режимах экстракции.

Анализ экстрактов проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 GC, совмещенном с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975C производства Agilent Technologies.

В результате анализа полученных растворов было установлено, что исследуемые образцы, производят десорбцию аналитов в близких количествах. Установлено влияние температуры на процесс экстракции аналитов. Погрешность получаемых концентраций не превышает 10%.

Концентрирование примесей соосаждением на гидроксиде скандия при анализе никеля, кобальта, меди

Пославская Е.С.¹, Бухбиндер Г.Л.², Коротков В.А.¹, Лисаков Ю.Н.¹

¹ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург

²ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Москва

PoslavskayaES@nornik.ru, icp@imc-systems.ru

Контрактные требования к химическому составу примесей в экспортируемых кобальте, никеле, меди, существенно выросли и заключаются в определении десятков элементов на уровне от 0,001 ppm.

Существующие стандартизованные методы атомной спектрометрии для анализа кобальта и никеля: ГОСТ 13047, ГОСТ 6012, ГОСТ 8776, ГОСТ Р ИСО 7523, ГОСТ 27981.1, ГОСТ Р 57060, ГОСТ Р 57061 не соответствуют этим требованиям. Необходимы как разработка новых методов анализа, так и создание новых ГСО и СОП состава кобальта, никеля, меди.

С целью улучшения нижних границ определяемых содержаний примесей, присутствующих в кобальте, никеле и меди исследовано их соосаждение на гидроксиде скандия с последующим измерением примесей методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Навески кобальта, никеля и меди массой по 2,5 г растворяли в растворах азотной кислоты, разбавленной 1:1. Исследуемые примеси вводили из растворов МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4 производства ООО «НПП «Скат», Новосибирск, а также многоэлементного раствора, содержащего все драгоценные металлы. Добавляли 4 мл азотнокислого раствора скандия (500 мг/л) и раствор аммиака таким образом, чтобы в растворе образовались аммиачные комплексы кобальта, никеля и меди, с одной стороны и осадок гидроксида скандия, с другой. Выделившийся осадок фильтровали, несколько раз промывали раствором аммиака и затем растворяли в соляной или азотной кислоте.

Соосаждение на гидроксиде скандия позволило отделить от кобальта, никеля и меди следующие примеси: As, Bi, Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Mo, Nb, P, Pb, Rh, Ru, Sb, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zr.

Разработанный способ отделения примесей был использован во время межлабораторной аттестации методами АЭС-ИСП и МС-ИСП ГСО состава меди ГСО 12689-2024 - ГСО 12698-2024, а также образцов кобальта и никеля производства АО «Кольская ГМК» от партий металлов, отправляемых на экспорт.

Сорбционное выделение тетрациклинов методом магнитной твердофазной экстракции на наночастицах Fe_3O_4 перед их ВЭЖХ-МС/МС определением в пищевых продуктах

Пурыскин И.Д.¹, Пелин И.А.¹, Толмачева В.В.^{1,2}, Мелехин А.О.², Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир

pi0521@yandex.ru

Тетрациклины (ТЦ) – класс антибиотиков, характеризующихся широким спектром действия, высокой эффективностью и низкой стоимостью. По указанным причинам эти лекарственные препараты являются одними из наиболее часто используемых не только в медицине, но и в ветеринарии для профилактики и лечения заболеваний, а также в качестве стимуляторов роста. Неконтролируемое применение ТЦ в сельском хозяйстве может стать причиной их накопления в продуктах питания и объектах окружающей среды, что впоследствии может негативно сказаться на здоровье человека. Несмотря на запреты по применению ТЦ в животноводстве, их находят в мясе, молоке и мёде. Поэтому контроль за содержанием ТЦ в продуктах питания является важной задачей.

Обязательным этапом анализа пищевых продуктов является пробоподготовка. Практический интерес представляют методы, основанные на использовании магнитных сорбентов, среди которых магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) получила наибольшее развитие. Однако большинство представленных в литературе магнитных сорбентов отличаются сложностью синтеза и недостаточной эффективностью, что делает актуальным поиск новых сорбентов для выделения ТЦ. В качестве такого сорбента в работе предложено использовать наночастицы Fe_3O_4 , которые являются магнитной составляющей большинства сорбентов в МТФЭ, но ещё не были применены в методах пробоподготовки.

Проведено систематическое изучение сорбции ТЦ из водных растворов на наночастицах магнетита в зависимости от времени сорбции, массы сорбента, концентрации сорбатов. Показано, что наночастицы Fe_3O_4 способны количественно извлекать ТЦ не только из водных растворов (на 97–99 %), но также и из метанола, ацетонитрила и этилацетата со степенями извлечения 94–100 %. Установлено, что наночастицы магнетита селективно сорбируют ТЦ в присутствии соединений других классов ветеринарных лекарственных средств. В качестве элюента для десорбции выбран 0.1 М раствор гидроксида тетраметиламмония.

Наночастицы Fe_3O_4 применены в методе МТФЭ для очистки экстрактов мёда, молока и мяса при ВЭЖХ-МС/МС определении ТЦ. Способ пробоподготовки основан на последовательной обработке образцов пищевых продуктов метанолом и ацетонитрилом и проведении МТФЭ непосредственно из полученных органических экстрактов. Оценены аналитические характеристики методик, свидетельствующие о том, что предложенный способ обладает необходимой чувствительностью для определения тетрациклинов на уровне максимально допустимых уровней ($C_{\min} = 1$ мкг/кг (мкг/л)) и характеризуется хорошей воспроизводимостью ($s_r \leq 0,16$). Правильность определения тетрациклинов подтвердили методом введено-найдено, а также сравнением результатов определения тетрациклинов по разработанной и официальной методикам в трёх положительных пробах мяса.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ 25-23-20069, <https://rscf.ru/project/25-23-20069/>.

Особенности разделения и концентрирования лития аморфным гидроксидом алюминия из природных вод

Рамазанов А.Ш.^{1,2}, Каспарова М.А.², Атаев Д.Р.¹, Кунжуева К.Г.¹, Сараева И.В.²

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал

ОИВТ РАН, г. Махачкала

²Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

a_ramazanov_@mail.ru

Литий и его соединения являются одними из важнейших материалов, имеющих множество применений, спрос, на которые растет с постоянно растущим использованием электрических и электронных устройств, гибридных электромобилей. С повышением спроса на литиевую продукцию принципиально меняется и взгляд на его сырьевую базу. Среди возможных перспективных источников сырья на литий особое место занимают природные минерализованные воды различного происхождения, в которых сосредоточено около 80% природных запасов лития и они дают уже до 75% литиевой продукции.

Развитие технологий, увеличение спроса и отсутствие добычи этого элемента в России делают его наиболее востребованным.

Все предлагаемые технологии получения солей лития из гидроминерального сырья основаны на предварительном разделении лития от макрокомпонентов и концентрировании. С этой целью используются различные методы: «классический» галургический подход, сорбционный, ионообменный, экстракционный, селективные мембранные процессы.

Известно значительное количество работ, в которых рассматриваются вопросы селективного извлечения лития из нетрадиционного гидроминерального сырья и технологических растворов сорбентами на основе оксидов и гидроксидов марганца, титана, алюминия.

В докладе представлены результаты исследований по использованию свежесажженного гидроксида алюминия для разделения от макрокомпонентов и концентрирования лития при комплексной переработке литийсодержащих природных вод хлоридно-натриевого-кальциевого-магниевого типа. Показано, что применение свежесажженного гидроксида алюминия для извлечения лития из нетрадиционного гидроминерального сырья имеет ряд преимуществ, таких как низкая стоимость сорбента, экологичность, простота технологического процесса и применяемого оборудования.

Сравнительная характеристика сорбционных свойств опок и силикагеля, полученного на их основе

Садомцева О.С., Шакирова В.В.

Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, г. Астрахань

sadomtseva.olga@yandex.ru

Опоки Астраханской области обладают высоким уровнем поглотительной способности, вследствие значительного содержания SiO_2 и Al_2O_3 в своём составе¹. Несмотря на исключительные сорбционные характеристики опок, на их основе был получен более эффективный материал - силикагель, превосходящий исходное сырьё по ключевым параметрам. Новый сорбент, полученный путем термического взаимодействия опок с карбонатом натрия, с последующей кислотной обработкой, имеет более низкую влажность (3,96% против 9,55%), более высокую насыпную плотность и удельную поверхность (967,24 м²/г против 843,93 м²/г).

Ранее нами были изучены процессы сорбции катионных флокулянтов марки Praestol на глинистых минералах^{2, 3}. В данной работе исследована сорбция флокулянта Praestol 610 BC на опоках и полученного из них силикагеля. Рассчитана наиболее предпочтительная модель для описания процессов сорбции. Модель Фрейндлиха ($R^2 = 0,99$ (опока) и $0,99$ (силикагель)) наилучшим образом описывает процесс адсорбции флокулянта на обоих сорбентах, что подтверждается высокими коэффициентами детерминации. Были построены изотермы адсорбции флокулянта по модели Фрейндлиха при 295 К и 308 К и рассчитаны термодинамические параметры сорбции. Изотермы адсорбции и основные термодинамические характеристики процесса свидетельствует об эндотермическом характере сорбции как для опок, так и для полученного силикагеля. При повышении температуры эффективность адсорбции возрастает.

Эффективность полученного силикагеля подтверждают значения степени поглощения флокулянта. Результаты вычислений представлены в виде диаграмм (рис.1).

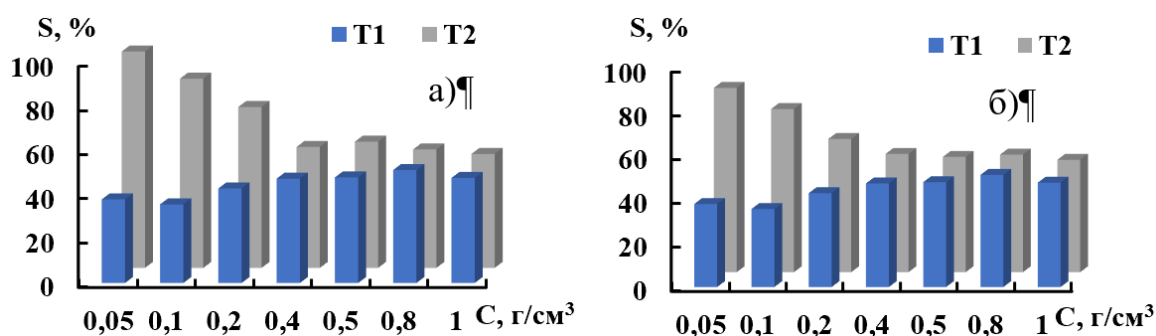


Рис. 1. Зависимость степени поглощения флокулянта Praestol 610 BC от концентрации при $T_1 = 295$ К и $T_2 = 308$ К, (а) – силикагель, (б) – опока

Силикагель, полученный из опок, превосходит природный сорбент по всем ключевым параметрам: более сухой, пористый, эффективный при очистке воды от флокулянтов.

Библиографические ссылки

1. Алыков Н.М., Шачнева Е.Ю. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 2010, 53(8), 50.
2. Шакирова В.В., Садомцева О.С. Естественные науки, 2023, 3(12), 20.3. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Кудрякова Л.Р. Естественные науки. 2023, 2(11), 23.

Новые магнитные сорбенты: синтез, свойства и применение для концентрирования фенолов из природных объектов

Суханов П.Т.¹, Губин А.С.¹, Кушнир А.А.¹, Сыпко К.С.^{1,2}

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

²*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*
pavel.suhanov@mail.ru

Разработаны схемы и условия синтеза новых магнитных сорбентов на основе наночастиц магнетита, покрытых молекулярно импринтированными полимерами, сверхсшитыми полистиролами, гуматами, ионными жидкостями, получен композит на основе наночастиц Fe_3O_4 , оксида графена и ионной жидкости. Обоснованы условия магнитной сорбции, обеспечивающие высокие степени извлечения и сорбционной емкости: 96% и 250 мг/г с покрытиями магнитных наночастиц МИП; до 98 % и до 909 мг/г – сверхсшитыми полистиролами; до 95 % и до 1022 мг/г – гуматами, до 98% и на уровне 303 – 520 мг/г ионными жидкостями. Синтезированы сорбенты, которые селективны по отношению к отдельным фенольным токсикантам, группам фенолов, и сорбенты, эффективные для всех фенолов. Магнитные сорбенты, покрытые МИП наиболее селективны по отношению к 4-нитрофенолу и бисфенолу А (импринтинг-факторы составили 3,8 и 7,1 соответственно). Магнитные сорбенты, модифицированные гуматами, эффективны для фенольных соединений, содержащих гидрофобные заместители. Новые магнитные сорбенты на основе гуматов применимы не только при анализе растворов, но и для анализа матриц сложного состава (ткани рыб с большим содержанием жировой ткани) и сильно загрязненных матриц (донные отложения). Возможно применение сорбента на основе гумата, а также композита на основе наночастиц Fe_3O_4 , оксида графена и ионной жидкости в формате матричного твердофазного диспергирования, не требующего предварительного извлечения определяемого компонента из пробы с дальнейшим его концентрированием.

Для сорбционного динамического концентрирования аналитов магнитными сорбентами предложены оригинальные конструкции патронов.

Предложены лабораторные автоматические стендовые установки для изучения сорбции аналитов в динамическом режиме, включающие систему подачи анализируемого раствора, растворителей и растворов для десорбции и промывки, распределения и переключения потоков, концентрирующий патрон и опционально систему регенерации сорбента. Системы успешно использовали при определении фенолов в модельных и реальных природных объектах, и оказались значительно более эффективными при однократной их сорбции различными магнитными сорбентами.

Сочетание предварительного концентрирования синтезированными магнитными сорбентами с методом ГХ-МС или капиллярного электрофореза успешно применено для решения задач экологического мониторинга фенольных токсикантов в природных и биологических объектах. Установленные концентрации токсикантов изменялись от нескольких нг/кг (нг/л) до десятков мкг/л (мкг/кг). Метод твердофазного матричного диспергирования рекомендуется для определения гидрофобных фенолов и их производных: накопления бисфенола А в тканях рыб и определения фенольных ксеноэстрогенов (бисфенол А, нонил- и октилфенолы) в донных отложениях на уровнях от десятков нг/л (нг/кг) до нескольких мкг/л (мкг/кг).

Сорбционно-люминесцентное определение цефотаксима с использованием аминированного кремнезема

*Тимофеева А.А., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
an.natm@yandex.ru*

Широкий спектр действия и высокая антибактериальная активность цефалоспориновых антибиотиков (АБ), а в частности цефотаксима (СФТ), способствовали увеличению производства и применению данных препаратов в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве, как следствие, и увеличению этих веществ в окружающей среде. Присутствие остаточных количеств АБ в объектах природы и продуктах питания приводит к резистентности у бактерий, что является существенной угрозой для здоровья человека и животных. Последнее время все больше внимание уделяется сорбционному концентрированию цефалоспориновых АБ сорбентами различной природы с целью их последующего определения как непосредственно на поверхности сорбента с помощью спектрофотометрического и люминесцентного анализа, так и после десорбции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Однако люминесцентный анализ является наиболее простым, доступным и одновременно чувствительным.

Для концентрирования СФТ из водных растворов был предложен кремнезем, модифицированный полиамином, а именно полидиметилдиалиламмонием (ПДДА). ПДДА содержит в своем составе группы четвертичного аммониевого основания, за счет которых закрепляется на отрицательно заряженной поверхности кремнезема. Данный сорбента (SiO_2 -ПДДА) не имеет собственной окраски и люминесценции, кроме того, его синтез достаточно прост и происходит в водной среде.

Антибиотик СФТ извлекается SiO_2 -ПДДА при $\text{pH} > 2$. Максимальная степень извлечения (75-80 %) СФТ достигается при $\text{pH} 4$, а время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. Сорбционная емкость SiO_2 -ПДДА по отношению к СФТ, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 73 мкмоль/г. Изотерма сорбции имеет L-образный вид и удовлетворительно описывается моделью сорбции Ленгмюра. Коэффициент распределения в области Генри равен $3 \cdot 10^2$. Применение динамического режима концентрирования позволило увеличить степень извлечения СФТ до 92 %.

СФТ, сконцентрированный на поверхности сорбента, при облучении УФ-светом люминесцирует желто-зеленым цветом. Данное свечение связано с π - π переходами в биазоцикле. Спектр возбуждения люминесценции представляет собой широкую полосу в диапазоне 300–400 нм с максимумами при 339 и 370 нм. Спектр люминесценции представляет собой широкую полосу в диапазоне 400–600 нм с максимумом при 420 нм. Полученные спектры СФТ на поверхности сорбента аналогичны спектрам в растворе. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при тех же условиях, что и количественное извлечение СФТ.

С повышением концентрации СФТ на поверхности аминированного кремнезема увеличивается интенсивность люминесценции и сохраняется форма спектров люминесценции. Данный эффект был положен в основу разработки сорбционно-люминесцентного определения СФТ с диапазоном определяемых концентраций СФТ 0,5–50 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,2 мг/л. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,09.

Сорбционному концентрированию СФТ и последующему люминесцентному определению не мешают анионы Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- до 25 мг/л; SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} до 12 мг/л; 50 мг/л Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; 0,5 мг/л Fe^{3+} , Mn^{2+} ; 5 мг/л Al^{3+} , Zn^{2+} ; 1 мг/л Cu^{2+} .

Синтез и характеристики новых сорбционных материалов на основе природных ресурсов Крымского региона

Турянский В.А.¹, Разина В.А.¹, Шибеекая Ю.Г.¹, Бежсин Н.А.¹

Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

morsavinv@bk.ru

Сегодня одной из опасных и глобальных проблем для всего человечества является загрязнение водных объектов сточными водами [1]. Тяжелые металлы, входящие в их состав, представляют особую опасность для окружающей среды, так как оказывают токсическое воздействие на живые организмы, способны накапливаться в органах и тканях [2]. Для достижения высокого уровня очистки сточных вод и обеспечения экологической безопасности требуется разработка эффективных и дешевых методов очистки. Одним из таких методов является сорбция.

В данной работе выполнено исследование сорбционных свойств материалов на основе природных ресурсов Крымского региона. Материалы были обработаны и модифицированы по разработанной методике, включающей отмывку, обработку LiOH и H₂SO₄, нанесение наночастиц Al³⁺ и Fe³⁺.

В работе были определены коэффициенты распределения и степень извлечения таких тяжелых металлов как Pb, Fe, Cu, Zn, Cd, Mn. Наилучшие результаты дало использование Крымского кила, обработанного гидроксидом лития с нанесением наночастиц алюминия и железа. Также для улучшения гидродинамических свойств сорбенты были обработаны связующими веществами и было изучено их влияние на эффективность полученных материалов. Для формирования гранул сорбентов использовались следующие связующие вещества: метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, альгинат натрия, желатин, поливиниловый спирт. Среди них наиболее эффективными по сорбционным свойствам и при этом устойчивыми в водной среде оказались альгинат натрия и карбоксиметилцеллюлоза.

Полученные результаты носят практическую направленность. Синтезированные сорбенты применимы для очистных сооружений предприятий и коммунальных служб, так как являются высокоэффективными и разработаны на основе дешевого широко распространенного сырья. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение физико-химических характеристик (кинетики, изотермы, динамики) и возможности регенерации полученных сорбентов.

Работа выполнено при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета в рамках проекта № 42-01-09/253/2023-2.

Библиографические ссылки

1. Тихомирова В. В., Смирнова П. С. Загрязнение поверхностных и сточных вод российской федерации тяжелыми металлами // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 10. – С. 56
2. Дробашева Т. И., Расторопов С. Б. Токсичные загрязнения природных вод тяжелыми металлами // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2005. – № 8. – С. 53-60.

Подходы к управлению разделяющей способностью многофункциональных сорбентов на основе полистирол-дивинилбензола

Ужель А.С., Горбовская А.В., Талипова И.И., Шпигун О.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
anna_uzhel@analyt.chem.msu.ru

«Mixed-mode» хроматография – это активно развивающийся метод, используемый для разделения веществ различной природы. Многофункциональные неподвижные фазы, применяемые в этом методе, содержат функциональные участки разного заряда и полярности, обеспечивая различные механизмы удержания аналитов и, как следствие, уникальную селективность. Большинство многофункциональных сорбентов получают на основе силикагеля, обладающего ограниченной химической стабильностью. Закрепление гидрофильного положительно заряженного полиэлектролитного слоя на поверхности полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) поможет повысить химическую стабильность неподвижных фаз. Такие полимерные сорбенты могут применяться в наиболее чувствительном режиме определения анионов – ионной хроматографии (ИХ) с подавлением фоновой электропроводности, а также позволят определять полярные вещества в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ). В то же время ароматическая матрица обеспечит разделение гидрофобных соединений в режиме обращенно-фазовой хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

В данной работе описаны два способа предварительного модифицирования ПС-ДВБ: ацилирование по Фриделю–Крафтсу и окисление двойных связей на поверхности полимера с последующим аминированием. Полиэлектролитный функциональный слой формировали путем реакции 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и вторичного амина. Оценено влияние условий синтеза, структуры амина в полиэлектролитной цепи и способа модифицирования матрицы на селективность и эффективность сорбентов в различных режимах хроматографии. Использование аминов разной гидрофильности и аминокислот с различным числом карбоксильных групп при формировании полиэлектролита позволило регулировать гидрофильность неподвижных фаз и степень экранирования матрицы.

Более гидрофильные неподвижные фазы с большей степенью экранирования матрицы показали более высокую разделяющую способность в режимах ГИХ и ИХ, тогда как больший доступ к гидрофобной основе сорбента был предпочтителен для режима ОФ ВЭЖХ. Полиэлектролитные неподвижные фазы позволили одновременно определить 21 анион включая неорганические и органические анионы с эффективностью до 38000 ТТ/м в режиме ИХ. В режиме ГИХ было достигнуто разделение 6 водорастворимых витаминов, 9 азотистых оснований и нуклеозидов, 10 аминокислот и 11 сахаров. Продемонстрирована возможность изменения порядка элюирования нейтральных и заряженных гидрофобных аналитов путём варьирования ионообменной емкости сорбента, степени экранирования поверхности матрицы и концентрации буферного раствора в подвижной фазе. В результате было достигнуто разделение 9 фенолов и полиароматических углеводородов в режимах ОФ ВЭЖХ/ИХ. Показана применимость многофункциональных полимерных сорбентов для определения веществ различной природы, как заряженных, так и нейтральных соединений различной полярности, при анализе фармацевтических препаратов в режимах ОФ ВЭЖХ, ГИХ и ИХ.

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту № 25-13-00132.

Сорбенты на основе углеродных наноматериалов для извлечения и концентрирования редкоземельных и благородных элементов из кислых сред

*Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Казин В.И., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н.,
Тюрин Д.А., Громяк И.Н., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва
717nasta34@gmail.com*

Определение следовых количеств редкоземельных элементов (РЗЭ) и благородных металлов (БМ) в геологических образцах остается одной из ключевых задач современной аналитической химии. Наиболее эффективным методом количественного анализа растворов после полной кислотной минерализации геологических проб является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), обеспечивающая пределы обнаружения в диапазоне 10^{-9} – 10^{-12} г/мл.

Несмотря на высокую чувствительность метода МС-ИСП прямое определение ультранизких содержаний следовых элементов в реальных образцах часто оказывается невозможным из-за высоких содержаний макрокомпонентов, что требует многократного разбавления проб, и возникающих спектральных интерференций. Сорбционное концентрирование аналитов с использованием селективных сорбентов является кардинальным решением проблемы. Сорбция из кислых сред обеспечивает селективность извлечения и упрощает пробоподготовку, так как концентрирование осуществляется непосредственно из разбавленных растворов после разложения образцов.

В представленной работе в качестве сорбентов использовали углеродные наноматериалы (УНМ): цилиндрические углеродные нанотрубки и мезопористый углерод (ТГТУ, г. Тамбов), модифицированные комплексообразующими реагентами. Выбор УНМ в качестве матриц обусловлен уникальным сочетанием их характеристик: высокой удельной поверхности, химической стабильности и способности к направленной функционализации поверхности. Возможность полного кислотного разложения УНМ в микроволновой системе позволяет исключить стадию десорбции и проводить анализ непосредственно в фазе сорбента, значительно повышая коэффициент концентрирования. Для селективного концентрирования РЗЭ применяли импрегнирование матриц N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА), образующим стабильные комплексы с РЗЭ в 0,5–5 М HNO₃. Для извлечения БМ использовали ковалентную и нековалентную модификацию УНМ N,S-содержащими гетероциклическими реагентами.

Рассмотрены способы очистки УНМ от примесей. Определены основные сорбционные характеристики: селективность по отношению к целевым группам (РЗЭ или БМ) в присутствии широкого спектра элементов, сорбционная ёмкость и выбраны условия для группового извлечения элементов из растворов. Для сорбентов, полученных импрегнированием определено содержание лиганда в твердой фазе. Наиболее эффективные материалы использовали для сорбции из растворов стандартных образцов горных пород.

Использование сорбционного концентрирования РЗЭ и БМ разработанными модифицированными УНМ открывает возможность создания комбинированных схем анализа геологических объектов с ультранизким содержанием целевых элементов.

Концентрирование красителя Понсо 4R аминированным кремнеземом с последующим спектрометрическим и тест-определением в фазе сорбента

Чаш-оол Н.Н.¹, Лосев В.Н.²

¹ФГБОУ ВО «Тувинский государственный университет», г. Кызыл

²ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

nadezhda_1711@mail.ru

Для улучшения цветовых характеристик напитков и продуктов питания используются синтетические пищевые красители, характеризующиеся более яркой и интенсивной окраской, не изменяющейся в условиях технологической переработки продуктов питания и их длительного хранения. Синтетические пищевые красители не являются безвредными для здоровья человека соединениями, поэтому необходим контроль за их содержанием в продуктах питания. Синтетический пищевой краситель Понсо 4R используется для придания окраски красных оттенков напиткам, сладостям.

Одним из эффективных методов концентрирования синтетических красителей является сорбционное концентрирование, обеспечивающее последующее определение красителей непосредственно в фазе сорбентов с использованием методов твердофазной спектрофотометрии.

В настоящей работе рассмотрена возможность сорбционного концентрирования синтетического пищевого красителя Понсо 4R кремнеземом, нековалентно модифицированным полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и полидиаллилдиметиламмонием (ПДДА) с целью его последующего определения непосредственно в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения и тест-методом в варианте цветовых шкал.

Сорбент SiO₂-ПДДА количественно извлекает краситель Понсо 4R в широком диапазоне pH 1-7. Сорбент SiO₂-ПГМГ, имеющий в своем составе гуанидиновые группы, в отличие от сорбента SiO₂-ПДДА с группами четвертичных аммониевых оснований, количественно извлекает краситель Понсо 4R (R> 90 %) из более кислых растворов в диапазоне 1 М HCl – pH 7.

Сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ по красителю Понсо 4R, определенная из горизонтальных участков изотермы сорбции, при pH 1,0 и pH 6,5 составила 36,9 мкмоль/г и 20,5 мкмоль/г соответственно. Сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПДДА при pH 2,0 составила 68,5 мкмоль/г, при pH 5,5–49,2 мкмоль/г.

В процессе сорбции из водных растворов поверхность сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА окрашивается в цвет соответствующий окраске красителя. Максимальная интенсивность окраски сорбентов при сорбции красителя Понсо 4R наблюдается в диапазонах кислотности растворов их количественного извлечения.

Возрастание интенсивности окраски сорбентов при увеличении концентрации красителя на их поверхности использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения красителя Понсо 4R непосредственно в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения и тест-метода в варианте цветовых шкал. Разработанные методики использованы при определении красителя в напитках и карамельных конфетах. Предложенные методики позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты. Правильность методики подтверждена методом «введено-найдено».

III ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Использование DLLME и SFDF-LPME для разделения форм мышьяка в водах при их вещественном анализе

Абакумов П.Г., Темердашев З.А., Абакумов А.Г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

pg.abakumov@gmail.com

Контроль содержания мышьяка в водах является важной задачей экологического мониторинга в силу высокой токсичности неорганических форм элемента (As^{III} и As^{V}). Спектрометрическое определение форм аналитов на низких уровнях их содержаний затруднено необходимостью дифференциации форм мышьяка. Поэтому перед высокочувствительным спектроскометрическим определением мышьяка требуется разделение и/или концентрирование соответствующих форм аналита.

Для этой цели успешно применяется метод дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME), а также, основанный на этом же принципе новый метод – микроэкстракция жидкой фазы с образованием мелких капель на основе распыления (SFDF-LPME). SFDF-LPME отличается от DLLME в способе диспергирования: во втором случае используют дисперсионные растворители (например, метанол), а в первом экстрагент диспергируют в водный раствор давлением воздуха, создаваемом системой распыления (спрей). В этом случае можно не использовать дополнительный растворитель, что, вероятно, снизит потенциальные неспектральные помехи при определении мышьяка с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Для проведения измерений использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, США). Установили оптимальные рабочие параметры спектрометра (скорости потоков аргона, мощность ВЧ-генератора, скорость подачи образца в плазму), а также условия селективной экстракции As^{III} для раздельного определения.

Полученные результаты показали, что метод SFDF-LPME для ИСП-МС-определения неорганических форм мышьяка неэффективен (степень извлечения As^{III} из смеси аналитов < 10 %). При этом ультразвуковая обработка или перемешивание на Vortex не позволили достичь необходимого уровня интенсификации извлечения As^{III} . Применение DLLME с использованием метанольного раствора диэтилдитиокарбамата натрия для экстракционного разделения неорганических форм мышьяка при ИСП-МС определении аналита оказалось наиболее эффективным. В этом случае удалось достичь количественного разделения форм мышьяка со степенью извлечения As^{III} до 95 % при отсутствии такого для As^{V} .

Таким образом, для вещественного анализа мышьяка разделение его неорганических форм с помощью DLLME с использованием метанольного раствора диэтилдитиокарбамата натрия с последующим ИСП-МС определением является предпочтительным.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Оптимизация условий получения экстракта *Silybum Marianum* и изучение ее антиоксидантной активности

Балаева Ш.А.¹, Алекберова П.Э.-К.¹, Рамазанов А.Ш.^{1,2}

¹*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала*

²*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединенного института высоких температур РАН, г. Махачкала*

balashamsiyat@mail.ru

SILYBUM MARIANUM (расторопша пятнистая) является источником флаволигнанов, обладающих гепатопротекторными, антиоксидантными свойствами. Для извлечения флаволигнанов из растительного сырья используется экстракция этиловым спиртом. Для повышения эффективности экстракции БАВ из растительного сырья используются методы ультразвуковой и микроволновой обработки. Применение физических воздействий ускоряет процесс, увеличивает выход целевого продукта, соответственно увеличивает антиоксидантные свойства экстракта.

Целью данной работы является оптимизация условий извлечения флаволигнанов из расторопши пятнистой методом ультразвуковой экстракции, определение влияния параметров экстракций на их содержание и антиоксидантную активность.

Сырьем для получения экстрактов являлся шрот плодов расторопши пятнистой, экстрагентом – 96 % этиловый спирт. Изменяемыми параметрами являлись температура, продолжительность ультразвуковой обработки и жидкостной модуль. Точную навеску сырья помещали в круглодонную колбу заливали экстрагентом присоединяли к обратному холодильнику и обрабатывали ультразвуком, при температурах от 40 до 80 °С, продолжительности от 10 до 60 минут, жидкостной модули от 50 до 250. Содержание флаволигнанов в экстракте определяли спектрофотометрическим методом в УФ области спектра методом градуировочного графика [1], антиоксидантную активность экстрактов определяли потенциометрическим методом [2].

Максимальное содержание флаволигнанов (9.4 мг/л) и максимальная антиоксидантная активность (25.8 ммоль-экв/л) обнаружены в экстракте, полученном при условиях: температура 60 °С, продолжительности 35 минут, гидромодуле 20. Наименьшее содержание флаволигнанов (4.1 мг/л) и антиоксидантная активность (10.1 ммоль-экв/л) обнаружена в экстрактах полученных при условиях: температура 40 °С, продолжительности 10 минут, гидромодуле 125. С ростом температуры, продолжительности экстракции и уменьшении гидромодуля содержание флаволигнанов и антиоксидантная активность экстрактов растет.

Библиографические ссылки

1. ФС.2.5.0035.15 Расторопши пятнистой плоды. [Электронный ресурс] режим доступа: <https://pharmacopoeia.ru/wp-content/uploads/2016/10/FS.2.5.0035.15-Rastoropshi-ryatnistoj-plody.pdf> (дата обращения: 12.06.2025).

2. Иванова А.В. и др. Исследование антиоксидантной активности и суммарного содержания полифенолов лекарственного растительного сырья // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 4. – С. 363-368.

Кинетика энантиоселективной адсорбции ментола на супрамолекулярно-хиральных кристаллах CsCuCl₃

Белоногов Э.В., Шайбакова А.А., Шарипова Ф.М.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

edikbelonogov74@mail.ru

Актуальность исследований, направленных на разделение рацемических смесей, неуклонно возрастает в связи с широким применением энантиоочистых соединений в фармацевтической и химической промышленности. Энантиомеры одного и того же вещества могут обладать существенно различающимися биологическими свойствами: один из них может оказывать терапевтический эффект, тогда как другой способен вызывать токсическое действие. Это обуславливает необходимость разработки эффективных методов энантиоселективного разделения. Одним из перспективных направлений в этой области является использование хиральных сорбентов на основе энантиоморфных кристаллов с супрамолекулярной хиральностью, в частности, кристаллов CsCuCl₃. Целью настоящей работы стало изучение кинетических аспектов адсорбции энантиомеров ментола на поверхности таких кристаллов с целью оценки их способности к хиральному распознаванию.

В ходе эксперимента модифицированный образец CsCuCl₃, нанесённый на силикагель массой 0,04 г, вводился в раствор ментола (энантиомеры D- и L-формы) в н-гептане общим объемом 50 мл. Смесь интенсивно перемешивалась, и через каждые 20 секунд отбирались пробы для последующего анализа методом газовой хроматографии. Ранее было установлено, что кристаллы CsCuCl₃ обладают способностью к хиральному распознаванию, что обусловлено их супрамолекулярной структурой. На изотерме адсорбции ментола можно выделить три характерные области: в области I (область Генри) при низких заполнениях сорбента адсорбция энантиомеров происходит равномерно; во II области (нелинейный участок до насыщения монослоя) проявляются различия в сорбции D- и L-ментола; в области III (полислойная адсорбция) различия вновь исчезают.

Особый интерес представляют данные по кинетике адсорбции, полученные для всех трёх областей изотермы. Был выявлен необычный эффект: в I и III областях, несмотря на отсутствие различий в равновесной адсорбции, в кинетической области наблюдается выраженная энантиоселективность. Максимальный коэффициент энантиоселективности достигал 2,28 при концентрации ментола 20 мкг/мл (область Генри) и 3,41 при концентрации 800 мкг/мл (область полислойной адсорбции). Эти данные указывают на существенные различия в скоростях адсорбции энантиомеров ментола на поверхности кристаллов CsCuCl₃, несмотря на сходство в их равновесной сорбционной ёмкости.

Обнаруженный феномен кинетической энантиоселективности открывает новые возможности для применения кристаллов CsCuCl₃ в методах энантиоселективного разделения, включая хроматографические процессы, асимметрический катализ и создание высокоселективных сенсоров, ориентированных на распознавание хиральных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ N 001-ИХ-АХ-НФ-25.

Концентрирование благородных металлов поливинилформальдегид-тиомочевинным сорбентом

*Белякович Д.И., Дидух-Шадрин С.Л., Лосев В.Н.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
darya.belyakovich25@mail.ru*

Благородные металлы находят широкое применение в катализе, электронике, ювелирной и других промышленности благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Определение благородных металлов в геологических образцах и рудах требует применение предварительного концентрирования, позволяющего избавиться от макрокомпонентов пробы. Селективность сорбентов по отношению к выделяемым элементам, в первую очередь, определяется природой функциональных групп. Благородные металлы образуют с серосодержащими лигандами прочные комплексы, более устойчивые в кислых средах, чем комплексы других металлов, что широко используется для отделения благородных металлов от цветных. Поиск новых сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью по отношению к благородным металлам, с одновременной возможностью их аналитического применения остается актуальной задачей.

В настоящей работе для концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных металлов предложен синтетический полимерный сорбент, полученный сополимеризацией поливинилового спирта, формальдегида и тиомочевины (ПВФ-ТМ), с соотношением компонентов 1:5:2 соответственно.

Сорбент ПВФ-ТМ устойчив до 200 °С на воздухе и в растворах 4–0,5 М HCl или HNO₃ при температуре 25 °С и 1–0,5 М HCl или HNO₃ при температуре 90 °С в течение 1 часа.

Исследована сорбционная способность ПВФ-ТМ в статическом режиме по отношению к хлоридным и оловохлоридным комплексам Pd(II), Pt(II), Ir(IV), Ru(IV), Rh(III), Au(III), Ag(I) в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты. Количественное извлечение (степень извлечения $\geq 95\%$) Pd(II), Pt(II), Au(III), Ag(I) сорбентом ПВФ-ТМ достигается из 0,01 – 2 М HCl при комнатной температуре. Время установления сорбционного равновесия составляет 10 мин. Степень извлечения Ir(IV), Ru(IV), Rh(III) в виде их хлоридных комплексов в данном диапазоне концентрации HCl не превышает 30 %. Увеличение температуры до 90 °С не привело к изменению их степени извлечения. Количественное извлечение Ir(IV), Ru(IV), Rh(III) сорбентом ПВФ-ТМ достигается в виде оловохлоридных комплексов (в присутствии 0,2 М SnCl₂) из 2 М HCl при температуре 60 °С. Сорбционная емкость ПВФ-ТМ составила по отношению к Ag(I) – 5,8 ммоль/г, Pd(II) – 1,4 ммоль/г, Pt(II) – 0,7 ммоль/г, Ir(IV) – 0,073 ммоль/г, Ru(IV) – 0,114 ммоль/г, Rh(III) – 0,210 ммоль/г.

Для концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных металлов из больших объемов растворов был применен динамический режим концентрирования с использованием термостатируемых колонок, содержащих 0,1 г сорбента. Количественное извлечение хлоридных комплексов Pd(II), Pt(II), Au(III), Ag(I) достигается из 150 мл, оловохлоридных комплексов Ir(IV), Ru(IV), Rh(III) – из 50 мл со скоростью потока раствора 1 мл/мин.

Таким образом, данный сорбент может быть рекомендован для концентрирования благородных металлов из промывных и сточных вод аффинажного производства.

Ионные жидкости как модификаторы и экстрагенты в методах разделения и концентрирования

*Бессонова Е.А., Арасланова А.Т., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, г. Санкт-Петербург
Lena_pol@inbox.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) нашли широкое применение в методах разделения и концентрирования благодаря своим уникальным свойствам: низкая электропроводность, регулируемая смешиваемость и др. Их относят к т.н. *умным материалам (smart materials)*, благодаря возможности настраивать свойства ИЖ в зависимости от конкретно решаемой задачи за счет варьирования катионно-анионного состава. Интересные перспективы в этом направлении открываются с применением ИЖ на основе катиона имидазолия.

В докладе рассмотрены результаты исследований возможностей имидазолиевых ИЖ в методах разделения (ВЭЖХ и КЭ) и концентрирования биологически активных веществ (БАВ). Показано, что ИЖ являются эффективными полифункциональными модификаторами хроматографических и электрофоретических систем, обеспечивая дополнительные межмолекулярные взаимодействия (π - π , ион-дипольные, диполь-дипольные, водородные связи,) с определяемыми аналитами. Это способствует увеличению эффективности и селективности разделения аналитов и позволяет реализовать новые варианты *on-line* концентрирования в КЭ (*свилинг с высокопроводящей матрицей пробы*). ИЖ в составе электрофоретических и хроматографических систем могут выступать в роли динамических или ковалентных покрытий поверхности сорбента или стенок кварцевого капилляра, повышая эффективность при разделении основных аналитов или реализуя различные режимы разделения. Так, модификация поверхности обращенно-фазового сорбента ИЖ позволила реализовать режим гидрофильной хроматографии и обеспечила селективное разделение полярных аналитов (витаминов, аминокислот, антибиотиков, бета-блокаторов). Модификация мицелл и микроэмульсий имидазолиевыми ИЖ открывает новые возможности при совместном определении аналитов гидрофильной и гидрофобной природы методами мицеллярной (МЭКХ) и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ). Предложены новые подходы к селективному электрофоретическому определению и эффективному *on-line* концентрированию аналитов (стероидных гормонов, катехоламинов, полифенольных антиоксидантов) в реальных объектах (сыворотка крови, моча, экстракты растений) методами МЭКХ и МЭЭКХ с применением ионных жидкостей различной природы в составе мицелл и микроэмульсий. Сопоставление с традиционно используемыми катионными ПАВ показало, что ИЖ позволяют существенно повысить чувствительность определения аналитов (на уровне нг/мл), что достаточно для их определения в природных объектах.

Выявлены возможности имидазолиевых ИЖ в качестве эффективных экстрагентов БАВ (стероидные гормоны, пестициды, полифенолы), соответствующих критериям «зеленой химии», в методах дисперсионной жидкостно-жидкостной (ДЖЖМЭ) и магнитной твердофазной микроэкстракции с высокими степенями извлечения. В выбранных условиях получены хроматографические профили аналитов в биологических объектах.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 24-13-00378.

Новые растворители для экстракционного концентрирования

Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

bulatov_andrey@mail.ru

Методы жидкостной экстракции находят широкое применение в химическом анализе различных объектов. Эти методы позволяют эффективно извлекать и концентрировать аналиты разной природы из сложных матриц. При этом экстракционные методы как правило предполагают применение летучих и токсичных органических растворителей в качестве экстрагентов. С одной стороны, высокая летучесть таких экстрагентов, может вызывать неконтролируемое изменение соотношения фаз при выполнении экстракции и, как следствие, оказывать негативное влияние на прецизионность измерений. С другой стороны, при массовом анализе появляется необходимость в утилизации больших объемов токсичных отходов. Поэтому в области развития методов разделения и концентрирования особое внимание уделяют поиску и изучению новых эффективных экологически безопасных растворителей. К числу растворителей последнего поколения, применяемых в жидкостной экстракции, относят «дизайнерские растворители». Необходимые экстракционные свойства таких растворителей можно обеспечивать, подбирая подходящие компоненты на стадии их приготовления. В докладе будут рассмотрены новые классы супрамолекулярных и эвтектических растворителей. Кроме того, будут показаны их возможности для выделения и концентрирования различных классов веществ из различных объектов анализа (пищевые продукты, биологические жидкости и др.).

Работа поддержана грантом Российского научного фонда, проект № 24-13-00118, <https://rscf.ru/project/24-13-00118/>.

Определение маркерных остатков авиламицина и нозигептида в курином мясе методом ВЭЖХ-МС/МС

Булкатов Д.П., Бухмалец К.Д., Милехин А.О.

*Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир
harrhus@bk.ru*

Анализ остаточного содержания ветеринарных препаратов методом ВЭЖХ-МС/МС имеет важное значение для обеспечения безопасности пищевых продуктов животного происхождения. Особую сложность представляет определение ветеринарных препаратов с крупными молекулярными структурами, таких как авиламицин и нозигептид. Основные методические трудности связаны с тем, что электрораспылительная ионизация таких молекул часто оказывается неэффективной, а классические подходы к выделению аналитов из пищевых матриц и их последующему детектированию не позволяют достичь требуемой чувствительности анализа. Для решения этой проблемы был разработан альтернативный подход, основанный на фрагментации исходных молекул до более простых и легко детектируемых соединений. В частности, показана возможность проведения щелочного гидролиза авиламицина до дихлоризоверниновой кислоты и нозигептида до 4-гидроксиметил-3-метилиндол-2-карбоновой кислоты, которые затем могут быть надежно определены методом ВЭЖХ-МС/МС.

В ходе разработки методики были тщательно оптимизированы условия экстракции аналитов из куриного мяса, параметры щелочного гидролиза и стадии очистки проб и экстракции целевых соединений. Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность предложенного подхода: степень извлечения аналитов превышает 85%, воспроизводимость характеризуется значением $Sr \leq 0,15$, а достигнутый предел обнаружения составляет 5 мкг/кг. Важными преимуществами разработанной методики являются ее высокая селективность, экспрессность, простота выполнения и экономическая эффективность, что в сочетании с удовлетворительными аналитическими характеристиками делает ее перспективным инструментом для контроля остаточных количеств сложных ветеринарных препаратов в пищевой продукции. Особое внимание при этом уделялось оценке уникальности выбранных маркерных соединений и минимизации матричных эффектов, что обеспечивает надежность получаемых результатов. Предложенный подход открывает возможности для расширения спектра определяемых соединений и адаптации методики к другим типам пищевых матриц.

Влияние матричного эффекта на анализ карбахола и уротропина в пищевых продуктах методом ВЭЖХ-МС/МС

Бухмалец К.Д., Булкатов Д.П., Милехин А.О.

Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир

ksenia.bs.00@gmail.com

Современные методы анализа остатков ветеринарных препаратов в пищевых продуктах, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС), сталкиваются с проблемой матричного эффекта. Особую актуальность данная проблема приобретает при анализе соединений, обладающих высокой полярности, что приводит к сложностям экстракции с помощью органических растворителей. В тоже время, водный экстракт таких веществ дает сильный матричный эффект и не поддается очистки классическими методами. Например, такими соединениями являются карбахол и уротропин, которые характеризуются низкими концентрациями в мясе и молоке. Карбамоилхолин (карбахол) применяется в ветеринарии для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), однако в большинстве стран, включая РФ, ЕС, США, остаточные количества карбахола не допускается в пищевых продуктах. Гексаметилентетрамин (уротропин) применяется как антисептическое средство для лечения инфекционных заболеваний и разрешен в животноводстве, но требует контроля остаточных количеств. Поэтому актуальна разработка надежных и чувствительных способов определения этих соединений в пищевых продуктах.

Целью данной работы являлось разработка метода экстракции карбахола и уротропина из мяса и молока с дальнейшим определением с помощью ВЭЖХ-МС/МС. Нами были опробованы разные способы для уменьшения влияния матрицы и увеличения чувствительности путем концентрирования, очистки твердофазной экстракцией и осаждением белков с помощью трихлоруксусной кислоты. Ни один из подходов не позволил добиться достаточной чувствительности, однако было замечено, что при концентрировании интенсивность сигнала при детектировании падала. В результате было обнаружено, что чем сильнее разбавлен экстракт карбахола и уротропина из пищевой пробы, тем больше площадь пиков анализируемых веществ. Полученные результаты позволили сделать вывод, что матричный эффект настолько сильный, что чувствительность определения карбахола и уротропина возрастает при снижении концентрации матрицы, несмотря на уменьшение концентрации анализируемых веществ.

Таким образом, был выбран метод, заключающийся в простой экстракции с помощью ацетонитрила с последующим разбавлением для уменьшения матричного эффекта и последующей фильтрацией экстракта в вials для анализа. Разделение карбахола и уротропина проводили с помощью жидкостной хроматографии с гидрофильным взаимодействием в режиме градиентного элюирования. Детектирование проводили в режиме мониторинга множественных реакций (ММР). Использовали уротропин-D₁₂ в качестве внутреннего стандарта. Методика прошла валидацию (Sr <0,15) и позволяет количественно определять от 1 до 200 мкг/кг для карбахола и от 10 до 2000 мкг/кг для уротропина.

Высокоселективный способ определения фенольных кислот в растительных материалах методом газовой хроматографии

Вебер Н.Э., Груздев И.В., Скроцкая О.В.

*Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар
veber.n@ib.komisc.ru*

Для высокоселективного определения фенольных кислот (4-гидоксибензойная, 2-гидроксибензойная, 4-гидрокси-3-метокси-бензойная, 4-гидрокси-коричная, 4-гидрокси-3-метокси-коричная кислоты) в растительных материалах разработан способ, предполагающий получение их метиловых эфиров в условиях кислотного метанолиза, жидкостную экстракцию толуолом, промежуточную реэкстракцию в водно-щелочной раствор, последующее силилирование (BSTFA) или ацилирование (TFAA) и газохроматографическое определение полученных производных с пламенно-ионизационным или масс-спектрометрическим детектором. Интервал определяемых содержаний фенольных кислот в растительных материалах составляет 0,005–0,5 мг/г, предел обнаружения 0,001–0,002 мг/г, относительная погрешность 10–15 %, масса навески растительного образца – 0,5 г, общая продолжительность анализа – 4 ч.

Проведение предварительного метилирования в среде метанола позволяет этерифицировать соединения с карбоксильными группами и, прежде всего, алифатические карбоновые кислоты. Фенолкислоты, при этих условиях, так же метилируются по карбоксильной группе, но при последующей экстракции из водно-спиртового щелочного раствора в экстракт не переходят, поскольку находятся в форме фенолят-ионов. Алифатические кислоты в виде метиловых эфиров количественно удаляются из водно-спиртового раствора и не мешают последующему хроматографическому определению фенолкислот. Кроме того, на стадии реэкстракции фенолкислот происходит не только их концентрирование, но и удаление сопутствующих примесей нефенольной природы.

Сочетание методов экстракционного концентрирования и химической модификации фенольных кислот позволяет значительно повысить как селективность, так и чувствительность их определения в различных растительных материалах.

В качестве объектов исследования выбраны лекарственные растения (душица обыкновенная, пустырник сердечный, иссоп лекарственный) из коллекции Ботанического сада ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Проведено сравнение разработанного способа определения фенольных кислот в растениях с двумя другими подходами. Один из подходов предполагает совмещение стадий экстракции и дериватизации фенольных кислот (one step extraction/derivatization method), второй – применение для получения экстракта из растительных материалов метода ускоренной экстракции растворителями (Accelerated Solvent Extraction).

Обнаружение метаболитов амидиновых производных фторфосфонатов и фторфосфатов в природных водах жидкостной хромато-масс-спектрометрией

Вокуев М.Ф., Родин И.А.

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

vokuevmihail@mail.ru

Список химических соединений Конвенции о запрещении химического оружия постоянно пополняется новейшими представителями токсических соединений. В 2020 году амидиновые производные фторфосфатов и фторфосфонатов, являющиеся фосфорорганическими соединениями с высокой антихолинэстеразной активностью, были включены в список Конвенции. Хотя использование этих высокотоксичных веществ строго запрещено, они могут стать основным орудием в террористических актах для устрашения граждан или дестабилизации политической ситуации в стране. Чтобы предотвратить подобные инциденты или смягчить их последствия, необходимы современные методы обнаружения незаконного применения таких токсикантов. Для этого предлагаются аналитические подходы, позволяющие выявлять даже следовые количества специфических метаболитов (или маркеров) и точно определять структуру исходного токсиканта. Исследование амидиновых производных – новое и перспективное направление в науке. Особую важность представляет детальное изучение их превращений в биологических и экологических системах, включая идентификацию специфических продуктов распада (низкомолекулярных метаболитов и белковых аддуктов), а также разработка высокочувствительных методов их обнаружения.

В качестве аналитов выбраны прекурсоры N,N-диэтилацетамидин, N,N-диизопропилацетамидин, а также метаболиты N-[1-(диэтиламино)этилиден]-этоксифосфонамидная и N-[1-(диэтиламино)этилиден]-метилфосфонамидная кислоты. В данной работе применяли высокoeffективную жидкостную хроматографию с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. Выбраны оптимальные условия масс-спектрометрического детектирования с помощью многомерного экспериментального дизайна. Подобраны условия хроматографического разделения. Для извлечения ряда метаболитов из водных объектов использовали твердофазную экстракцию (ТФЭ). Изучены несколько сорбентов для ТФЭ (C18, SiOH, сополимер стирола и дивинилбензола, катионо- и анионообменная смолы), выбран наилучший вариант, а также оптимизированы условия извлечения. В результате разработан и валидирован подход для обнаружения аналитов в природных водах с пределом обнаружения от 0,01 нг/мл.

Скрининг широкого круга антибиотиков и фармацевтических препаратов в сточной воде методом твердофазной экстракции – высокоэффективной жидкостной хроматографии

*Воронов И.С., Фалёв Д.И., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.
ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет
им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
i.voronov@narfu.ru*

В последние годы растет интерес к разработке методов обнаружения, идентификации и количественного анализа эмерджентных загрязнителей в окружающей среде, среди которых особое место занимают антибиотики и фармацевтические препараты. Основным путем их попадания в природные воды являются сточные воды, поступающие с муниципальных очистных сооружений. Присутствие антибиотиков и фармацевтических препаратов в водных объектах несет вред экологической среде и способствует развитию устойчивости у бактерий к антибиотикам.

Целью данного исследования стала разработка нового подхода к скринингу широкого спектра антибиотиков (макролидов, пенициллинов, цефалоспоринов, хинолонов, сульфонамидов, тетрациклинов) и других фармацевтических соединений в сточных водах. В качестве основного аналитического инструмента была использована высокоэффективная жидкостная хроматография с tandemной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС). Для пробоподготовки была оптимизирована методика твердофазной экстракции (ТФЭ) на сорбенте Oasis HLB, обеспечивающем гидрофильно-липофильные взаимодействия. Учитывая сложный состав сточных вод, для минимизации матричных эффектов образцы сточной воды пропускали через два последовательно соединенных картриджа: с анионообменной смолой и картридж Oasis HLB.

Разработанный метод был апробирован на пробах сточных вод с очистных сооружений г. Архангельска. Использование анионообменной смолы для удаления компонентов матрицы позволило увеличить число детектируемых соединений. Концентрации фармацевтических препаратов варьировались от 0,3 до 250 нг/л, причем уровни содержания некоторых антибиотиков превышали пороговые значения, ассоциированные с риском развития резистентности. Предложенный подход может быть адаптирован для нецелевого скрининга лекарственных веществ методом ВЭЖХ-МС высокого разрешения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания FSRU-2024-0003).

Экстракция микроэлементов природными растворами из продуктов извержения вулкана Толбачик (Камчатка)

Воропаев С.А., Севастьянов В.С., Душенко Н.В., Ткаченко Е.А.,

Громяк И.Н., Догадкин Д.Н.

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

voropaev@geokhi.ru

Экспериментально исследовалось выщелачиванию основных элементов (Si, Fe, Mg, Al, Ca и др.) и микроэлементов (Li, Sr, Ba, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ti и др.) из свежих образцов лавы и шлака вулкана Толбачик (Камчатка) с использованием 0,01 М (рН 2) растворов щавелевой и уксусной кислот при постоянном соотношении масс твердой и жидкой фаз. Результаты показали, что мобилизация микроэлементов происходит главным образом в результате разрушения водой кристаллических структур породообразующих минералов а, в случае органических кислот, восстановления оксигидроксидов Fe (III) и Mn (IV) до растворимых соединений Fe (II) и Mn (II). Образование органических комплексов повышает стабильность металлов в растворе и позволяет достигать значительно более высоких концентраций растворимых форм, чем при отсутствии органических лигандов. В частности, показано, что вода, прошедшая через лавовое поле, покрытое лишайником, содержит в 2,5 раза больше Co, чем максимально допустимая доза в питьевой воде (ПДК). Выявленные всплески концентраций тяжелых металлов в реке Камчатка в течение 2015–2016 годов могут быть объяснены вымыванием свежих продуктов извержения Толбачика (TFE 2012–2013 годов).

Экстракционные технологии на основе глубоких эвтектических растворителей

Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Костанян А.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

aav@igic.ras.ru

Экстракционные методы являются одними из наиболее доступных, универсальных и эффективных способов извлечения, разделения и концентрирования веществ. Эти преимущества обуславливают их широкое применение как в химической технологии, так и в аналитике. В этой связи разработка высокоэффективных экстракционных систем является задачей, актуальность которой возрастает с каждым годом.

К настоящему времени накоплен значительный научный задел в части разработки перспективных экстракционных систем на основе глубоких эвтектических растворителей для извлечения органических и неорганических соединений [1–3], которые обеспечивают новые степени свободы в управлении селективностью экстракционного разделения.

В представленном докладе будут рассмотрены ключевые вопросы разработки рецептуры, а также управления экстракционной способностью глубоких эвтектических растворителей с целью создания высокоэффективных технологий извлечения, разделения и концентрирования веществ.

Работа выполнена в рамках проекта «Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения» по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

Библиографические ссылки

1. Zinov'eva I.V. et al. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid/phenol deep eutectic solvent: Physicochemical properties and application prospects for the extraction of trivalent rare earth elements // J Mol Liq. 2025. Vol. 423. P. 126984.
2. Milevskii N.A. et al. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 207. P. 105777.
3. Milevsky N.A. et al. Extractive Separation of Co/Ni Pair With the Deep Eutectic Solvent Aliquat 336/Timol // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, № 1. P. 45–52.

Оптимизация подготовки проб мочи для ГХ-МС определения летучих органических соединений

*Гашимова Э.М.¹, Темердашев А.З.¹, Порханов В.А.², Поляков И.С.², Перунов Д.В.²,
Подживотов А.С.¹, Малицкая Т.Ю.¹*

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1

им. С.В. Очаповского, г. Краснодар

elina.gashimova@yandex.ru

В современной медицине растет интерес к обнаружению летучих органических соединений (ЛОС) в биологических образцах для мониторинга и диагностики заболеваний. Анализ ЛОС может предоставить информацию об изменениях в метаболизме, вызванных наличием заболевания. Главным преимуществом изучения профиля ЛОС является простая подготовка проб и хранение образцов. ЛОС можно легко перевести в газообразную фазу путем нагревания образца, а целостность образца при длительном хранении достигается путем замораживания. Наибольший интерес в качестве объекта исследования представляет моча, так как отбор проб прост, не инвазивен и не требует квалифицированного медицинского персонала. Это позволяет расширить производительность метода, а также дает возможность пациентам проходить диагностику без дискомфорта.

Многие исследователи опубликовали результаты анализа мочи для выявления биомаркеров различных заболеваний. Однако процедуры предварительного концентрирования ЛОС значительно различаются, а в большинстве работ отсутствует описание условий подготовки проб, что обуславливает необходимость оптимизации подготовки проб мочи для определения ЛОС. В данной работе была оптимизирована схема определения летучих органических соединений (ЛОС) в моче (пентаналь, ацетон, 2-пентанон, 2-бутанон, диметилсульфид, диметилдисульфид, диметилтрисульфид, толуол, бензол, гексан, ацетонитрил) с предварительным концентрированием аналитов в сорбционных трубках с последующей газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Для оптимизации использовали планирование эксперимента. На первом этапе применяли дробный факторный эксперимент для оптимизации следующих параметров: добавление соли, pH, объем образца, температура, время стабилизации температуры и время сорбции. Для дальнейшей оптимизации температуры и времени сорбции был применен план двухфакторно-ограниченной экспериментальной области с тремя уровнями. Схему подготовки проб оптимизировали с использованием синтетической мочи. Рассчитаны пределы обнаружения (LOD), пределы количественного определения (LOQ), линейность метода. Методика была протестирована на образцах мочи человека.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 25-13-20015 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Магнитная твердофазная экстракция с диспергированием магнитного сверхсшитого полистирола углекислым газом для выделения остатков ветеринарных лекарственных веществ перед их определением методом ВЭЖХ-МС/МС в различных матрицах

Гончаров Н.О.¹, Толмачева В.В.^{1,2}, Мелехин А.О.², Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

²*Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир*

nikita.goncharov@chemistry.msu.ru

Наличие остатков лекарственных веществ, применяемых в ветеринарии для профилактики и лечения заболеваний, а также в качестве стимуляторов роста, в продуктах питания и объектах окружающей среды является угрозой для здоровья человека. Из-за большого разнообразия определяемых соединений, их низкого содержания, а также сложного состава исследуемых матриц перед их определением необходимо проводить стадию пробоподготовки. Перспективными для решения этой задачи являются современные методы жидкостной и твердофазной микроэкстракции. В них эффективность экстракции сильно зависит от площади контакта фаз и скорости массопереноса. Относительно новым подходом («effervescence-assisted microextraction», 2011 г.) является диспергирование посредством углекислого газа, который образуется в растворе образца вследствие кислотно-основной реакции. В результате происходит интенсивное перемешивание, устанавливается подходящий для эффективного извлечения определяемых веществ рН и отпадает необходимость в использовании перемешивающих устройств. Сочетание же подобного подхода с использованием магнитных сорбентов позволяет одновременно реализовать и все преимущества магнитной твердофазной экстракции. Перспективно расширение круга используемых в таком варианте магнитных сорбентов и определяемых веществ.

В настоящей работе в качестве сорбента для проведения магнитной твердофазной экстракции с диспергированием углекислым газом предложено применять магнитный сверхсшитый полистирол (МССПС). МССПС вместе с твердой кислотой и гидрокарбонатом натрия спрессовывали в таблетку, которая помещалась в анализируемый раствор. Выбор условий магнитной твердофазной экстракции с диспергированием углекислым газом (МТФЭ-СО₂) проводили на примере амфениколов и нитроимидазолов, варьировали природу кислоты, соотношение реагентов в составе таблетки, массу таблетки и сорбента, объем раствора, природу и объем элюента. В качестве кислоты была выбрана лимонная, масса таблетки составляла 1.5 г при массе сорбента 20 мг и объеме раствора 25 мл. Показано, что по эффективности извлечения предлагаемый подход не уступает магнитной твердофазной экстракции и выгодно отличается скоростью проведения стадии сорбции (~ 3 мин). Сочетание МТФЭ-СО₂ с дальнейшим ВЭЖХ-МС/МС определением позволило разработать методики определения нитроимидазолов в мёде, амфениколов в мёде и молоке, а также многокомпонентного определения лекарственных веществ в речных водах и мёде. Правильность и воспроизводимость методик подтверждена методом «введено-найденно». Для пищевых продуктов достигнутые пределы определения веществ ниже их максимально допустимых уровней в соответствующих матрицах.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ 25-23-20069, <https://rscf.ru/project/25-23-20069/>.

Экстракционное выделение соединений серы из нефтяного сырья в миниканалах

Катасонова О.Н., Марютина Т.А.

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

katasonova_ol@mai.ru

Определение серосодержащих соединений (ССС) в нефтяном сырье остается актуальной задачей не только для нефтяного сектора, но и позволяет решать вопросы, связанные с проблемой генезиса нефти. Наличие полиароматических углеводородов в высокой концентрации в нефтепродуктах и нефти ограничивает прямое определение СССР, особенно в случае их низких концентраций или при анализе тяжелого нефтяного сырья. Определение индивидуальных СССР инструментальными методами требует предварительной пробоподготовки с использованием различных методов концентрирования и выделения анализируемых соединений (хроматография, экстракция, окисление, дериватизация и т.д.). Миниканалы являются одним из простых устройств, позволяющих интенсифицировать процесс экстракции благодаря увеличению площади поверхности контакта фаз и уменьшению пути диффузии молекул. В качестве экстрагентов для извлечения СССР были рассмотрены классические органические растворители и глубокие эвтектические растворители. Изучено влияние рабочих и конструкционных параметров миниканала, а также физико-химических свойств экстракционных систем на степень извлечения СССР из реальных образцов нефтяного сырья, построены карты конфигураций потоков двух несмешивающихся фаз в зависимости от экспериментальных условий. Предложенный способ экстракционного выделения СССР из нефтяного сырья в миниканале позволил сократить время контакта фаз с 20-60 минут до 5-50 секунд и выделить 24-75% серы из нефти и ее фракций за одну стадию экстракции. Введение ГЭР, как «зеленых» экстрагентов для выделения СССР из нефтяного сырья, позволит снизить экологическую нагрузку, а возможность широкой вариативности компонентов нового класса реагентов является перспективной платформой для улучшения эффективности, селективности ГЭР относительно различных форм СССР. Предложенный подход может использоваться в качестве пробоподготовки, предшествующей инструментальному анализу выделенных СССР.

Определение фипронила и его метаболита в растительных маслах методом ВЭЖХ-МС/МС

Комарова А.С.^{1,2}, Человечкова В.В.^{1,2}

¹Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений,
г. Санкт-Петербург – Пушкин

²ООО «Инновационный центр защиты растений», г. Санкт-Петербург – Пушкин
Vchelovechkova@mail.ru

Пестициды на основе фипронила активно применяются в сельском хозяйстве как инсектициды широкого спектра действия на различных культурах, в том числе масличных. В растениях и объектах окружающей среды фипронил посредством фотолиза метаболизирует до фипронил-сульфона, токсичность которого выше, чем у исходного соединения. Контроль содержания их остаточных количеств в продуктах переработки масличных культур является неотъемлемой частью обеспечения продовольственной безопасности.

Целью настоящей работы является разработка высокочувствительного метода определения остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в растительных маслах на уровне 0,001 мг/кг. В Российской Федерации для фипронила максимально допустимый уровень (МДУ) содержания в растительных маслах варьируется от 0,002 до 0,01 мг/кг, в зависимости от сельскохозяйственной культуры.

Высокая концентрация гидрофобных триглицеридов в сложносоставной масляной матрице, как правило, приводит к снижению эффективности экстракции целевых аналитов и снижению чувствительности метода. Часто используемый метод капиллярной газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором в данном случае имеет ограничение по чувствительности детектора из-за большого количества коэкстрактивных веществ, содержащих в своей структуре атомы кислорода. В связи с этим, был выбран метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС).

Фипронил и фипронил-сульфон из проб растительных масел экстрагировали ацетонитрилом в присутствии безводного сульфата магния и хлористого натрия. Очистку экстракта проводили методом дисперсионной твердофазной экстракции с использованием сорбентов C18EC и PSA. Разделение компонентов очищенной пробы осуществляли в обращенно-фазовом режиме на хроматографической колонке C18. В качестве подвижной фазы использовали 0,1% раствор муравьиной кислоты в воде и метанол в соотношении 20:80 при скорости потока 0,2 мл/мин. Детектирование проводили с помощью тройного квадрупольного масс-спектрометра с электроспреем. Спектры фиксировали в отрицательной полярности в режиме MRM. Для количественного расчета использовали следующие MRM-переходы: 435 → 330 (фипронил), 451 → 415 (фипронил-сульфон).

Полученные результаты показали линейность методики определения фипронила и его метаболита в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,020 мг/кг, а коэффициенты корреляции (R^2) были больше 0,99 для обоих аналитов. Предел количественного определения метода составил 0,001 мг/кг. Среднее извлечение фипронила составило 92,2%, а фипронил-сульфона – 91,7 %.

Разработанный нами метод был успешно апробирован для определения остаточных количеств фипронила и фипронил-сульфона в различных растительных маслах: подсолнечном, кукурузном, рапсовом, соевом и льняном.

Влияние наночастиц золота, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу, на концентрирование и определение тетрациклина методом твердофазной колориметрии

Кузнецова Д.Е., Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск
saranchina@mail.tsu.ru*

Тетрациклин имеет широкое применение вследствие своей низкой стоимости и широкого спектра действия. Он используется в животноводстве, в качестве профилактики или лечения инфекционных заболеваний у животных, в сельском хозяйстве, как стимулятор роста, а также для лечения инфекционных заболеваний у людей. Однако длительное или чрезмерное применение антибиотика приводит к его накоплению в продуктах питания животного происхождения, что может вызвать развитие устойчивых к антибиотику форм бактерий. Несмотря на огромное число предложенных подходов к определению тетрациклина, по-прежнему, актуальной остается задача извлечения тетрациклина из различных по сложности состава объектов. Среди современных методов концентрирования наиболее перспективным считается твердофазная экстракция, предполагающая извлечение аналитов из жидкого образца с помощью твердого экстрагента и в отличие от жидкостной экстракции не требует использования токсичных органических растворителей.

В настоящее время перспективным является флуоресцентный метод определения тетрациклина, что связано с его низкой стоимостью, простотой эксплуатации и небольшим количеством этапов пробоподготовки. Разработка новых флуоресцентных зондов на основе металлических наночастиц золота повышает чувствительность и селективность обнаружения различных аналитов за счет их уникальных оптических и плазмонных свойств.

В работе продемонстрировано применение полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными наночастицами золота для концентрирования тетрациклина методом твердофазной экстракции, где матрица одновременно служит средой для формирования аналитического сигнала. Количественное определение антибиотика проводили непосредственно в твердой фазе по его собственной флуоресценции, которая усиливается благодаря присутствию наночастиц золота в полиметакрилатной матрице. Взаимодействие матрицы с раствором тетрациклина в присутствии наночастиц золота приводит к усилению интенсивности желтой флуоресценции. При этом интенсивность флуоресценции возрастает пропорционально концентрации тетрациклина в анализируемом растворе. Данный эффект наблюдается при взаимодействии полимерной мембраны с раствором аналита в диапазоне pH 7,5-9,5. Исследовано влияние концентрации наночастиц золота в полиметакрилатной матрице на величину аналитического сигнала. Показана возможность количественного определения тетрациклина путем измерения цветометрических характеристик желтой флуоресценции с последующим установлением зависимости величины аналитического сигнала от содержания тетрациклина в анализируемом растворе и его оценкой. В качестве аналитического сигнала использовали рассчитанное значение ΔE (цветовое различие) в системе RGB. Такой подход сочетает простоту выполнения, низкую стоимость, возможность определения аналитов без использования сложной аппаратуры и является перспективным для разработки современных тест-систем.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту 25-23-20058 и администрации Томской области.

Микротвердофазная экстракция фторхинолонов с использованием композитов на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола

Кулинич Я.А.¹, Попов А.Ю.², Григорьев А.А.¹, Толмачева В.В.¹, Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва*
kulinich.yana@gmail.com

Разработка эффективных, экологически безопасных и ресурсосберегающих аналитических методик является одной из приоритетных задач современной аналитической химии. Особое внимание уделяется этапам пробоподготовки, направленным на снижение объемов используемых растворителей и реагентов. В этом контексте всё большую популярность приобретают методы микротвердофазной экстракции (μ-ТФЭ), обеспечивающие высокоэффективное извлечение аналитов при минимальных затратах ресурсов. Одним из перспективных направлений μ-ТФЭ является её реализация на спин-колонок (), широко применяемая в биохимии для выделения нуклеиновых кислот. Метод отличается простотой проведения, высокой пропускной способностью при центрифугировании, малыми объемами образца, сорбента и элюента, а также отсутствием необходимости в сложном оборудовании. Всё это делает микротвердофазную экстракцию на спин-колонках (spin column micro solid-phase extraction) привлекательным для создания «зелёных» аналитических методик. Тем не менее, область остаётся слабо изученной, в том числе из-за сложности синтеза монолитных материалов, используемых для заполнения спин-колонок.

В настоящей работе предложен композитный материал на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола в качестве нового сорбционного слоя для микротвердофазной экстракции на спин-колонках. В настоящей работе предложен композитный материал на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола в качестве нового сорбционного слоя для микротвердофазной экстракции на спин-колонка.

Сверхсшитый полистирол, в свою очередь, обеспечивает высокую механическую прочность и гидрофобность сорбента, способствуя эффективному извлечению фторхинолонов – класса противомикробных препаратов, остаточные количества которых часто присутствуют в биологических и экологических матрицах и требуют чувствительного и надежного метода контроля. Были изучены сорбционные свойства фторхинолонов на композитах на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола. Так, максимальные степени извлечения достигались при pH от 5.8 до 7.2. Также была изучена зависимость степеней извлечения от скорости центрифугирования – при 1500 об/мин с предварительным выдерживанием раствора в течение 2 минут степени извлечения составили 98% для левофлоксацина, ломефлоксацина и норфлоксацина. Установлено, что количественная десорбция фторхинолонов достигается при использовании 1 мл смеси ацетонитрила и аммиака (1:1) и предварительном высушивании композитов при помощи центрифугирования на 8000 об/мин. Данное исследование подтверждает перспективность применения композитов на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола для микротвердофазной экстракции фторхинолонов.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ 25-23-20069, <https://rscf.ru/project/25-23-20069/>.

Нецелевое метаболомное профилирование мочи методом ВЭЖХ-МСВР для выявления биомаркеров онкологических заболеваний

Малицкая Т.Ю.¹, Азарян А.А.¹, Гашимова Э.М.¹, Темердашев А.З.¹, Порханов В.А.², Поляков И.С.², Перунов Д.В.², Подживотов А.С.¹

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

²*Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1*

им. С.В. Очаповского, г. Краснодар

malitskaya.tanya@yandex.ru

На сегодняшний день рак остается одной из основных причин смертности во всем мире. Поэтому диагностика онкозаболеваний на ранних стадиях является особенно актуальной задачей. Высокий интерес в данном контексте представляет моча как перспективный объект неинвазивной диагностики.

Выявление биомаркеров онкологических заболеваний тесно сопряжено с нецелевым профилированием. Данный вид исследования сложен, требует значительных временных затрат, использования высокочувствительного дорогостоящего метода, такого как высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения (ВЭЖХ-МСВР), а также специализированного программного обеспечения, необходимого для автоматизированной обработки больших массивов данных. Нецелевое метаболомное профилирование позволяет определять одновременно большое количество аналитов, однако это достоинство является и недостатком, поскольку может приводить к ошибкам идентификации соединений. Также, важно отметить, что данный вид анализа осложнен отсутствием унифицированных референсных баз данных для ВЭЖХ-МС и стандартизированных методик определения широкого профиля метаболитов в биологических объектах.

В работе представлены результаты нецелевого метаболомного скрининга мочи методом ВЭЖХ-МСВР. Разработанный нецелевой подход апробирован на 40 образцах мочи здоровых добровольцев и 40 образцах мочи онкобольных пациентов. Пробоподготовку мочи осуществляли с использованием ТФЭ C18, что позволило извлечь ряд стероидных гормонов, желчных кислот, ацилкарнитинов и метаболитов триптофанового ряда. Первичная обработка данных осуществлялась с использованием оптимизированных параметров. В исследовании также представлены результаты статистического анализа данных с использованием критерия Манна-Уитни, корреляционного анализа Спирмена и метода случайный лес, с целью выявления наиболее статистически значимых переменных для дальнейшей идентификации соединений с помощью открытой базы данных HMDB. По результатам идентификации построена диагностическая модель с использованием логистической регрессии.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 25-13-20015 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Экстракционная пробоподготовка при определении антигистаминных веществ (ципрогептадина, дифенгидрамина и трипеленамина) в продуктах питания и кормах методом ВЭЖХ-МС/МС

Мелехин А.О.¹, Толмачева В.В.^{1,2}, Баиров А.Л.¹, Усанова Е.Д.¹, Аняри В.В.²

¹*Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

artem150196@mail.ru

Ципрогептадин, дифенгидрамин (димедрол) и трипеленамин относятся к антигистаминным препаратам первого поколения. В животноводстве недобросовестные заводчики используют способность этих веществ возбуждать центр питания в головном мозге и вызывать голод, что увеличивает потребление пищи животными и ускорение их роста. Однако остаточные количества антигистаминных препаратов в пище могут привести к негативным последствиям для человека, вплоть до эндокринных расстройств, повреждения функции печени и почек и анемии. Учитывая потенциальную опасность для здоровья человека, во многих странах они запрещены в качестве ветеринарных препаратов для животных, используемых для производства продуктов питания, или установлены их максимально допустимые уровни (МДУ) в продуктах питания. Однако мониторинг кормов показывает, что антигистаминные препараты нелегально продолжают использовать в качестве кормовых добавок. Поэтому актуальна разработка надежных и чувствительных способов определения этих соединений в пищевых продуктах животного происхождения и кормах.

В работе предложена универсальная методика пробоподготовки пищевых продуктов и кормов, основанная на использовании сочетания растворителей (воды, ацетонитрила (AcN) и *n*-гексана) для одновременной экстракции и очистки с последующим добавлением NaCl для высаливания и разделения фаз. От типа матрицы зависела только последовательность добавления растворителей, остальные стадии унифицированы. Для дальнейшего исследования использовали ацетонитрильный слой, который упаривали и перерастворяли в смеси подвижных фаз. В случае, когда матрица состоит в основном из углеводов (мед), добавляли 3 мл деионизированной воды и перемешивали до полного растворения, затем приливали 3 мл AcN и 3 мл гексана. В случае, когда матрица состоит почти полностью из жиров (сливочное масло), добавляли 3 мл гексана и перемешивали, затем приливали 3 мл AcN и 3 мл деионизированной воды. В случае, когда матрица содержит много белков, которые необходимо денатурировать (мышечная ткань, яйца, печень, молоко, комбикорм), добавляли 3 мл AcN и перемешивали на шейкере, затем приливали 3 мл гексана и 3 мл деионизированной воды.

Методика валидирована для широкого круга матриц: мясо, печень, яйца, молоко, мед, сливочное масло, комбикорм. Градуировочные зависимости линейны вплоть до 100 мкг/кг, коэффициенты детерминации линейных зависимостей составили не менее 0,99. Пределы обнаружения и определения составили 0,012–0,3 и 0,04–1 мкг/кг, соответственно, что открывает перспективы использования данной методики при мониторинге сельскохозяйственной продукции (существующие в мире МДУ для аналитов составляют 10 мкг/кг).

Сорбционно-фотометрическое и тест-определение аскорбиновой кислоты, основанное на формировании наночастиц золота на поверхности аминированного кремнезема

Меркулова Д.В., Дидух-Шадрина С.Л., Тимофеева А.А., Лосев В.Н.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

an.natm@yandex.ru

Аскорбиновая кислота (АК) относится к наиболее известным и применяемым в фармацевтической промышленности биологически активным добавкам. Ее антиоксидантные свойства заключаются в регулировании окислительно-восстановительных процессов в организме человека, что предотвращает развитие ряда заболеваний. Помимо фармацевтических препаратов АК добавляют в различные пищевые и косметические продукты, напитки и сиропы. Однако описаны случаи негативного воздействия АК на здоровье человека при чрезмерном потреблении антиоксидантов. Контроль содержания антиоксидантов и АК, в частности в различных препаратах и продуктах питания, с использованием простых, экспрессных методик, позволяющих проводить определение во внелабораторных условиях, является актуальной задачей.

Цель работы – разработка методик сорбционно-фотометрического и тест-определения АК с использованием твердотельных чувствительных элементов (ТЧЭ) в виде кремнезема, модифицированного полимерными полиаминами: полибреном ($\text{SiO}_2\text{-ПБ}$) или полиэтиленимином ($\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$) с закрепленным на их поверхности хлоридным комплексом золота(III) – $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПБ}$ и $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$, соответственно.

При контакте $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПБ}$ с раствором АК с концентрацией 10 мг/л окраска ТЧЭ изменяется со светло-желтой на серо-желтую. Увеличение концентрации АК до 100 мг/л приводит к усилению окраски.

В случае взаимодействия $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$ с раствором АК с концентрацией 10 мг/л при pH 2-8 в течение 5 мин наблюдается изменение окраски ТЧЭ, которое зависит от pH. В диапазоне pH 3,0-4,5 наблюдается окрашивание ТЧЭ в красный цвет, свидетельствующий об образовании на поверхности аминированного кремнезема наночастиц золота (AuНЧ) в результате его восстановления АК. Спектр диффузного отражения $\text{AuНЧ}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$ представляет собой широкую полосу с максимумом при 520 нм. Увеличение pH приводит к смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область. Увеличение времени контакта фаз не приводит к изменению интенсивности окраски ТЧЭ в течение 60 мин.

Методом электронной микроскопии с микроэлементным анализом показано, что на поверхности и $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПБ}$ после контакта с раствором АК золото присутствует преимущественно в хлоридной форме с незначительным количеством наночастиц, а на поверхности $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$ золото преимущественно находится в виде наночастиц различного размера. Образцы $\text{AuНЧ}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$ сохраняют окраску при хранении на воздухе, как минимум, в течение месяца.

Полученные результаты положены в основу разработки методики сорбционно-фотометрического определения АК с использованием ТЧЭ $\text{Au}^{\text{III}}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$. Диапазон определяемых содержаний АК составляет 0,05–6 мг/л. Относительное стандартное отклонение при определении более 1,0 мг/л АК не превышает 0,11. Интенсивная окраска $\text{AuНЧ}@\text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$ использована при разработке методики тест-определения АК в варианте цветовых шкал. Разработанные методики применены при определении АК в сиропе шиповника и витаминных напитках. Полученные результаты согласуются с содержанием АК, заявленным производителем.

Использование нанокompозита на основе тримезината меди и оксида графена для твердофазной экстракции цефтриаксона

Наумкина В.Н.¹, Уфлянд И.Е.¹, Горбунова М.О.²

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

²Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону
v.puzhkina@mail.ru

Твердофазная экстракция (ТФЭ) является распространенным эффективным методом для извлечения, разделения и концентрирования антибиотиков из сточных вод фармацевтических предприятий, медицинских учреждений, животноводческих ферм и т.п. Кроме того экстракция с использованием твердофазных реагентов находит всё более широкое применение в химическом анализе благодаря возможности значительно снизить предел обнаружения и сократить мешающее влияние многокомпонентной матрицы анализируемого объекта. Последние годы в этом направлении все большее внимание исследователей привлекают металлоорганические каркасы (МОК). Они характеризуются высокой химической стойкостью и значительной удельной внутренней поверхностью, которая в сотни раз выше, чем у углеродных материалов. Однако МОК имеют некоторые ограничения, связанные с низкой селективностью и влагостойкостью. Для расширения практического применения МОК перспективным направлением является создание их композитов с другими материалами, в частности с оксидом графена (ОГ). В таких композитах разделенные и функционализированные графеновые листы усиливают дисперсионные взаимодействия, а в МОК увеличивается объем пор, что способствует увеличению эффективности экстракции.

Цель данной работы – синтез композита тримезинат меди/оксид графена с 10% содержанием ОГ, и исследование возможности использования его для твердофазной экстракции цефтриаксона – антибиотика цефалоспоринового ряда широкого спектра действия.

Композит был синтезирован *in situ* в два этапа: получение ОГ с последующим введением в процедуру синтеза тримезиновой кислоты, гидроксида натрия и соли меди. Полученные композиты были исследованы методами СЭМ, РФА, ИК-спектроскопии, результаты которых согласуются с данными, полученными ранее [1]. Изучена способность синтезированных композитов экстрагировать цефтриаксон из водных растворов. Исследована зависимость твердофазной экстракции от массы композита, начальной концентрации антибиотика, температуры и времени контакта. Концентрацию цефтриаксона в процессе исследования контролировали спектрофотометрически по методу стандартов. Установлено, что в оптимизированных условиях степень экстракции достигает $98,3 \pm 0,3\%$, что демонстрирует широкие возможности по использованию нанокompозита тримезинат меди – оксид графена для решения экологических проблем и целей химического анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13- 00260).

Библиографические ссылки

1. Uflyand, I.E., Naumkina, V.N., Zhinzilo, V.A. Nanocomposites of Copper Trimesinate and Graphene Oxide as Sorbents for the Solid-Phase Extraction of Organic Dyes. J. Compos. Sci. 2022, 6, 215. <https://doi.org/10.3390/jcs6070215>.

Применение сверхсшитого полистирола в методе QuEChERS при очистке экстрактов пшеницы перед ГХ-МС/МС определением в ней пестицидов

Осинова Е.С.^{1,2}, Мелехин А.О.¹, Булкатов Д.П.¹, Тищенко В.В.^{1,3}, Халявин И.А.¹

¹Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир

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

³Российский университет дружбы народов, г. Москва

osinovka5@gmail.com

В последние годы при многокомпонентном определении пестицидов в образцах зерна пробоподготовку все чаще проводят методом QuEChERS. Суть метода заключается в одновременном извлечении пестицидов ацетонитрилом в присутствии большого количества солей и последующей очистке экстракта с помощью дисперсионной твердофазной экстракции с использованием сорбентов. К традиционным сорбентам, используемым в этом методе, относятся аминсорбент PSA (смесь первичных и вторичных аминов), C18 и графитированная сажа. В последние годы для очистки ацетонитрильного экстракта предложены и другие сорбенты: многостенные углеродные нанотрубки, магнитные наночастицы, оксид графена и некоторые другие [1]. Также перспективным сорбентом для этой цели является сверхсшитый полистирол (ССПС), который характеризуется жесткой нанопористой структурой с большой площадью удельной поверхности (до 1500 м²/г) и способностью сорбировать не только гидрофобные, но и гидрофильные органические соединения.

Цель настоящей работы – оценка возможности применения ССПС для очистки экстрактов, получаемых в процессе пробоподготовки зерна пшеницы методом QuEChERS, перед многокомпонентным определением в нем различных классов пестицидов методом ГХ-МС/МС.

В качестве объектов исследования выбраны 19 пестицидов (1 акарицид, 2 фунгицида, 13 инсектицидов и 3 гербицида). Проведено сравнение очистки экстрактов пшеницы классическим методом QuEChERS (смесь 1: 150 мг сорбента Bondesil-PSA, 150 мг сорбента C18 и 900 мг MgSO₄) с двумя модифицированными вариантами, в которых для очистки использовали смесь ССПС с сорбентом PSA или ССПС (смесь 2: 150 мг сорбента ССПС, 150 мг сорбента Bondesil-PSA и 900 мг MgSO₄; и смесь 3: 300 мг сорбента ССПС и 900 мг MgSO₄). Показано, что очистка экстрактов при помощи ССПС и сульфата магния по эффективности сопоставима с использованием стандартной смеси, содержащей сорбенты PSA, C18 и сульфат магния.

Реализовано сочетание предложенного способа пробоподготовки зерна пшеницы по методу QuEChERS с последующим многокомпонентным определением 19 пестицидов методом ГХ-МС/МС. Линейность градуировочных графиков оценивали на модельных образцах пшеницы, не содержащих остаточных количеств аналитов, с добавками пестицидов на уровнях концентраций 1, 5, 10, 50, 100 мкг/кг. Способ обеспечивает количественное выделение пестицидов (степени выделения составляют от 66 до 100%). Пределы обнаружения и определения, рассчитанные по отношению сигнал/шум 3 и 10 составили 0,03–0,3 мкг/кг и 0,1–1 мкг/кг соответственно.

Библиографические ссылки

1. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В., Фурлетов А.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Методы выделения органических соединений из твердых образцов.

2. Экстракция в суб- и сверхкритических условиях. Матричная твердофазная дисперсия. Метод QUECHERS. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 9. С. 935.

Применение ГХ-МС нецелевого анализа для идентификации биомаркеров рака в моче человека

Подживотов А.С.¹, Гашимова Э.М.¹, Темердашев А.З.¹, Малицкая Т.Ю.¹, Перунов Д.В.², Поляков И.С.², Порханов В.А.²

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

²*Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1*

им. С.В. Очаповского, г. Краснодар

a12.alexey@yandex.ru

Рак является одной из основных причин смертности в мире, при этом заболеваемость с каждым годом продолжает увеличиваться. Выявление онкологии на ранних стадиях существенно увеличивает эффективность лечения и повышает длительность и качество жизни пациентов, за счет скорейшего начала терапии. Стероидные гормоны контролируют значительное количество процессов жизнедеятельности и обладают высокой биологической активностью, вследствие чего они могут быть чувствительны к нарушениям метаболизма при онкологии, что потенциально можно использовать в диагностических целях.

Многие учёные занимаются исследованиями по выявлению биомаркеров рака среди стероидных гормонов. Преимущественно авторы проводят целевой анализ на небольшое количество соединений. Однако на этапах поиска биомаркеров среди всех возможных соединений, более рационально применение нецелевого анализа. В данной работе был проведен ГХ-МС нецелевой анализ с последующим выявлением биомаркеров рака в моче. Первоначально были идентифицированы 54 стероидных гормона и несколько жирных кислот в 22 пробах мочи здоровых добровольцев и 22 пробах мочи пациентов с раком. Затем с помощью теста Манна-Уитни были определены соединения, содержание которых отличалось в группах здоровых и онкобольных. Для оценки разделения и визуализации результатов использовали метод главных компонент, в результате которого удалось разделить почти все пробы.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 25-13-20015 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

ГХ-МС определение биомаркеров рака среди летучих органических соединений в моче человека

Подживотов А.С.¹, Гашимова Э.М.¹, Темердашев А.З.¹, Малицкая Т.Ю.¹, Перунов Д.В.², Поляков И.С.², Порханов В.А.², Дмитриева Е.В.³

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С.В. Очаповского, г. Краснодар

³Университет MSU-BIT, Международный университет, г. Шэньчжэнь
a12.alexey@yandex.ru

Онкологические заболевания представляют собой одну из ведущих причин заболеваемости и смертности в мире. Это вызвано тем, что большинство случаев рака диагностируются на поздних стадиях, а, следовательно, значительно снижается эффективность терапии и увеличивается стоимость лечения. Актуальной задачей является разработка неинвазивного метода диагностики рака на ранних стадиях. Особый интерес в качестве объекта анализа представляет моча, за счет простого отбора проб и большого содержания различных соединений. Анализ летучих органических соединений (ЛОС) в моче является перспективным подходом для выявления биомаркеров рака, так как их концентрации потенциально могут изменяться вследствие появления заболевания.

Исследования на эту тему ведутся многие годы, в некоторых из них были выявлены новые онкомаркеры, но в клинической диагностике эти методики не используются. В данной работе методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) были проанализированы пробы мочи 87 пациентов с раком и 88 здоровых людей. С помощью статистических методов было оценено влияние факторов (пол, возраст, стадия рака (TNM) и локализация опухоли) на профили ЛОС. При выявлении биомаркеров рака использовались как абсолютные концентрации, так и относительные соотношения ЛОС к наиболее распространённым соединениям данной группы. С помощью теста Манна-Уитни были выявлены соединения, концентрации которых статистически значимо отличались в группах пациентов с раком и здоровых людей. На основе полученных данных, с помощью искусственных нейронных сетей, была построена классификационная модель.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 25-13-20015 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Адсорбционно-хроматографическое определение фенолов в воде

Подолова Е.А.¹, Сотников Д.С.¹, Иванов С.А.¹, Синельникова Н.Г.¹, Ханина М.А.²

¹Московский политехнический университет, г. Электросталь

²Государственный гуманитарно-технологический университет, г. Орехово-Зуево
podolina70@mail.ru

Моно- и двухатомные фенолы остаются приоритетными загрязнителями поверхностных вод. Они могут образовываться в результате естественных процессов метаболизма гидробионтов, а также при антропогенном загрязнении. При биохимической деградации фенола в очищенных сточных водах значительно повышается содержание двухатомных фенолов (продуктов первичного окисления фенолов). Для определения моно- и двухатомных фенолов на уровне ПДК применяют эффективные системы для концентрирования фенолов: жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ), твердожидкостная экстракция (ТЖЭ) и адсорбция различными сорбентами, в том числе активными углями (АУ).

Целью настоящего исследования является разработка методики раздельного определения фенола и двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина и гидрохинона) в водных растворах.

Для концентрирования фенолов применены АУ, технология получения которых разработана на АО ЭНПО Неорганика (г. Электросталь, Московской обл.). В качестве объектов исследования выбраны следующие фенолы: фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон квалификации х.ч.; АУ: БАУ-А (ГОСТ 6217-74), МеКС-О (ТУ 2568-302-04838763-2007), сферический углеродный адсорбент на основе сополимера фурфурола ФАС-3 (Ø частиц 0,5-3,0 мм) (ТУ 6-16-28-1578-94). Адсорбцию фенолов осуществляли статических, а десорбцию в динамических условиях.

Изучена кинетика адсорбции фенолов на АУ в статических условиях на вибросмесителе типа Vortex (вихревое вертикальное перемешивание со скоростью 1500 оборотов/мин). В предложенных экспериментальных условиях максимальное адсорбционное поглощение достигается в течение 3-6 мин, при этом степень адсорбирования достигается 99 %.

Методика адсорбционно-хроматографического определения моно- и двухатомных фенолов (фенол, резорцин, пирокатехин и гидрохинон) в очищенных сточных водах. Навеску АУ (БАУ-А, МеКС, ФАС) ~0,025 г помещали в центрифужную пробирку вместимостью 10 мл, добавляли 4 мл стандартного водного раствора фенолов с концентрацией 0,01 мг/л, подкисляли раствором H₂SO₄ до pH 2–3, добавляли 3–4 грузика для балансировки адсорбционной системы, помещали на платформу смесителя Vortex, устанавливали скорость вращения 1500 об/мин и перемешивали 3 мин. После адсорбирования АУ отфильтровывали, просушивали, помещали в хроматографическую колонку и элюировали фенолы спиртовым раствором КОН. Полученный элюат нейтрализовали и хроматографировали на жидкостном хроматографе с диодно-матричным детектором; неподвижная фаза C₁₈, подвижная фаза CH₃CN: H₃PO₄: H₂O. Общее время единичного анализа – 25 мин; суммарная погрешность не превышает 5 %.

Применение 8-оксихинолина и его производных в концентрировании редкоземельных элементов в рентгенофлуоресцентном анализе

Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.

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

prokopenko.i.r@muctr.ru

Предложено использовать 8-оксихинолин, а также его производные – 8-оксихинолин-5-сульфокислоту и 5,7-дихлор-8-оксихинолин для изучения возможности концентрирования редкоземельных элементов из модельных образцов для последующего их определения методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с целью создания методики для определения РЗЭ в природных объектах. Исследование проводили в двух направлениях, в зависимости от типа изучаемой системы соосаждения. В случае 8-оксихинолина и 5,7-дихлор-8-оксихинолина, образующих малорастворимые нейтральные соединения с ионами редкоземельных металлов, использовали промотирующий индифферентный соосадитель поливинилбутираль (спиртовой раствор), образующий мелкодисперсный осадок при введении его в систему при соосаждении. В случае 8-оксихинолин-5-сульфокислоты доминирует ионно-ассоциативный механизм соосаждения малорастворимых в воде ассоциатов избытка комплексообразующего реагента с катионами основного красителя.

Получаемый в ходе процедуры концентрирования осадок фильтровали через предварительно кондиционированный бумажный фильтр [1], высушивали и анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX 3600, Skyray. Оптимальные результаты были получены при исследовании системы с использованием 8-оксихинолин-5-сульфокислоты с катионом бриллиантового зеленого.

С использованием данного метода соосаждения достигнуты высокие коэффициенты концентрирования, что делает возможным выполнять высокочувствительное определение элементов с использованием 8-оксихинолина и его производных.

Библиографические ссылки

1. Пат. RU2623194C1, РФ: Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л. Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием соосаждением. 22.06.2017, Бюл. Т 18. – 9 с.

Извлечение и ВЭЖХ-определение диалкилтиофосфата цинка, дифениламина и его производных в моторных маслах на синтетической основе

*Темердашев З.А., Блинова М.Н., Иванова Ю.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
uyliu@mail.ru*

Для улучшения эксплуатационных свойств моторных масел используют функциональные присадки, увеличивающие стойкость базового масла к окислению. Качество моторных масел зависит от состава базовой основы, а также применяемых функциональных присадок. В современных моторных маслах наблюдается тенденция к снижению зольных присадок - производных диалкилдитиофосфата цинка (ДТФЦ), путем применения смеси данной присадки с производными дифениламина (ДФА), при их совместном применении наблюдается эффект синергизма. При этом в настоящий момент в литературе практически отсутствуют данные о методиках их совместного определения в синтетических моторных маслах.

Целью настоящей работы являлась разработка методики ВЭЖХ-ДМД определения диалкилтиофосфата цинка, дифениламина и его производных в синтетических моторных маслах. Для достижения поставленной цели наиболее предпочтителен метод ОФ ВЭЖХ, который позволяет на основе строения и функциональных групп аналитов проводить их спектральное детектирование.

Методом ТСХ во исследуемых синтетических моторных маслах (Shell Helix Ultra 5W-40, Nissan 5W-40, Total TP Max 10W-40, Лукойл Люкс 5W-30, Shell Rimula R5 M 10W-40, Ravenol SAE 5W-40, ZIC Top 5W-30, Aimol Turbo Synth TFE 10W-40, Devon Extensive LD 10W-40, G-Profi GT 10W-40) идентифицировали ДФА и его производные, а также присадки на основе ДТФЦ. Лимитирующей стадией методик определения функциональных присадок в моторных маслах является их количественное извлечение из испытуемого образца. Изучены условия твердофазного извлечения антиокислительных присадок из синтетических моторных масел гидроксिलированным силикагелем двухстадийной экстракцией гексаном для удаления базовой основы масла и последующего извлечения аналитов. Степени извлечения составили 100 % для ДТФЦ и ДФА и его производных. Оптимизированы условия ОФ ВЭЖХ определения ДФА и ДТФЦ в моторном масле на синтетической основе на капиллярной колонке C18 (Phenomenex). Установлены пределы определения и обнаружения антиокислительных присадок в синтетических моторных маслах –0,0005 и 0,00025 % масс. ДФА, 0,01 и 0,008 % масс ДТФЦ, соответственно. Разработанная схема ОФ ВЭЖХ- ДМД апробирована при определении ДТФЦ и ДФА и его производных в реальных образцах синтетических моторных масел. В образцах масел содержание присадок составили: ZIC Top 5W-30 (0,056±0,009 % масс. ДФА и его производных, 0,24±0,07% масс. ДТФЦ); Devon Extensive LD 10W-40 (0,42±0,07% масс. ДФА и его производных, 0,27±0,07% масс. ДТФЦ); G-Profi GT 10W-40 (0,70±0,08% масс. ДФА и его производных, 0,44±0,08% масс. ДТФЦ); Aimol Turbo Synth TFE 10W-40 (0,62±0,08% масс. ДФА и его производных, 0,65±0,08% масс. ДТФЦ); Ravenol SAE 5W-40 (0,042±0,008% масс. ДФА и его производных, 0,19±0,06% масс. ДТФЦ).

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Магнитный сверхсшитый полистирол: синтез, свойства и применение для магнитной твердофазной экстракции лекарственных веществ

Толмачева В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹, Аняри В.В.¹, Гончаров Н.О.¹, Мелехин А.О.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир

nikatolm@mail.ru

В настоящее время идет активный поиск нанокompозитных сорбционных материалов и расширение областей их практического применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов. К числу наиболее перспективных сорбентов относятся магнитные сорбенты, нашедшие применение в методе магнитной твердофазной экстракции. Популярности этого метода среди химиков-аналитиков способствует значительное упрощение процесса пробоподготовки за счет применения магнитной сепарации вместо фильтрования или центрифугирования, а также относительная простота и дешевизна получения магнитных сорбентов. Среди полимерных магнитных сорбентов большой научный и практический интерес представляют магнитные сверхсшитые полистиролы (ССПС), так как они сочетают уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью отделения сорбента от раствора при помощи магнитного поля.

В первой части доклада кратко рассмотрены способы осуществления магнитной твердофазной экстракции и основные типы магнитных сорбентов, используемых для выделения органических соединений. Вторая часть доклада посвящена разработкам нашей научной группы в области синтеза магнитных сорбентов на основе ССПС и их применения в процессах пробоподготовки пищевых продуктов для выделения и концентрирования лекарственных веществ.

Предложен новый подход к получению магнитных нанокompозитов на основе ССПС и наночастиц Fe_3O_4 . Определены структурные, магнитные и сорбционные характеристики магнитного ССПС. Систематически изучена сорбция лекарственных веществ из классов сульфаниламидов, тетрациклинов, амфениколов, нитроимидазолов, нитрофуранов и хинолонов в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора и концентрации соединений. Выбраны условия, обеспечивающие количественное извлечение аналитов из водных растворов, высказаны предположения о механизме сорбции.

Показана возможность применения магнитного ССПС для выделения: сульфаниламидов, амфениколов, нитроимидазолов и фторхинолонов из молока перед их спектрофотометрическим или хроматографическим определением. Использование магнитного ССПС позволяет выделять аналиты из молока без стадии отделения белков, что упрощает пробоподготовку и сокращает время анализа. Магнитный ССПС обеспечивает эффективную очистку экстрактов, полученных в процессе кислотного гидролиза при определении метаболитов нитрофуранов в меде перед ВЭЖХ-МС/МС определением. Уникальные сорбционные свойства магнитного ССПС позволили использовать этот сорбент для одновременного многокомпонентного выделения 132 лекарственных веществ из молока с последующим ВЭЖХ-МС/МС определением.

Показана перспективность применения магнитного ССПС в методе магнитной твердофазной экстракции с диспергированием сорбента углекислым газом при определении нитроимидазолов и амфениколов в меде, молоке, 55 лекарственных веществ в речной воде.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ 25-23-20069, <https://rscf.ru/project/25-23-20069/>.

Сорбция неомицина сульфата молекулярно-импринтированными полимерами

Фам Тхи Гам^{1,2}, Зяблов А.Н.¹, Фам Тхи Бик Нгок³

¹*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

²*Ханойский университет бизнеса и технологий, г. Ханой*

³*Ханойский фармацевтический университет, г. Ханой*

alex-n-z@yandex.ru

Концепция молекулярного импринтинга возникла в 1930 году, однако лишь после работ, опубликованных Вульфом и Сарханом в 1972 году, молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) приобрели актуальность. В настоящее время МИПы широко используются в различных областях: катализ, доставку лекарственных препаратов, процессах разделения, сенсорных системах, хроматографии и др., благодаря своим уникальным свойствам: устойчивости, простоте изготовления, легкости получения, низкой стоимости, высокой селективности и чувствительности.

Среди различных сенсорных систем внимания заслуживают амперометрические сенсоры, которые эффективно зарекомендовали себя в экспресс-анализе. Для их модификации молекулярно-импринтированными полимерами необходимо изучить свойства этих материалов. Цель работы - исследование сорбции неомицина сульфата молекулярно-импринтированными и неимпринтированными полимерами из водных растворов.

Для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками антибиотика использовали полимеризационную смесь, содержащую с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в N,N-диметилформамиде (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва). В качестве темплата применяли неомицин сульфат.

Для определения сорбционной способности полученных полимеров регистрировали изменение концентрации растворов антибиотиков с использованием кондуктометра ССТ-3320Т.

В работе оценена способность молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров к сорбции неомицина сульфата. В ходе эксперимента получены кинетические кривые сорбции и изотермы сорбции антибиотика. Установлено, что время установления сорбционного равновесия для неомицина сульфата – 30 мин. Изотермы сорбции для полимеров с отпечатками антибиотиков и неимпринтированных полимеров имеют сходный вид. Кривая сорбции соответствует изотерме мономолекулярной адсорбции (L-тип изотермы). В начальной области изотермы наблюдается линейная зависимость адсорбции от концентрации раствора, а при дальнейшем увеличении концентрации достигается плато, указывающее на предельный уровень сорбции.

Для исследования сорбционных характеристик полимеров использовали степень извлечения (R, %), коэффициент распределения (D) и импринтинг-фактор (IF) при максимальном уровне сорбции вещества. Установлено, что значения степени извлечения, коэффициента распределения и импринтинг-фактора для молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатком неомицина сульфата выше, чем для неимпринтированных полимеров. Таким образом, полимерные пленки с молекулярными отпечатками антибиотиков характеризуются более высокой сорбционной способностью по сравнению с неимпринтированными образцами.

Твердофазная экстракция азорубина и понсо смешаннолигандным комплексом на основе терефталата никеля и 2,2'-дипиридила

Черноморова М.А.¹, Уфлянд И.Е.¹, Горбунова М.О.²

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

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

chernomorova.m@mail.ru

Загрязнение окружающей среды во всем мире растет из-за увеличения численности населения и промышленного развития. Одними из основных загрязнителей являются синтетические азокрасители, добавляемые производителями с целью сделать продукт более привлекательным. Однако они могут попадать в окружающую среду из сточных вод пищевой и фармацевтической промышленности, поэтому проблема наличия красителей в поверхностных и подземных водах является актуальной.

Твердофазная экстракция – наиболее часто применяемый метод для извлечения и концентрирования красителей. Металлорганические каркасы (MOF) являются перспективными материалами для применения их в качестве твердофазных экстрагентов, так как обладают большой площадью поверхности и значительным объемом пор.

Цель данной работы – синтез смешаннолигандного комплекса «терефталат никеля – 2,2'-дипиридил» и изучение возможности его использования в твердофазной экстракции азокрасителей.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- синтез металлорганической каркасной структуры на основе терефталата никеля и 2,2'-дипиридила;
- изучение способности полученного комплекса к экстракции азорубина и понсо 4R из водных растворов;
- изучение влияния различных факторов (количество экстрагента, концентрация красителей, температура, pH) на эффективность экстракции красителей.

Концентрацию азорубина и понсо 4R в процессе исследования контролировали спектрофотометрически методом стандартов.

В настоящей работе разработана зеленая методика синтеза MOF с предварительным получением терефталата никеля и его последующим комплексобразованием с 2,2'-дипиридилом.

Установлено, что в экспериментально оптимизированных условиях степень экстракции красителей достигает 90%. Это свидетельствует о том, что смешаннолигандный MOF на основе терефталата никеля и 2,2'-дипиридила является эффективным экстрагентом для удаления азокрасителей из водных сред. Следует отметить, что эффективность извлечения понсо 4R выше при более низкой температуре. В то же время на экстракцию азорубина температура не оказывает существенного влияния. Исследование влияния кислотности растворов показало, что степень экстракции азорубина не зависит от pH раствора. Понсо 4R наиболее полно извлекается из щелочных растворов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00260).

Возможность микроэкстракционного извлечения эфирномасличных соединений из ароматной воды шалфея лекарственного

Чубукина Т.К., Асеева К.А., Киселева Н.В., Темердашев З.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

t.chubukina@yandex.ru

Гидролат шалфея лекарственного широко используется в косметике и фармакологии, проявляя противовоспалительные, омолаживающие, антибактериальные и другие свойства благодаря наличию эфирномасличных компонентов (ЭМК). Рост интереса потребителей требует тщательного контроля состава продукта. Чаще всего для определения эфирномасличных компонентов используют газовую хромато-масс-спектрометрию. Определение ЭМК гидролата возможно только после извлечения аналитов из водной фазы в органическую. В последние годы для извлечения водорастворимых аналитов из различных объектов все большую популярность приобретает дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ). При правильно подобранных условиях она обеспечивает не только эффективность извлечения, но и снижает объемы используемых органических реагентов.

Целью работы было изучение условий дисперсионной микроэкстракции эфирномасличных компонентов из ароматной воды шалфея лекарственного и их ГХ-МС-определения.

На первом этапе устанавливали устойчивые системы по соотношению диспергента и экстрагента. В качестве диспергентов рассматривали метанол, этанол, изопропиловый спирт, ацетон и ацетонитрил, а экстрагентов – хлороформ и гексан. Смеси в разных соотношениях растворителей шприцом вводили в пробу, которую перемешивали и центрифугировали.

Оценку эффективности ДЖЖМЭ эфирно-масличных компонентов проводили на модельном растворе из 4 мажорных компонентов шалфея лекарственного – 1,8-цинеоле, линалооле, туйоне и камфоре в воде. Лучшее отделение органического слоя от водного раствора получено при использовании ацетона (диспергент) с гексаном (экстрагент) при степени извлечения каждого аналита больше 80%.

Некоторые смеси гексана с диспергентами апробировали для извлечения эфирномасличных компонентов из гидролата шалфея лекарственного ООО «Агрофирма Тургеневская» (республика Крым, с. Тургеневка). По результатам ГХ-МС-анализа на кварцевой капиллярной колонке HP-ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм, 0.33 мкм) (Agilent Technologies, США) в режиме программируемого нагрева колонки в экстракте удалось обнаружить 3-туйянол, *p*-ментенол, 1,8-цинеол, α -туйон и камфору.

В ароматной воде, полученной из шалфея лекарственного гидродистилляцией по Гинзбергу в соответствии с рекомендациями Государственной Фармакопеи РФ, в оптимизированных условиях ДЖЖМЭ идентифицировали на 12 компонентов больше, чем при жидкость-жидкостной экстракции.

Исследования проводили при финансовой поддержке РФФИ (проект № 075-Г/З/Х2295/685/2) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Скрининг органических поллютантов в атмосфере Арктики: пассивный отбор проб и анализ методом термодесорбционной ГХ-МСВР

Шаврина И.С.¹, Косяков Д.С.¹, Лебедев А.Т.²

¹ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет
им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

²Шэньчжэньский университет МГУ-ППИ, г. Шэньчжэнь
i.shavrina@narfu.ru

Изучение химического состава атмосферы высоких широт является важной задачей для понимания глобальных тенденций, связанных с изменением климата и экономическим развитием в Арктике. До сих пор большинство исследований по мониторингу окружающей среды в Арктике были направлены на целевой анализ ограниченного круга конкретных приоритетных соединений. Однако количество новых загрязняющих веществ постоянно растет, а имеющиеся знания об их химическом составе и трансформациях неполные. Из-за низкого уровня загрязняющих веществ, удаленности и трудной доступности данного региона поиск, идентификация и количественная оценка новых соединений является чрезвычайно сложной задачей и требует внедрения передовых аналитических методов.

В настоящем исследовании сочетание длительного (185 дней) пассивного отбора проб (радиально-диффузионный пробоотборник Radiello с 250 мг сорбента Tenax-TA) и термодесорбционной ГХ-МС с масс-анализатором Orbitrap было использовано для идентификации органических загрязняющих веществ в воздухе острова Земля Александры (архипелаг Земля Франца-Иосифа), расположенного севернее 80-й параллели. Было обнаружено более 400 полуплетучих соединений, принадлежащих к различным классам (CH, CHO, CHN/CHON и CHOS, CHHal/CHO-Hal (Cl, Br, F) и CHO-Si). Большинство из них были идентифицированы на уровнях достоверности 1–3. Наряду с 38 приоритетными загрязнителями ЕРА было обнаружено большое количество новых соединений, включая кислородсодержащие ПАУ и необычные галогенированные ароматические соединения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2024-0003).

Применение термодесорбционной газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ТД-ГХ–МС) для определения полициклических ароматических углеводородов в газовой фазе и аэрозолях атмосферного воздуха

Шаврина И.С., Косяков Д.С.

ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет

им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

i.shavrina@narfu.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой группу органических соединений, которые содержат в своей структуре два или более бензольных кольца. Многие ПАУ отличаются высокой токсичностью и канцерогенностью и включены в группу приоритетных атмосферных поллютантов. Важной особенностью ПАУ является присутствие в атмосферном воздухе не только в газообразном виде, но и в адсорбированном состоянии на поверхности аэрозольных частиц, преимущественно образующихся при неполном сгорании различного топлива (сажа, зола).

На сегодняшний день самый распространенный метод извлечения ПАУ с поверхности сорбента или взвешенных частиц – экстракционный (в аппарате Сокслета, ультразвуковая или микроволновая экстракция, экстракция под давлением). Но несмотря на преимущества (простота эксплуатации, низкая стоимость), данные методы имеют ряд недостатков: большой объем растворителя, трудоемкость процесса, возможные потери аналитов, а также необходимость большого количества образца. В последнее время все более актуальным становится направление работ с использованием метода термической десорбции (ТД).

В данной работе отбор проб проводился в г. Архангельск, одном из крупнейших городов арктической зоны: отбор взвешенных частиц (PM_{2.5}) – с использованием фильтров из стекловолокна (размер пор 1.6 мкм), концентрирование газообразных ПАУ – с помощью сорбционных трубок, заполненных угольным сорбентом. Метод термодесорбционной ГХ-МС был применен для идентификации и количественной оценки ПАУ как в газовой фазе, так и аэрозольных частицах воздуха. Метод ТД позволяет извлекать среднелетучие органические соединения без сложной пробоподготовки, и как следствие, без потери целевых компонентов. Важное преимущество использования ТД заключается также в необходимости для анализа меньшего количества образца, по сравнению с классическими методами экстракции, что позволило значительно сократить время отбора аэрозолей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00235).

Изучение свойств глубоких эвтектических растворителей с помощью высокочастотной бесконтактной кондуктометрии

Юськина Е.А.¹, Шишов А.Ю.¹, Панчук В.В.^{1,2}, Кирсанов Д.О.¹

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

²*Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург*
yuskina.k@yandex.ru

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой смесь двух или более веществ, температура плавления которой существенно ниже температур плавления исходных компонентов. ГЭР находят всё большее применение в аналитической практике не только в качестве эффективных экстрагентов для жидкостной и твердофазной экстракции, но и во многих других областях, например: в хроматографическом разделении, синтезе и модификации сорбционных материалов, создании среды для электрохимического осаждения аналитов на поверхности электродов и т.д. [1].

На стабильность и экстракционную способность ГЭР оказывают влияние их физико-химические свойства. Например, смеси веществ, не находящиеся в глубокой эвтектической точке, могут обладать лучшими экстракционными свойствами, т.е. наиболее эффективным экстрагентом будет не ГЭР, а эвтектический расплав (эвтектическая смесь). Кроме того, на структуру и стабильность ГЭР оказывает влияние содержание воды. Для корректного подбора свойств глубоких эвтектических растворителей под требования конкретной аналитической задачи необходимы простые и быстрые методы для численной оценки этих свойств.

Недавно [2] нами был разработан бесконтактный сенсор, основанный на методе высокочастотной кондуктометрии. Сенсор состоит из трех компонент: генератора переменного тока (2-112 МГц), катушки индуктивности и приемника. ГЭР помещается в пластиковую пробирку, пробирка устанавливается внутри катушки индуктивности, становится сердечником индуктора и изменяет ток, протекающий через катушку. Для каждого конкретного образца регистрируется спектр отклика. Результирующий сигнал сложным образом зависит от диэлектрической проницаемости, проводимости, магнитных свойств и емкостных характеристик образца. Было показано, что влияние этих параметров на аналитический сигнал дает дополнительную информацию об образце по сравнению с простыми кондуктометрическими измерениями.

Бесконтактный сенсор может быть использован для мониторинга процесса образования глубоких эвтектических растворителей, количественного определения содержания H_2O в ГЭР на основе холина хлорида и органических спиртов/кислот с погрешностью ~1% для диапазона 5–20% w/w, а также для получения фазовых диаграмм для ГЭР различного состава.

Библиографические ссылки

1. Trends in Analytical Chemistry 2020, 129, 115956.
2. Anal.Chem. 2022, 94(35), 11982.

IV ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Микроэкстракционное выделение бензимидазолов в супрамолекулярные растворители на основе алкилполиглюкозидов

Афзалетдинов Р.Д.^{1,2}, Почивалов А.С.¹, Гармонов С.Ю.², Булатов А.В.¹

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

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань*
boss.afzaletdinov@mail.ru

Бензимидазолы представляют собой класс биологически активных соединений. Широкий спектр проявляемой активности обуславливает их значительное применение как фунгицидов, консервантов, антигельминтных средств и требует необходимости контроля содержания этих аналитов в пищевых продуктах и биомедицинских объектах.

Пробоподготовка при определении бензимидазолов в сложных матрицах включает их экстракционное выделение, так как матричные компоненты проб оказывают мешающее влияние на их определение хроматографическими методами. В классическом варианте жидкостно-жидкостная экстракция требует использования токсичных органических растворителей, характеризуется трудоемкостью проведения. Главными векторами в современной аналитической химии являются миниатюризация процедур анализа и минимизация экологических рисков. В этом ключе открываются новые возможности развития и применения нетипичных экстрагентов.

В данной работе впервые изучалась возможность микроэкстракции тиабендазола и карбендазима системами на основе алкилполиглюкозидов (выступают в качестве амфифилов) и терпеноидов (выступают в качестве агентов коацервации). Установлено, что эффективное извлечение тиабендазола и карбендазима достигается при использовании сравнительно небольших объемов терпеноидов (до 60 мкл). Показана возможность последующего селективного и чувствительного определения целевых аналитов в экстрактах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Новые экстракционные системы нашли применение для определения тиабендазола и карбендазима в пищевых продуктах растительного происхождения.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 24-13-00118, <https://rscf.ru/project/24-13-00118/>).

Методы концентрирования и разделения в изучении состава отложений с прокатных станов

Бабинцева М.В.¹, Волкова Н.Е.¹, Занозин И.Ю.¹, Ретина А.С.¹, Занозина И.И.^{1,2}

¹Средневожжский научно-исследовательский институт

по нефтепереработке, г. Новокуйбышевск

²Самарский государственный технический университет, г. Самара

babintsevamv@sni.rosneft.ru

Применение технологических смазок и смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) в металлопроизводстве при листовом прокате обеспечивает снижение трения между валками и полосой и их охлаждение. С целью выявления причин повышенной загрязненности поверхности холоднокатаных полос, приводящая к ухудшению качественных характеристик готовой продукции и образованию отложений были проведены комплексные лабораторные исследования отложений и смазочных материалов со станов холодной прокатки.

Объектами исследования являлись - три образца масла, применяемых в процессе холодной прокатки, а также два образца отложений. Отложения исследовали рентгеновским флуоресцентным спектральным методом (РФА) на спектрометре «Спектроскан МАКС - GV», методом химического анализа (количественный и качественный), методом экстракции. Выделенные экстракцией фракции исследовали инфракрасным (ИК) спектральным методом на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201.

Исследование образцов масел проводили инфракрасным (ИК) спектральным методом на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201. Все масла имеют схожий состав и соответствуют техническим требованиям. Необходимо было идентифицировать масло в отложениях.

Из-за сложного состава отложений для его разделения был применен метод экстракции с применением растворителей различной полярности. Из образцов отложений были выделены экстракты: гексановый; бензольный; спирто-бензольный (при соотношении растворителей 35:65); водный – отложения не растворяются в воде. Более 60% в отложениях составил твердый остаток, который подвергли озолению. результаты которого подтвердили наличие в во втором образце около 10% несгораемых продуктов (окислы металлов и т.п.). Во всех выделенных фракциях присутствуют мелкодисперсные черные включения – сажа, которая выносилась вместе с фракцией через фильтр. Больше всего мелкодисперсных частиц в гексановой фракции (фракция черная, мажеобразная с характерным металлическим блеском). Центрифугированием отделить черную взвесь не удалось.

Продукты разделения далее исследовались ИК- спектральным методом. Исходя из полученных результатов исследований, выявлено, что органическая часть отложений это – углеводороды, присадки, натриевая и кальциевая соль органических кислот (мыла) и сажа (сажа преобладает), а неорганическая часть (и ее более 70%) – глинозем, известняк, металлическая стружка, соли металлов (металлы износа) внесенные в систему из вне и вода.

Из-за схожести спектров образцов масел и большого количества сажи сложно определить которое из масел присутствует в отложениях. Но как показали исследования масла в отложениях содержится порядка 20%, остальное заносится из вне (стружка, окалина, вода, пыль, глинозем).

Таким образом, полученные результаты помогут технологам выявить проблемные участки на стане и предпринять действия по предупреждению или минимизации образования загрязнений и отложений в процессе холодной прокатки.

Жидкостно-жидкостная микроэкстракция на основе *in situ* разложения глубокого эвтектического растворителя и последующего образования супрамолекулярного растворителя: определение биотина в образцах пищевых продуктов

*Барбаянов К.А., Булатов А.В., Тимофеева И.И.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, г. Санкт-Петербург
kirill.barbaaa@gmail.com*

Биотин играет ключевую роль в поддержании жизненно важных функций организма, выступая в качестве кофермента для ряда ферментов, участвующих в основных биологических процессах, таких как обмен веществ и выработка энергии. Дефицит биотина развивается постепенно и сопровождается такими симптомами, как ломкость ногтей и волос, сонливость, а в более тяжёлых случаях – алопеция, судороги и неврологические расстройства. Поскольку человеческий организм не способен синтезировать биотин самостоятельно, его поступление с пищей – необходимое условие поддержания здоровья, что делает контроль за его содержанием в продуктах питания особенно актуальным. В условиях растущего интереса к функциональному питанию возрастает потребность в разработке высокочувствительных, селективных и быстрых методов определения биотина в сложных матрицах.

В настоящее время существует ограниченное количество методик определения биотина, большинство из которых включает в себя стадию пробоподготовки, основанную на методах жидкостной и твердофазной экстракции, позволяющих извлекать аналиты и минимизировать влияние матричных компонентов. Однако такие подходы требуют значительных затрат времени и сопровождаются использованием больших объемов реагентов, в том числе органических растворителей, что ограничивает их практическое применение. В этой связи перспективным направлением стала жидкостно-жидкостная микроэкстракция, позволяющая не только извлекать, но и концентрировать целевые аналиты. Также, повысить экологичность и эффективность процесса экстракции позволил переход от «классических» экстрагентов, таких как сложные эфиры, углеводороды, кетоны, к экстрагентам «последнего поколения»: эвтектическим и супрамолекулярным растворителям.

В данном исследовании был разработан эффективный способ определения биотина, основанный на жидкостной микроэкстракции с применением эвтектического растворителя на основе карбоновой кислоты и холина хлорида. Процедура включает разрушение эвтектического растворителя *in situ* и выделение фазы супрамолекулярного растворителя в присутствии апротонного растворителя. Предложенный подход успешно применен при ВЭЖХ-УФ определении биотина в кормах для животных и биологически активных добавках. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» и независимым методом сравнения ВЭЖХ-МС/МС.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (№ 24-23-00052, <https://rscf.ru/project/24-23-00052/>).

Определение ультрамалых количеств радиоактивных примесей в препаратах для ядерной медицины, производимых в АО «ГНЦ НИИАР»

Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Андреев О.И.

АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград, Ульяновская обл.

orip@niiar.ru

На сегодняшний день ядерная медицина является одним из быстро развивающихся направлений, что обуславливает ее растущие потребности в различных видах радионуклидной продукции.

В АО ГНЦ НИИАР в течение 40 лет производятся и поставляются как отечественным, так и зарубежным заказчикам препараты для диагностики и терапии различных заболеваний. На сегодняшний день каталог выпускаемой продукции содержит такие препараты как ^{89}Sr , ^{99}Mo , ^{106}Ru , ^{125}I , ^{131}I , ^{131}Cs , ^{177}Lu , ^{188}W . В 2022 году в АО «ГНЦ НИИАР» был создан участок производства ^{223}Ra и ^{227}Th , которые получают периодическим генерированием из долгоживущего ^{227}Ac . В 2023 году был запущен отдельный участок производства ^{225}Ac , который получают периодическим генерированием из ^{229}Th . Производимые короткоживущие альфа-эмиттеры медицинского назначения ^{223}Ra , ^{227}Th и ^{225}Ac при использовании средств адресной доставки являются перспективными для избирательного уничтожения раковых клеток. В настоящее время проводятся тестовые поставки препаратов на основе долгоживущего радионуклида ^{228}Th в организации, заинтересованные в разработке препаратов на основе его короткоживущих дочерних продуктов ^{224}Ra и ^{212}Pb .

Большое внимание уделяется контролю качества выпускаемой продукции. Контролируются следующие параметры: внешний вид, объемная активность, удельная активность, радиохимическая чистота, содержание нерадиоактивных примесей, содержание радиоактивных примесей, концентрация растворителя. Разработанные методики анализа позволяют при определении показателей качества партии радионуклидного препаратов определять содержание радиоактивных примесей (особенно долгоживущих изотопов) на уровне 10^{-3} – $10^{-4}\%$ от активности целевого радионуклида. В ряде случаев это возможно только после химического выделения следовых количеств примесного радионуклида из аликвоты препарата.

В докладе представлены характеристики препаратов ^{99}Mo , ^{89}Sr , ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{227}Th , контролируемые параметры, а также способы выделения, концентрирования и идентификации примесных нуклидов.

Скорость экстракции рзэ при локальном колебательном воздействии на межфазный слой

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Кулямзина П.Б.

Новомосковский институт, Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Elena-Golubina@mail.ru

Жидкостная экстракция широко используется для разделения, концентрирования и выделения редкоземельных элементов (РЗЭ). Основными экстракционными реагентами являются ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), три-н-бутилфосфат (ТБФ) или их аналоги.

В настоящем сообщении представлены данные по влиянию локального колебательного воздействия на скорость извлечения РЗЭ в системе с Д2ЭГФК или ТБФ.

Опыты в статичной системе проводили на установке, состоящей из стеклянной ячейки, вибрирующего элемента, питание которого осуществлялось от генератора низкочастотных сигналов. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали $\varnothing$ 0,05 см и длиной 4,3 см. С другой стороны стержня жестко прикреплен вибрирующий элемент из фторопласта, имеющий вид правильной треугольной призмы, обращенной к поверхности раздела фаз вершиной. Экстракцию РЗЭ в проточной системе проводили на установке, которая представляла собой стеклянную ячейку цилиндрической формы диаметром 10 мм, с четырьмя патрубками, замкнутым контуром водной фазы и замкнутым контуром органической фазы. Жидкости перекачивали насосами. Через заданный промежуток времени опыт прекращали, фазы разделяли и фотоколориметрически через стадию реэкстракции определяли концентрацию Ln(III) в органической фазе.

Скорость экстракции РЗЭ в статичной системе при переходе от празеодима(III) к иттербию(III) увеличивается с 0,025 до 0,056 г/(л•мин). Локальное колебательное воздействие на межфазный слой позволяет повысить скорость экстракции в $3 \div 5$ раз. Скорость экстракции в проточной системе выше, чем в статичной и при переходе от празеодима(III) к иттербию(III) увеличивается с 4,2 до 6,4 г/(л•мин). В поле колебаний она возрастает в $1,5 \div 2,5$ раза. Движущиеся потоки жидкости могут частично увлекать межфазные образования из переходного слоя в органическую фазу. Это приводит к обновлению межфазной поверхности, более высокой локальной концентрации Д2ЭГФК и, как следствие, более высокой скорости извлечения. По мере увеличения порядкового номера элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева скорость извлечения повышается и возрастает величина эффекта влияния механических колебаний в межфазном слое. Это обусловлено различием в природе формирующихся межфазных образований. В случае РЗЭ цериевой подгруппы межфазные образования являются гелеобразными, а для РЗЭ иттриевой подгруппы в межфазных образованиях имеются участки с кристаллической структурой. Существенное влияние на скорость извлечения оказывает природа растворителя. Для более полярных растворителей скорость извлечения РЗЭ ниже, и меньше величина эффекта интенсификации процесса.

Влияние локальных механических колебаний в динамическом межфазном слое на скорость экстракции объясняется изменением гидродинамической обстановки в переходной области системы, изменением проницаемости межфазного слоя, а также образованием вблизи вибрационного элемента области почти свободной от межфазных образований. Использование локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое может рассматриваться как новый подход в создании интенсифицированных экстракторов.

Селективное извлечение ионов платины, золота и палладия из водных растворов и их количественное определение

Губанова В.Р.^{1,2}, Нифталиев С.И.², Мокина Н.Я.^{1,3}

¹Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, г. Елец

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж

³Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского

и Ю.А. Гагарина, г. Воронеж

lerchonok.99@mail.ru

Спрос на драгоценные металлы платиновой группы (МПП) и золота постоянно растет, несмотря на их ограниченную доступность. Поэтому для обеспечения их в необходимом количестве требуется переработка металлов из вторичных источников, например, из промышленных материалов.

Цель настоящего исследования – разработка алгоритма селективного выделения МПП и золота из хвостов обогащения золотоносных руд, применение ионных жидкостей на основе органических катионов в качестве экстрагентов для извлечения ионов металлов из водных растворов и их количественное определение, а также оптимизация условий ведения процесса. Алгоритм извлечения МПП и золота представлен на рис. 1.



Рис. 1. Алгоритм извлечения МПП и золота

В качестве объекта исследования использовали хвосты обогащения золотоносных руд месторождения «Сухой Лог» Иркутской области, содержание золота, платины и палладия в которых определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Растворение образцов проводили в царской водке методом кавитации.

Экстракция осуществлялась в два этапа с использованием ионных жидкостей (ИЖ) на основе тетрагексил-, тетрагептил- и тетраоктиламмония. На первом этапе в качестве экстрагента использовались ИЖ с анионом дицианамида, с помощью которых производилось извлечение всех трех металлов; а на втором – экстракция платины и палладия ИЖ с анионом бис(трифторметилсульфонил)имида, благодаря которому происходило отделение золота от раствора. Последующее разделение ионов Pt и Pd осуществлялось осаждением палладия диметилглиоксимом.

Детектирование ионов металлов после экстракции определялось методом спектрофотокolorиметрии комплексных соединений этих металлов в ультрафиолетовой области спектра по собственному светопоглощению. Разработана и апробирована схема селективного извлечения драгоценных металлов из техногенных образований и их количественного определения.

Определение эндокринных дизрапторов в донных отложениях методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии с концентрированием аналитов жидкость-жидкостной и магнитной дисперсионной твердофазной экстракцией

Губин А.С.^{1,2}, Сыпко К.С.^{1,2}, Кушнир А.А.¹, Суханов П.Т.¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж

²Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь

goubinne@mail.ru

Эндокринные дизрапторы включают большую группу соединений, которые характеризуются структурным сходством с молекулой 17 β -эстрадиола и способны связываться с его рецепторами, вызывая нарушения работы эндокринной системы. Особенно опасны такие вещества для водной биоты.

Предложен способ извлечения и концентрирования шести наиболее распространенных эндокринных дизрапторов (диметил-, диэтил-, дибутилфталаты, бисфенол А, октил- и нонилфенолы) из речных донных отложений. Для извлечения применяли двухстадийное концентрирование. На первой стадии экстракцию аналитов из водного раствора проводили ионной жидкостью – 1-гексил-3-метилимидазолия гексафлуорофосфатом ([C₆MIM][PF₆]) в присутствии ПАВ (додецилсульфонат натрия). Объемы экстрагента и раствора ПАВ (12 % об.) составили 200 мкл и 0,5 мл соответственно. Продолжительность экстракции – 2 мин. На второй стадии использовали магнитную твердофазную дисперсионную экстракцию магнитными углями растительного происхождения, модифицированными обращенными фазами – н-октилтриметоксисиланом и н-октадецилтриметоксисиланом. Степени извлечения аналитов при жидкость-жидкостной экстракции составили 91–99 %, при магнитной твердофазной дисперсионной экстракции – 89–99 %. Установлено, что при проведении твердофазной дисперсионной экстракции наилучшие условия для извлечения дизрапторов достигаются при pH 5,2–7,0, продолжительности сорбции 5 мин с использованием центрифуги (4000 об/мин), массе сорбента – 25 мг.

Для определения аналитов в концентратах использовали газовый хроматограф Agilent 7890B GC System с масс-детектором Agilent 5977A MSD. Пробу инжектировали в следующих условиях: объем пробы: 1 мкл, деление потока: 30 : 1, колонка: HP-5MS UI (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан. Применяли электронную ионизацию с энергией электронов 70 эВ. Газ-носитель – гелий (20 мл/мин), температура узла ввода пробы 300 °С, температура источника ионов масс-детектора: 250 °С. Программирование температуры проводили в следующем режиме: стартовая 80 °С в течение 3 мин, далее ее повышали на 20 °С в минуту до 180 °С, 2 °С/мин до 200 °С, 5 °С/мин до 300 °С и удерживали 10 мин. Определение проводили с применением внутренних дейтерированных стандартов: бисфенол А-d₁₆, дипропилфталат-d₄ и 4-н-ноноилфенол-d₈ для бисфенола А, фталатов и алкилфенолов соответственно. Сканирование проводили по полному ионному току; диапазон масс – m/z 35–650 а.е.м.

Применение двухстадийного концентрирования в сочетании с газовой хроматографией – масс-спектрометрией позволяет определять эндокринные дизрапторы в донных отложениях на уровне 0,4–0,7 мкг/кг.

Новые двухфазные водные системы на основе хлорида бензетония для экстракции и определения металлов

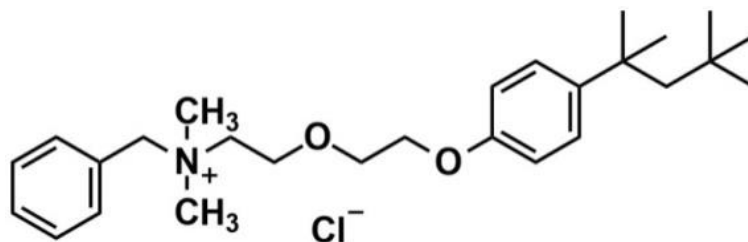
Емельянов А.Е., Лебедева Л.М., Смирнова С.В.

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

artem.emelianov@chemistry.msu.ru

Актуальные задачи современной аналитической пробоподготовки часто связаны с потребностью в развитии подходов, удовлетворяющих принципам «зелёной» химии. В частности, одной из тенденций в области разработки новых способов жидкость–жидкостной экстракции является отказ от традиционных молекулярных растворителей в пользу двухфазных водных систем (ДФВС) — систем из двух несмешивающихся жидкостей, каждая из которых содержит не менее 50 мол. % воды [1]. Образование ДФВС наблюдается, как правило, при совместном присутствии в водном растворе двух компонентов. Природа компонентов и их содержание определяет свойства ДФВС, что позволяет подбирать состав и свойства системы под конкретную задачу и делает использование ДФВС перспективным аналитическим инструментом.

В настоящей работе получены и исследованы три новые ДФВС на основе хлорида бензетония (BztCl , см. структурную формулу ниже) и второго фазообразующего компонента: сульфата аммония, цитрата калия или роданида калия (KSCN). Для всех систем определены условия фазового расслоения ($T = 22 \pm 3$) °С, для ДФВС $\text{BztCl-KSCN-H}_2\text{O}$ определены состав и вязкость органических фаз при разных соотношениях фазообразующих компонентов.



Исследовано межфазное распределение различных металлов в ДФВС $\text{BztCl-KSCN-H}_2\text{O}$. В частности, количественная экстракция ($R \geq 98\%$) редкоземельных элементов (РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в диапазоне 10–4000 мкг/л наблюдается при $\text{pH} \geq 5$, соотношении концентраций BztCl и KSCN от 1 : 4 до 3 : 1 и суммарной концентрации BztCl и KSCN от 0,016 до 0,4 М. При pH 1–7 эффективно экстрагируются Fe, Co, Cu, Zn, Cd ($R \geq 75\%$, $c = 200$ мкг/л, $c_{\text{BztCl}} = 0,025$ М, $c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,100$ М). Реэкстракция РЗЭ из ДФВС раствором HNO_3 (1,5 мл, 0,05 М, 30 мин) протекает эффективно ($R \geq 80\%$), в то время как переходные металлы (кроме Cd) в тех же условиях практически не извлекаются, что позволяет разделить РЗЭ и $3d$ -элементы при экстракционной обработке модельного азотнокислого раствора, получаемого в процессе переработки неодимовых магнитов (NdFeB), а также реализовать определение РЗЭ в водных растворах с элиминированием матрицы.

Показана возможность определения РЗЭ (5–200 мкг/л) методом ИСП–МС после экстракции в ДФВС $\text{BztCl-KSCN-H}_2\text{O}$ и реэкстракции 0,05М раствором HNO_3 . Пределы обнаружения составляют 0,06–0,5 мкг/л.

Библиографические ссылки

1. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Sharov A.V., Zolotov Yu.A. New generation extraction solvents: from ionic liquids and aqueous biphasic systems to deep eutectic solvents // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 1109–1141.

Комплексный подход в контроле качества химических реагентов нефтедобычи. Хлорорганические соединения

Занозина И.И.^{1,2}, Табачная Д.Г.^{1,2}, Бабинцева М.В.¹, Занозин И.Ю.¹

¹Средневожский научно-исследовательский институт

по нефтепереработке, г. Новокуйбышевск

²Самарский Государственный Технический Университет, г. Самара

zanozinaii@sni.rosneft.ru

На различных этапах добычи нефти, ее подготовки, транспортировке и переработки применяются различные химические реагенты (ХР). Как правило, реагенты могут содержать различные примеси, в том числе коррозионно-активные соединения и каталитические яды, к числу которых относятся хлорорганические соединения (ХОС). Так как присутствие ХОС в нефти и нефтепродуктов может привести к коррозии оборудования, контроль содержания ХОС в ХР является актуальной задачей.

Химические реагенты представляют собой индивидуальные вещества или сложные смеси различного агрегатного состояния. По растворимости ХР можно условно разделить на водорастворимые и нефтерастворимые. Анализ существующих и применяемых в настоящее время в лабораторной практике методов определения ХОС показал, что несмотря на большое разнообразие ни одна из методик не пригодна для исследования образцов ХР без определенной пробоподготовки.

В настоящей работе детально представлены лабораторные исследования обозначенных выше групп ХР с применением комплекса аналитических методов разделения и концентрирования, *цель* которых – *создание универсального способа* извлечения для последующего количественного измерения ХОС существующими методами (РФА, потенциометрия, микрокулонометрия) или, как в нашем варианте, с помощью разработанной газохроматографической методики.

Для наиболее полного извлечения ХОС из реагентов в ходе работы из широкого перечня был подобран универсальный растворитель нефрас – С-50/170, как наименее токсичный, наиболее дешевый, не содержащий примесей ХОС. Для регулирования взаимной растворимости компонентов фаз и улучшения эффективности процесса экстракции ХОС в неполярный растворитель нефрас вводят этиловый спирт в соотношении 10:1. Такое соотношение компонентов смеси растворителей обусловлено тем, что нефрас близок по составу к нефти и хорошо экстрагирует органический хлор из химических реагентов, а спирт растворяет многие поверхностно-активные вещества (ПАВ), в том числе четвертичные аммониевые соли. Таким образом, ХОС из анализируемой пробы переходит в неполярный растворитель, а препятствующие определению соединения растворяются в спирте. Дальнейшая обработка экстракта водой полностью удаляет мешающие компоненты. Эффективность бинарного растворителя нефрас/этиловый спирт была доказана в ходе серии экспериментов по извлечению ХОС из эталонных смесей, состоящих из химического реагента (не содержащего ХОС) в качестве основы, с добавлением четыреххлористого углерода (CCl_4), хлороформа (CHCl_3) и 1,2-дихлорэтилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) в количестве от 2 до 50 ppm.

В ходе комплексных исследований оформлен и получен Патент № 2790059 «Способ подготовки проб нефтепромысловых химических реагентов для определения хлорорганических соединений», получено Свидетельство о метрологической аттестации «Методика измерений. Определение массовых долей хлорорганических соединений в химических реагентах методом газовой хроматографии».

Исследование экстракционных свойств новых терпенсодержащих α -аминофосфонатов

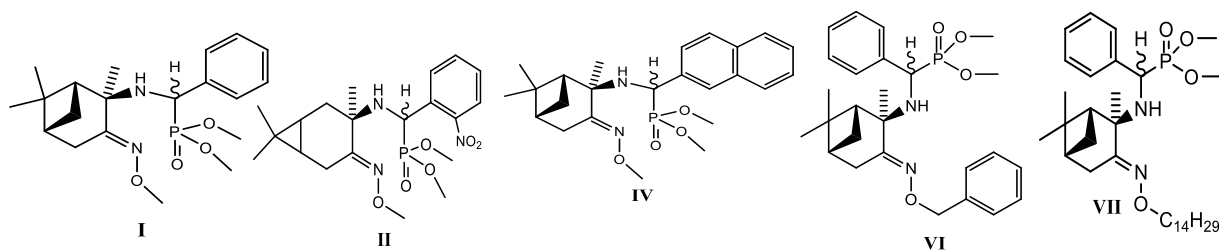
Зубричева Д.В., Титова А.С., Тихова В.Д., Ткачев А.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

г. Новосибирск

dasha.zubricheva@mail.ru

Фосфорорганические соединения, такие как α -аминофосфонаты, -фосфинаты и фосфин оксиды являются одними из наиболее часто используемых экстрагентов для РЗЭ и актиноидов, реже – для благородных металлов. Исследование экстракционных свойств функционализированных фосфорильных соединений представляет несомненный интерес для поиска новых высокоэффективных экстрагентов и осадителей. Возможность широкой вариации природы заместителей у реакционных центров этих соединений – алкилфосфорильного остова и соответствующим образом расположенной функциональной группы открывает также и широкие перспективы изучения влияния структурных факторов на экстракционные и другие важные их свойства. Ранее на примере простейших терпенсодержащих аминоксимонов было показано [1], что расположение хелатирующих гетероатомных функций в обрамлении углеводородных фрагментов терпеновых молекул обеспечивает высокую гидрофобность получаемым реагентам (лигандам) и комплексам, повышая их экстракционные свойства. Это в полной мере относится и к исследуемым терпенсодержащим α -аминофосфонатам, представленным на рисунке.



Эффективность извлечения ионов металлов в настоящей работе устанавливалась при определении их концентрации в водном растворе «до» и «после» экстракции методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС).

В ходе данного исследования были подобраны следующие условия экстракции Ce(IV) в системе жидкость – жидкость: время экстракции 5 минут, концентрация H_2SO_4 0,1M, соотношение фаз 1:1, концентрация лиганда в н-гептане или CCl_4 (в зависимости от используемого лиганда) в диапазоне 0,3–1,0 мг/мл.

Для извлечения Sc(III) использовались следующие подобранные экстракционные параметры: pH 4,0–4,5, время экстракции 120 минут, разбавитель – хлороформ, соотношение фаз 1:4.

Установлено, что исследуемая группа экстрагентов способна селективно и эффективно (до 70 %) извлекать Ce(IV) из сернокислых растворов смесей ионов РЗЭ и 3d-металлов. В ходе экспериментов по реэкстракции раствором смеси 3 % H_2O_2 в 0,3M H_2SO_4 в течение 10 мин ионы церия переходили из органической фазы в водную фазу, при этом процент реэкстракции составил $30,0 \pm 1,3$.

Экстрагенты I и II оказались способны к селективному извлечению Sc(III) (около 10 %) из солянокислых растворов, содержащих такие РЗЭ, как La, Sm, Eu, Dy, Lu, Pr., а так же Fe, Mn, Cu, Cr.

Библиографические ссылки

1. Zubricheva D.V., Bizyaev S.N., Tikhova V.D., Tkachev A.V. New Journal of Chemistry. – 2023. – Т. 47. – № 33. – С. 15543-15552.

Спектрофлуориметрическое исследование системы «аторвастатин – флуоресцеин»

Каратеева Е.Д., Косырева И.В., Русанова Т.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов
flatlan16@yandex.ru*

Статины – группа лекарственных препаратов, снижающих уровень холестерина в крови и используемых для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Идентификация и определение статинов являются важным аспектом контроля качества лекарственных средств. К наиболее востребованным методам определения содержания статинов в различных объектах относятся спектроскопические, отличающиеся высокой чувствительностью, селективностью и экономической эффективностью.

В работе проведено спектрофлуориметрическое изучение системы «аторвастатин – флуоресцеин» при варьировании рН, природы растворителя и концентрации аторвастатина в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ М. Зарегистрированы и изучены спектры флуоресценции растворов аторвастатина и флуоресцеина, а также систем «аторвастатин – флуоресцеин» ($c_{\text{фл}} = 1 \cdot 10^{-7}$ М) в диапазоне длин волн 450–600 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 490$ нм, $\lambda_{\text{max}} = 516$ нм). Обнаружено, что при введении статина в систему наблюдается снижение интенсивности люминесценции флуоресцеина. В качестве растворителей применяли этиловый спирт и ацетонитрил. В этиловом спирте при увеличении рН среды интенсивность люминесценции флуоресцеина возрастает, достигая максимума при рН = 11, что связано с переходом флуоресцеина в депротонированную форму с высокой стабильностью. В ацетонитриле, как апротонном растворителе, подобной зависимости не наблюдается: максимальная флуоресценция наблюдается при рН = 8.

Построены зависимости интенсивностей флуоресценции растворов систем «аторвастатин – флуоресцеин» ($c_{\text{фл}} = 1 \cdot 10^{-7}$ М) от $-\lg C$ (рС) аторвастатина. Изучено влияние рН среды на интенсивность флуоресценции: определены наилучшие по чувствительности условия для спектрофлуориметрического определения аторвастатина: величина рН = 10 при использовании в качестве растворителя этилового спирта, и рН = 8 для ацетонитрила. Таким образом, оценена степень тушения флуоресценции флуоресцеина в зависимости от концентрации статина, природы растворителя и рН среды. В дальнейшем планируется использование данной флуоресцентной системы после предварительной сорбции аторвастатина на полимерных нановолокнах.

Таблица 1. Параметры градуировочных зависимостей интенсивности флуоресценции растворов системы «аторвастатин – флуоресцеин» от рС аторвастатина

рН	Этиловый спирт		Ацетонитрил	
	равнение $I - \text{pC}$	r^2	Уравнение $I - \text{pC}$	r^2
7	$y = 0,75x + 4,7$	0,96	–	–
8	$y = 1,2x + 5,1$	0,96	$y = 2,6x - 2,4$	0,98
9	$y = 0,93x + 19$	0,98	$y = 1,1x - 1,8$	0,93
10	$y = 5,0x - 11$	0,97	$y = 1,5x + 12$	0,98
11	$y = 2,7x + 15$	0,95	–	–

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, научный проект № 24-23-00519.

Определение хинолонов и тетрациклинов в природных объектах электрофоретическими методами в сочетании с твёрдофазной микроэкстракцией наночастицами состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$

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

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

st085801@student.spbu.ru

Анализ объектов со сложной матрицей – многокомпонентных систем, содержащих биологически активные вещества различной природы и в широком концентрационном диапазоне, представляет сложную задачу, требующую разработки селективных и высокочувствительных подходов для извлечения, концентрирования и разделения аналитов. Интересные перспективы в этом направлении открываются с применением полифункциональных материалов с настраиваемыми свойствами, т.н. *умных материалов (smart materials)*: ионных жидкостей, глубоких эвтектических растворителей, металлорганических каркасов, дизайнерских полимеров, наноматериалов и т.д. В докладе будут рассмотрены возможности применения магнитных частиц с полидофаминовым покрытием как сорбента в ТФМЭ. Магнитное ядро значительно упрощает и ускоряет стадию экстракции, а полидофаминовое покрытие предлагает широкий спектр возможностей за счёт высокой вариативности получаемой поверхности и взаимодействий с аналитами.

Цель работы – выявить перспективы применения наночастиц состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ в условиях ТФМЭ на примере модельных систем антибиотиков с последующим электрофоретическим определением аналитов. Обнаружено, что наночастицы магнетита обладают наименьшим радиусом в суспензии (~ 90 нм) при синтезе на холоду, а не при нагревании, широко применяемом в аналогичных синтезах, что существенно для быстрого установления равновесия между принимающей и отдающей фазами. Оценку качества получаемых частиц проводили по степени концентрирования офлоксацина, налидиксовой кислоты и тетрациклина из фосфатно-солевого буферного раствора (рН 7,4). Лучшим элюентом оказалась система ГЭР *хлорид холина – малоновая кислота* с водой (60% ГЭР, объемн.). Установлено, что при синтезе покрытия в течение 4 ч с последующей стабилизацией глутаровым альдегидом степени концентрирования аналитов ~ 2–2,3. Найдены условия селективного разделения и *on-line* концентрирования антибиотиков хинолонового и тетрациклинового ряда методом капиллярного зонного электрофореза, рассчитаны коэффициенты концентрирования и метрологические характеристики. Проведена апробация найденных подходов концентрирования на-сыворотке крови.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 24-13-00378.

Экстракционное выделение цезия и стронция с помощью макроциклических соединений

Койфман М.И., Матвеев П.И.

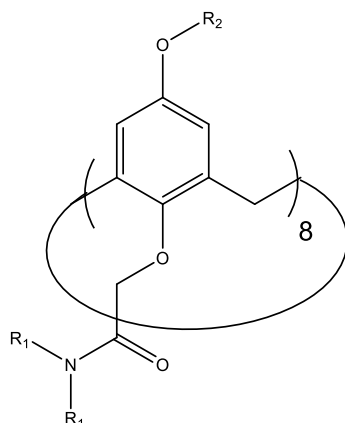
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

koifman2014@yandex.ru

Согласно концепции фракционирования высокоактивных отходов (ВАО), принятой в России, одной из главных ее задач является выделение короткоживущей фракции (КФ), состоящей из радионуклидов Cs(I) и Sr(II) [1]. Главным методом переработки ВАО является жидкостная экстракция. Поскольку данные катионы обладают «жесткой» структурой, то для их комплексообразования и выделения применяют экстрагенты, содержащие несколько «жестких» донорных атомов кислорода, наиболее перспективными из которых являются макроциклические соединения [2].

Ключевым требованием к экстракционной системе является ее способность к совместному выделению Cs(I) и Sr(II). Большинство изученных ранее макроциклов селективно экстрагируют лишь один ион из этой пары, к тому же в качестве разбавителя для них используются «легкие» углеводородные растворители. Продолжается поиск новых молекул, обладающих достаточной растворимостью в «тяжелом» фторированном растворителе *мета*-нитробензотрифториде (Ф-3) и способных одновременно и селективно извлекать ионы Cs(I) и Sr(II) из ВАО [3].

а)



б)

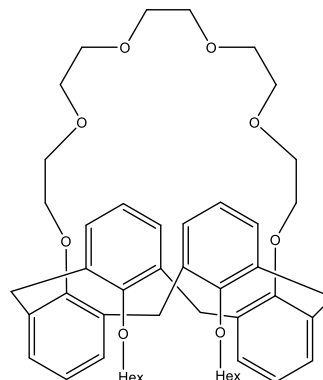


Рис. 1. Структурные формулы экстрагентов

Объектами исследования в данной работе был ряд каликс[8]аренов (рис. 1.а) с фиксированным размером полости, а также различные макроциклы с варьируемым размером полости, например, 1,3-альтернат (рис. 1.б) в Ф-3. Изучены комплексообразующие и экстракционные свойства соединений по отношению к различным металлам. Детальное внимание уделено возможности совместного выделения КФ в присутствии лантаноидов и других катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Библиографические ссылки

1. Logunov M.V. Radiochemistry. 2020, 62, 6, 700-722.
2. Хираока М. Краун-соединения: пер. с англ. / М.: Мир. 1986. 364 С.
3. Smirnov I.V. Solvent extraction and ion exchange. 2022, 40, 7, 756-776.

Определение аммонийного азота при формировании устойчивых экосистем на техногенно-загрязненных территориях Кольского полуострова

Кременецкая И.П.¹, Копкова Е.К.¹, Широкая А.А.¹, Корытная О.П.¹, Слуковская М.В.²

¹ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты

²ЦНМ КНЦ РАН, г. Апатиты

a.shirokaia@ksc.ru

Кольский полуостров расположен в Арктической зоне за Полярным кругом. В регионе сложные условия для образования растительного покрова, что связано с климатическими условиями, в том числе - короткий вегетационный период, и наличием горнопромышленных предприятий, вблизи которых формируются техногенно-нарушенные территории. Однако, Кольский полуостров богат полезными ископаемыми, отходы от производства которых перспективны в технологии рекультивации почв. Важным показателем пригодности почвы для образования растительного покрова является азот. Поскольку растения не способны усваивать свободный азот воздуха и азот в составе органических соединений, а потребляют его только в виде растворенных в воде минеральных веществ (в форме ионов NH_4^+ и NO_3^-), актуальной задачей является диагностика азотного питания почвы.

Определение концентрации ионов аммония в почвенных вытяжках – порой непростая задача, ввиду особенностей соединения. В данной работе проводили верификацию определения содержания ионов аммония методами: капиллярный электрофорез (Капель-205, Люмэкс, Россия) (метод 1), колориметрический метод (тест-комплект «Аммоний», ЗАО «Крисмас+», Россия) (метод 2), метод Кьельдаля (метод 3) и потенциометрический метод (Эксперт-001, Эконикс Эксперт, Россия) (метод 4). Контроль точности проводили путем измерения стандартного раствора ионов аммония (ГСО 7015-93).

Выявлена возможность проведения оценочного определения концентрации ионов аммония в почвенных вытяжках «на месте» по методу 2. Метод 3 – самый трудоемкий и длительный в исполнении, но позволяет определять содержание ионов аммония в различных фоновых растворах при искомых концентрациях выше 0,01 г/дм³. Метод 4 можно признать универсальным для определения концентрации ионов аммония, но, как и метод 3, он требует специфической пробоподготовки для анализа и своевременной замены ион-селективного электрода. Более точным, практичным и надежным методом для определения концентрации ионов аммония в водных растворах (вытяжках) выбран метод 1.

Работа выполнена по проекту РНФ 24-77-10055.

Дериватизация и концентрирование в эвтектические растворители

Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

f.krekhova@spbu.ru

В современной аналитической химии важной областью является развитие новых способов пробоподготовки с особым акцентом на упрощение, миниатюризацию и автоматизацию методики, а также применение экологически безопасных растворителей. Согласно восьмому принципу «Зеленой аналитической химии» дериватизация является нежелательным этапом в процессе пробоподготовки, однако дериватизация целевых аналитов зачастую является важным этапом в анализе. Дериватизация применяется в ходе пробоподготовки с целью изменения их физико-химических свойств и позволяет, с одной стороны, выполнять процедуру экстракции полярных аналитов из водных сред в гидрофобные экстрагенты, с другой стороны, увеличивает чувствительность при проведении инструментального анализа. Применение методов микроэкстракции в сочетании с дериватизацией с применением новых «зеленых» растворителей и реагентов позволит сократить расход реагентов, снизить стоимость анализа, а также увеличить экологическую безопасность пробоподготовки. В данном докладе будут рассмотрены альтернативные растворители, такие как супрамолекулярные и глубокие эвтектические растворители, а также ионные жидкости в качестве среды и реагентов для дериватизации. Кроме того, будут рассмотрены методы микроэкстракции, которые зачастую применяются при дериватизации.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 25-73-10071.

Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием в сочетании с прямой термодесорбцией газовой хроматографией масс-спектрометрией высокого разрешения для скрининга и определения органических атмосферных поллютантов в арктическом снеге

Латкин Т.Б.¹, Ульяновский Н.В.¹, Косяков Д.С.¹

ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет

им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

tomdamnnorth@gmail.com

Ключевой проблемой применения ГХ-МСВР для исследования арктического снега является пробоподготовка, которая должна обеспечивать эффективное извлечение и концентрирования аналитов, присутствующих в ультраследовых концентрациях. Традиционные методы пробоподготовки, основанные на жидкостно-жидкостной экстракции и твердофазной экстракции, предусматривают использование больших объемов экстрагента, концентрирование которого, приводит к появлению на хроматограммах фоновых сигналов микропримесей, затрудняющих поиск минорных соединений в снеге. Для решения данной проблемы и повышения чувствительности нами предложен альтернативный подход к пробоподготовке снега, основанный на твердофазной микроэкстракции с перемешиванием, реализуемой с использованием магнитного мешальника с сорбционным покрытием (SBSE). Для его апробации использована тестовая смесь 76 приоритетных полуволетучих органических загрязнителей различных классов (в соответствии с методом EPA 8270). Применение полидиметилсилоксанового покрытия при экстракции 100 мл водного раствора в течение 3 ч с последующей прямой термодесорбцией аналитов и ГХ-МСВР анализом позволило надежно детектировать более 62 аналитов различных классов, среди них количественная оценка возможна для 32 аналитов. Линейный диапазон охватывает в среднем 3–4 порядка. Пределы обнаружения и ПКО от десятков пг/л и выше. Проверка правильности разработанной методики с использованием теста «введено-найденно» на двух уровнях концентраций (2 и 200 нг/л) для большинства из 32 аналитов показала приемлемый результат для анализа следовых количеств. Сравнение эффективности разработанного подхода с методами ЖЖЭ и ТФЭ показало выигрыш в чувствительности SBSE на несколько порядков.

Применение разработанного подхода при анализе приоритетных органических поллютантов в снеге, отобранном в Арктической зоне, позволило выявить 29 компонентов из списка приоритетных загрязнителей атмосферы в концентрациях от 0,09 до 51 нг/л. По результатам нецелевого скрининга было обнаружено свыше 200 органических соединений различных классов, концентрация которых, составляла от 0,01 до 500 нг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект госзадания FSRU-2024-0003).

Микроэкстракционное концентрирование ароматических углеводов из воздуха диспергированным экстрагентом

Мосягин П.В., Виноцкий Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород

mospv@mail.ru

Для концентрирования летучих загрязняющих веществ из воздуха применяются твердофазная экстракция и микроэкстракция. Однако использование данных подходов сопровождается рядом существенных недостатков: необходимость контроля степени десорбции аналитов из сорбента, эффект «памяти» сорбента, высокая стоимость необходимых материалов и оборудования, длительность процесса пробоподготовки, небольшое число циклов использования устройств для микроэкстракции. Капельная экстракция лишена данных недостатков, однако ее эффективность уступает твердофазной микроэкстракции. Ограниченность экстракции в отдельную каплю обусловлена малой поверхностью массообмена, диффузионными затруднениями, нестабильностью капли.

В данной работе представлен новый подход, исключающий описанные выше проблемы пробоподготовки образцов воздуха. Он основан на жидкостной микроэкстракции, при которой извлечение примесей из воздуха происходит в микрокапли дисперсной фазы экстрагента, распыленного в дисперсионной среде анализируемого воздуха. Благодаря этому на несколько порядков возрастает поверхность массообмена между воздухом и фазой экстрагента, равномерно распределяемого по всему объему пробы воздуха. Для диспергирования фазы экстрагента применен ультразвуковой излучатель. Для коагуляции микрокапель экстракта использовался специально разработанной циклонный сепаратор, геометрические параметры которого были предварительно оптимизированы при помощи 3D-проектирования. Турбулентные потоки внутри циклона способствовали интенсификации диффузионного переноса молекул аналита и обеспечивали коагуляцию мелких капель экстракта в крупные, их сбор в приемнике, с возможностью отбора микрошприцем аликвоты для последующего анализа.

Для определения ароматических углеводов в экстракте использована хромато-масс-спектрометрия и газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием. Экспериментально установлены пределы обнаружения аналитов при использовании разработанного подхода и традиционных методик определения ароматических углеводов: РД 52.04.838-2015, ПНДФ 13.1:2:3.25, МУК 4.1.598. Установлено, что пределы обнаружения бензола и его гомологов на один-три порядка ниже в случае аэрозольного микроэкстракционного концентрирования, чем у данных методик. Кроме того, предложенный подход значительно повысил экспрессность проведения отбора и пробоподготовки образца воздуха (до 2-3 минут), объединив ранее отдельные процессы, в едином устройстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Дизайнерские экстракционные системы в методах разделения и концентрирования благородных металлов

Моходоева О.Б., Максимова В.В., Шкинев В.М.

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

olga@mokhodoeva.ru

Одной из современных тенденций развития методов разделения и концентрирования веществ является переход к материалам и реагентам, отвечающим требованиям экологической безопасности. К таким экстракционным системам могут быть отнесены водные двухфазные системы, ионные жидкости, глубокие эвтектические растворители, широко применяемые в последнее время для различных аналитических, синтетических, производственных задач.

Системы называют дизайнерскими, учитывая их комплексный состав и возможность варьирования свойств путем изменения природы и соотношения исходных компонентов.

В докладе обсуждены особенности и сравнительные характеристики перечисленных систем, приведены примеры их использования в методах разделения и концентрирования. Особое внимание уделено экстракционному и сорбционному извлечению металлов платиновой группы и золота.

Ионные жидкости фосфониевого, имидазолиевого, пиридиниевого типа использованы для модифицирования твердых носителей и получения на их основе сорбционных материалов, селективных к металлам платиновой группы.

Глубокие эвтектические растворители на основе азот- и фосфорсодержащих соединений, карбоновых кислот, спиртов, а также компонентов природного происхождения изучены в качестве экстрагентов для извлечения благородных металлов. На примере экстракции Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) показана возможность их извлечения и отделения от матричных элементов, разработан также способ комбинированного определения золота с использованием эвтектической смеси ментола и камфоры.

Представлены данные по экстракции платины и палладия в двухфазных водно-полимерных системах, в том числе в динамическом режиме с использованием вращающейся спиральной колонки.

Библиографические ссылки

1. Mokhodoeva O. Alternative Extraction Systems for Precious Metals Recovery: Aqueous Biphasic Systems, Ionic Liquids, Deep Eutectic Solvents. In: Extraction Metallurgy – New Perspectives. IntechOpen; 2023. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.113354>.
2. Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V. Separation of platinum group metals using deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 305. 122427. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122427>.
3. Maksimova V., Mokhodoeva O., Shkinev V., Dzhenloda R. One-pot synthesis of magnetic nanoparticles functionalized by green coatings // J. Nanopart. Res. 2024. V. 26, 229. <https://doi.org/10.1007/s11051-024-06143-8>.

Влияние ионизирующего излучения на антибиотики в водных растворах и продуктах питания

*Опруненко А.Ю., Близнюк У.А., Ипатова В.С., Никитченко А.Д., Браун А.В.,
Болотник Т.А., Глориозов И.П., Козлова Е.К., Борщеговская П.Ю.,
Ананьева И.А., Родин И.А.*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
oprunenکو_anastasiya@mail.ru*

Сегодня в мире производится, потребляется и используется большое количество антибиотиков в медицинской практике, однако это привело к их широкому распространению в окружающей среде. Остатки антибиотиков, выбрасываемые в сточные воды, а также их накопление в продуктах питания могут способствовать развитию резистентных к лекарственным препаратам бактерий, что представляет серьезную угрозу для здоровья человека. Антибиотики плохо поддаются биodeградации, поэтому разработка методов очистки от них различных матриц представляется актуальной задачей. Целью данной работы является изучение влияния облучения пучком ускоренных электронов на антибиотики в растворах и курином мясе, а также выявление путей деградации этих антибиотиков. Для определения содержания антибиотиков и идентификации их продуктов деградации был применен метод жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. В качестве экстракции был эффективно применен метод жидкостной экстракции (ЖЭ) с последующей трехкратной очисткой гексаном. Было установлено, что с ростом дозы облучения относительное содержание антибиотиков в растворе экспоненциально уменьшалось, тогда как в курином мясе эта зависимость имеет сигмоидальный характер. Установлены количественные показатели скорости деградации антибиотиков. Максимум приходится на амоксициллин, минимум – на хлорамфеникол. Практически 100%-ное удаление из растворов было достигнуто под воздействием дозы 7 кГр в случае бензилпенициллина и стрептомицина, другие антибиотики также были близки к этому показателю. На основании данных, полученных с помощью масс-спектров высокого разрешения (а именно точные массы и брутто-формулы), можно сделать выводы о структурах продуктов деградации антибиотиков. Для установления возможных механизмов деградации, были применены расчеты методом функционала плотности (МФП). Поскольку облучение ускоренными электронами с успехом применяется для стерилизации продуктов питания, следующим этапом исследования было выявление степени деградации тетрациклина и хлорамфеникола в курином мясе (гомогенизат с водой в соотношении 1/1). В качестве экстракции антибиотиков из куриного мяса был эффективно применен метод жидкостной экстракции (ЖЭ) с последующей трехкратной очисткой гексаном (степени извлечения для тетрациклина и хлорамфеникола составили 73 ± 2 и $74 \pm 3\%$ соответственно). Было установлено, что с ростом дозы облучения относительное содержание антибиотиков в растворах экспоненциально уменьшалось, тогда как в курином мясе эта зависимость имеет сигмоидальный характер. При анализе экстрактов из куриного мяса на содержание продуктов деградации, были найдены два продукта деградации тетрациклина, которые до этого были обнаружены при облучении его водного раствора.

Исследование финансировано Российским научным фондом, грант 22-63-00075.

Определение азотсодержащих органических оснований в виде ионных ассоциатов с кислотными азокрасителями с использованием метода твердофазной экстракции

Османова М.М.¹, Тихомирова Т.И.², Мирзаева Х.А.²

¹Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

mrs.osmanova@yandex.ru

Значительный рост производства и потребления лекарственных средств требует особого контроля качества и определения их содержания в различных биологических жидкостях, сточных водах фармацевтических предприятий и других объектах.

Способность димедрола(ДМ) и папаверина (ППВ) образовывать ионные ассоциаты с анионными азокрасителями позволяет предложить способ определения этих лекарственных веществ методом твердофазной экстракции.

В работе изучено образование и сорбция ионных ассоциатов азокрасителей сульфоназо СФН) и конго красного (Кк) с папаверином димедролом на пенополиуретан (ППУ) и последующее их определение методом спектроскопии диффузного отражения (СДО).

Установлено, что максимальное извлечение ионных ассоциатов наблюдается при рН 6 в случае ППВ и 8 для ДМ. Время установления сорбционного равновесия составляет 30 мин. Изучена зависимость извлечения от соотношения краситель: ДМ (ППВ).

В оптимальных условиях построены графика градуировочных зависимостей функции F от концентрации лекарственных веществ в растворе (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики уравнений линейной регрессии определения ДМ и ППВ сорбционно-спектроскопическим методом

Ионный ассоциат	Уравнения градуировочных графиков $\Delta F = bc + a$; с, мг/мл	Коэффициент корреляции	Область линейности, мг/мл	Предел обнаружения, с _{min} , мкг/мл
СФН-ДМ (рН 8)	$y = 11.08x - 0.03$	$r = 0.9985$	0.02-0.32	0.62
Кк-ДМ (рН 8)	$y = 398.1x + 0.45$	$r = 0.9984$	0.0004-0.016	0.02
СФН-ППВ (рН 6)	$y = 8.95x + 0.10$	$r = 0.9943$	0.02–0.20	0.87
Кк-ППВ (рН 6)	$y = 174.46x + 0.74$	$r = 0.9862$	0.002–0.012	0.04

Таким образом, природа красителя существенно влияет на свойства ионных ассоциатов и условия проведения анализа. Так, коэффициент чувствительности градуировочной зависимости аналитического сигнала от концентрации аналитов в случае Кк в 20 раз больше, а предел обнаружения на порядок ниже по сравнению с использованием СФН.

Предложенный способ применен для анализа различных лекарственных препаратов.

Совместное определение С-метолахлора и тербутилазина в зерне нута методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Павлова В.Ф., Комарова А.С.

ООО «Инновационный центр защиты растений», г. Санкт-Петербург

Pavlovaver@yandex.ru

Пестициды на основе С-метолахлора и тербутилазина широко применяются в качестве почвенных гербицидов для борьбы с сорными растениями на различных сельскохозяйственных культурах, таких как сорго, кукуруза, горох, соя и другие. Широкое применение препаратов для защиты сельскохозяйственных культур приводит к необходимости разработки методов контроля остатков действующих веществ препарата в получаемой продукции.

Существующие методики позволяют определять отдельно С-метолахлор и тербутилазин в различных растительных объектах методами газовой хроматографии. Но эти методики являются трудо-, материально- и времязатратными. Для ускорения проведения анализа и снижения затрат нами был разработан метод совместного количественного определения этих действующих веществ.

Принцип применяемого метода пробоподготовки основан на экстракции определяемых компонентов из образцов зерна нута ацетонитрилом с добавлением хлористого натрия и безводного сульфата магния и дальнейшей очистке экстракта на патронах для твердофазной экстракции, заполненных силикагелем.

Для анализа использовали газожидкостный хроматограф с электронозахватным детектором. При разработке метода были подобраны оптимальные условия хроматографического разделения, позволяющие определить оба действующих вещества в одной пробе. Была выбрана капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой из (5%-фенил)-метилполисилоксана (толщина слоя 0,25 мкм) в режиме программирования температуры от 160°C (4 мин) до 320°C (3 мин) со скоростью 20°C/мин. Температура детектора и испарителя составила 340°C и 250°C, соответственно. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока 1:10. Объем вводимой пробы 1 мм³. Расход газа-носителя (азот) через колонку 3,0 см³/мин в режиме постоянного потока. В этих условиях времена удерживания тербутилазина и С-метолахлора – 5,4 и 6,9 мин, соответственно.

Для разработанного нами метода диапазон определяемых концентраций, с учетом разбавления в 10 раз, составил: для тербутилазина 0,05–5,0 мг/кг и для С-метолахлора 0,025–2,50 мг/кг. Нижний предел измерения содержания тербутилазина и С-метолахлора в анализируемом объеме пробы – 0,05 и 0,025 нг, соответственно.

Для построения градуировочной зависимости были использованы растворы аналитов в гексане с концентрациями: 0,05, 0,1, 0,25, 0,50 мкг/см³ для тербутилазина, и 0,025, 0,05, 0,10, 0,25 мкг/см³ для С-метолахлора. Коэффициенты корреляции (R^2) составили больше 0,99 для обоих аналитов. Средняя полнота извлечения была на уровне 90,8% для С-метолахлора и 75,8% для тербутилазина.

Разработанный нами метод одновременного определения остаточных количеств С-метолахлора и тербутилазина с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектированием был успешно использован для анализа проб разных сортов нута.

Оптимизация условий разделения и концентрирования синтетических красителей в сильно минерализованных сточных водах и субкритических условиях для последующего анализа методом ВЭЖХ

Платонов И.А., Муханова И.М., Лабаев М.Ю.

Самарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, г. Самара

maxlabaev@gmail.com

Проблема загрязнения водных объектов синтетическими красителями остаётся актуальной в контексте охраны окружающей среды и промышленного мониторинга. Эти вещества трудно поддаются естественной деградации и могут накапливаться в экосистемах. Для их определения в сложных водных матрицах, включая сточные воды с высоким содержанием минеральных солей, требуются надёжные аналитические подходы. Одним из наиболее эффективных методов является обращённо-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ), обладающая высокой чувствительностью и селективностью.

«Целью данной работы являлась оптимизация условий хроматографического анализа синтетических красителей в минерализованных сточных водах. Исследования проводились с использованием оборудования Knauer, хроматографической колонки Kromasil 100-5-C18(w) (4.6 × 250 мм), а также диодно-матричного детектора Azura. В качестве подвижной фазы применяли ацетонитрил и раствор ацетата аммония. Анализ проводили в градиентном режиме элюирования.

Кроме того, проводились исследования по извлечению синтетических красителей из полимерных композиционных хромато-десорбционных систем с применением субкритической воды. Это направление может быть полезным при разработке методов пробоподготовки для реальных промышленных объектов, а также для создания стандартных жидких сред с известным содержанием аналита.

Важным этапом являлся подбор условий концентрирования десяти синтетических пищевых красителей (E102, E104, E110, E122, E124, E129, E131, E133, E142, E151) с использованием коммерчески доступных сорбентов для твёрдофазной экстракции. Были изучены параметры сорбции из дистиллированной и модельной солесодержащей воды. Установлено, что степень концентрирования варьировалась от 2 до 98 % в зависимости от структуры красителя и применяемого сорбента. Наилучшие результаты достигнуты при использовании сорбента «Диапак П» при pH 4, что соответствует условиям, близким к реальным сточным водам.

По результатам исследований определены оптимальные условия концентрирования и хроматографического разделения синтетических красителей в сложных водных матрицах. Нижний предел измерения составил 2–5 мкг/л для большинства исследуемых веществ, за исключением E102 и E124, для которых этот показатель составил 10 мкг/л. Аналитическая процедура продемонстрировала стабильные метрологические характеристики: относительное стандартное отклонение при повторных измерениях не превышало 5 %, а значение расширенной неопределённости измерения находилось в пределах 10 %. Полученные результаты могут быть использованы при создании и адаптации аналитических методик контроля сточных вод промышленных предприятий.

Экстракционно-электрофоретическое определение сорбиновой кислоты в водных средах

Полтева А.В.¹, Мокишина Н.Я.^{1,2}, Пахомова О.А.¹, Науменко И.Н.²

¹Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина

²Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского
и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж

moksnad@mail.ru

Консерванты в производстве пищевых продуктов применяют для предотвращения разрушения питательных веществ при микробиологических, ферментативных или химических процессах, которые сопровождают процессы их длительного хранения. Консерванты позволяют поддерживать высокий стандарт качества, предъявляемый к продуктам питания и напиткам, поскольку позволяют сохранить безопасный биохимический состав в течение длительного времени. Рынок пищевых консервантов разнообразен и представлен натуральными и синтетическими веществами, содержание которых строго нормируется. Это связано с тем, что повышенное содержание консервантов может вызывать аллергические реакции, отравления и нарушение работы различных систем органов. Сорбиновая кислота – один из самых распространенных консервантов, широко применяемых для замедления порчи пищевых продуктов. Актуальной аналитической задачей является определение сорбиновой кислоты при анализе состава пищевых продуктов и напитков. Для ее решения успешно применяются методы жидкостной экстракции и капиллярного электрофореза.

Разработан способ определения сорбиновой кислоты в водном растворе, который включает в себя экстракцию раствором полиэтиленгликоль-1500 (ПЭГ-1500) и электрофоретический анализ водной фазы. Применение ПЭГ-1500 в качестве экстрагента – это вариант «зеленой» экстракции без применения вредодействующих реагентов. Преимуществами водорастворимых полимеров можно считать их нетоксичность, биосовместимость и высокую комплексообразующую способность по отношению к экстрагируемым веществам различных классов.

Установлено, что на скорость образования двухфазной системы водорастворимый полимер-водно-солевой раствор аналита влияют молекулярная масса и характеристическая вязкость экстрагента, время экстракции и применение веществ, понижающих ионную силу раствора. При разработке способа извлечения сорбиновой кислоты применяли высаливатель – сульфат аммония. Предварительно определено, что оптимальные параметры экстракции (коэффициент распределения и степень извлечения) достигаются в системах именно с этим высаливателем, отличающимся повышенной растворимостью в воде и способностью влиять на эффективное выделение органической фазы.

В ходе эксперимента водно-солевой раствор сорбиновой кислоты с концентрацией 0,045 г/см³ экстрагировали раствором полиэтиленгликоль-1500 с концентрацией 0,1 г/см³, при соотношении объемов фаз 10:3. Полученную водную фазу (центрифугирование в течение 5 минут при 5000 об/мин), анализировали электрофоретическим методом. Условия анализа: напряжение +20 кВ, температура 24±1°C, ввод пробы под давлением в течение 15 с. Определение сорбиновой кислоты осуществляли при длине волны 254 нм, ведущий электролит – тетраборат натрия, рН 9,0. Степень извлечения сорбиновой кислоты в предлагаемых условиях достигает 94 % при определяемой концентрации 0,045 г/см³.

Предлагаемый способ характеризуется экспрессностью и позволяет практически полностью извлекать сорбиновую кислоту из водно-солевой смеси без применения вредодействующих органических растворителей.

Микроэкстракционное выделение в супрамолекулярные растворители на основе первичных аминов

Почивалов А.С., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

alexpochival@bk.ru

Первичные амины способны образовывать изотропные растворы при смешении с водой благодаря формированию гидратов амина и их диссоциации. В результате в системе образуются положительно заряженные амфифилы, которые способны к спонтанной самоассоциации с образованием мицелл или везикул. Под действием различных агентов коацервации (электролит, терпеноид, полярный растворитель, глубокий эвтектический растворитель) система претерпевает фазовое разделение с образованием новой обогащенной амфифилами фазы – супрамолекулярного растворителя. Данная особенность легла в основу ряда способов микроэкстракционного выделения и концентрирования лекарственных веществ, токсикантов и ионов кальция (в виде окрашенной аналитической формы) из проб биологических жидкостей и пищевых продуктов с целью их дальнейшего определения методами жидкостной и газовой хроматографии с различными вариантами детектирования, цифровой колориметрии. Малая вязкость выделяющихся экстрактов обеспечивает быстрый массоперенос и удобство автоматизации пробоподготовки на принципах циклического инъекционного анализа. Более того, было установлено, что не только сами первичные амины, но и их соли с водорастворимыми и жирными кислотами могут быть использованы для образования растворителей. Доклад будет посвящен механизмам коацервации и экстракции в вышеописанных супрамолекулярных системах, существующим подходам к реализации микроэкстракционных процессов, а также возможностям экстрагентов данного класса при проведении пробоподготовки сложных по составу объектов.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект 24-13-00118, <https://rscf.ru/project/24-13-00118/>). Работы частично выполнялись с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и «Развитие молекулярных и клеточных технологий».

Определение этанола в безалкогольных напитках методом парофазной капельной микроэкстракции

Родинков О.В., Давлетбаева К.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

o.rodinkov@spbu.ru

Традиционные методы газохроматографического определения этанола связаны с необходимостью сложной пробоподготовки. Одним из вариантов решения данной проблемы выступает парофазный анализ (ПФА), основанный на анализе равновесной газовой фазы [1]. Однако в случае этанола его концентрация в равновесной газовой фазе оказывается в 5-7 раз ниже, чем в жидкой, поэтому более рациональным представляется анализ микрокапли жидкости, находящейся в этой фазе – парофазная капельная микроэкстракция (ПКМЭ).

Цель настоящей работы – оптимизация методики определения этанола в безалкогольных напитках (квас, безалкогольное пиво, фруктовые соки) методом ПКМЭ, а также оценка ее аналитических характеристик.

Исследовано влияние на процесс ПКМЭ таких параметров, как время установления межфазного равновесия, перемешивание раствора, расстояние между каплями и пробой, объем жидкой фазы. Использование пропанола-2 в качестве внутреннего стандарта и проверка методом "введено-найденно" подтвердили точность методики в диапазоне концентраций 0.01-0.1% об. Предел обнаружения этанола как в модельных растворах, так и в безалкогольных напитках составил $(3\div 6)10^{-5}\%$ об.



Рис. 1. Установка для проведения парофазной капельной микроэкстракции

Рис. 2. Сравнение хроматограмм, полученных при анализе водного раствора этанола с использованием внутреннего стандарта (0.1% об) методом ПКМЭ и ПФА.

1 – парофазная капельная микроэкстракция; 2 – парофазный анализ

Реализация парофазной капельной микроэкстракции отличается своей простотой (рис. 1). Для проведения анализа требуется: стандартный газохроматографический микрошприц (1), лабораторный штатив (2), герметичный пенициллиновый флакон с полимерной септой (3). Сравнительный анализ хроматограмм (рис. 2) наглядно демонстрирует преимущество предлагаемого метода перед традиционным парофазным анализом по интенсивности пика этанола.

Библиографические ссылки

1. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Статический парофазный анализ и его современное состояние // Журнал аналитической химии. 2020 (75) 3-23.

Сорбция биологически-активных веществ нановолокнами, получаемыми методом электроформования

Русанова Т.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н. Г. Чернышевского, г. Саратов

tatyanarys@yandex.ru

Актуальной проблемой аналитической химии остается необходимость определения низких концентраций биологически-активных веществ в пищевых объектах, лекарственных препаратах и др. объектах. Для реализации такой задачи могут применяться нетканые нановолоконные материалы (нановолокна, НВ) на основе полимеров, полученные методом электроформования. Они имеют широкий спектр применений, в том числе для создания новых эффективных сорбентов различных веществ, как органической, так и неорганической природы. Их уникальные свойства, такие как наноразмерная толщина волокон и, как следствие, высокая удельная площадь поверхности, высокая сорбционная способность, стабильность, относительная простота получения (управляя параметрами электроформования, можно получать материалы с точно заданными свойствами) обеспечивает им конкурентоспособность по сравнению с другими известными сорбентами. Кроме того, данные нановолокна могут выступать в качестве основ для тест-средств, которые, в свою очередь, отличаются простотой использования, универсальностью, возможностью применения в полевых условиях, относительной дешевизной (например, ввиду применения смартфонов для визуализации сигналов).

В докладе рассмотрены условия получения и характеристики НВ на основе полиакрилонитрила, полиуретана, полиамида и др., примеры их применения для сорбционного концентрирования антибиотиков, метаболитических средств (статины, мексидол, витамины группы В). Описан выбор условий сорбции, параметры сорбции, возможности использования НВ для дальнейшего определения аналитов без их предварительной десорбции. Проведено сравнение сорбционных характеристик нановолокон с другими материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-00519.

Двухфазные водные системы на основе бромидов тетрабутиламмония для экстракции и определения синтетических красителей

Смирнова С.В., Емельянов А.Е.

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

sv_v_smirnova@mail.ru

Жидкость-жидкостная экстракция занимает одну из лидирующих позиций среди методов разделения и концентрирования благодаря универсальности, простоте, возможности достижения высоких степеней извлечения и коэффициентов концентрирования за короткое время и, что наиболее важно, широкого спектра новых экологически дружелюбных экстракционных систем, способных обеспечить высокое качество всего аналитического цикла. Среди них особое место занимают двухфазные водные системы (ДФВС) на основе двух и более водорастворимых компонентов – полимеров, солей, поверхностно-активных веществ, ионных жидкостей, аминокислот и спиртов. Когда концентрация компонентов превышает критическое значение, система подвергается разделению на две жидкие фазы. Отличительной особенностью ДФВС для экстракции и концентрирования является высокое содержание воды в обеих несмешивающихся фазах, что может быть ключевым фактором для обеспечения высокой эффективности экстракции гидрофильных, хорошо растворимых в воде соединений. Кроме того, эти системы обладают значительным потенциалом благодаря своей универсальности. Природа компонентов, входящих в состав ДФВС, определяет разницу в составе и свойствах двух фаз, а также факторы и механизм, вызывающие разделение.

ДФВС на основе бромидов тетрабутиламмония (ТВАВr), тиоцианата и цитрата калия (K_3Cit) исследованы для экстракционного концентрирования красителей Азурин (АЗР), Красный очаровательный (КО), Желтый солнечный закат (ЖСЗ), Тартразин (ТАР) и Зеленый прочный (ЗП). Экстракция красителей в насыщенный водой тиоцианат тетрабутиламмония, отделяющийся от воды при смешивании водных растворов ТВАВr и KSCN, зависит от гидрофобности красителей. В новой ДФВС ТВАВr–KSCN– H_2O только Азурин количественно экстрагируется при $c_{HCl} \geq 0.05$ М и эквимолярном соотношении ТВАВr/KSCN и общей концентрации 0.4 М, менее чем за 1 мин. Для оценки гидрофобности и выявления факторов, влияющих на распределение красителей в ДФВС, получены экспериментальные значения коэффициентов распределения исследуемых красителей в системе 1-октанол-вода ($\log P$): 1.80 ± 0.02 (АЗР) $> 1.74 \pm 0.03$ (КО) $> 1.50 \pm 0.05$ (ЖСЗ) $> 0.60 \pm 0.04$ (ТАР) $> -1.15 \pm 0.02$ (ЗП). Уменьшение коэффициентов распределения в ряду красителей в ДФВС ТВАВr–KSCN– H_2O согласуется с установленным рядом гидрофобности. Напротив, в ДФВС ТВАВr– K_3Cit – H_2O исследованные красители количественно экстрагируются независимо от их гидрофобности при $c_{K_3Cit} = 30$ мас.%, $c_{ТВАВr} = 0.15$ М, менее чем за 1 мин. Для обеих ДФВС исследовано влияние pH, концентрации фазообразующих компонентов, времени экстракции/центрифугирования и других факторов на экстракцию. Предложены методики спектрофотометрического определения красителей после экстракции в ДФВС. Диапазоны линейности и пределы обнаружения составили 0,05–2,6 мг/л и 0,006–0,018 мг/л соответственно. Предложенные методики применены для определения красителей в пищевых продуктах.

Концентрирование примесей в арсине и фосфине методом низкотемпературной ректификации

Созин А.Ю.¹, Аношин О.С.², Котков А.П.², Пушкарев Г.В.², Крылов В.А.¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых РАН, г. Нижний Новгород

²АО «НПП «Салют», г. Нижний Новгород

k658995@mail.ru

Арсин и фосфин высокой чистоты используются в качестве исходных материалов при газофазном выращивании гетероэпитаксиальных структур $A^{III}B^V$ и для легирования полупроводников IV группы. Целевые свойства эпитаксиальных структур в значительной мере определяются природой и концентрацией примесей в арсине и фосфине. Целью работы являлось расширение информации о примесном составе высокочистых арсина и фосфина за счёт концентрирования ниже- и вышекипящих относительно основного компонента примесей при их выделении методом низкотемпературной ректификации.

В работе исследовали примесный состав арсина и фосфина, синтезированных в АО НПП «Салют». Для их очистки и выделения фракций, обогащённых ниже- и вышекипящими примесями использовали ректификационную колонну со средним питающим резервуаром ёмкостью 12 литров. Высота секции с насадкой составляла 150 см, диаметр – 3,6 см. Число теоретических тарелок колонны – 28. Максимальное давление гидрида в колонне составляло 500 кПа. В верхней части колонны отбирали пробы, обогащённые нижекипящими примесями, в нижней части – обогащённые вышекипящими примесями, ректификат отбирали из средней части. Определение примесей в образцах проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N. Ввод пробы в него осуществляли с помощью вакуумной системы пробоотбора. Для хроматографического разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем и колонку 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Применение концентрирования позволило идентифицировать примеси в чистых веществах, которые ввиду ограниченности чувствительности прямого анализа определить не удастся. В арсине и фосфине установлено присутствие постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов C_1 – C_7 , хлорсодержащих и ароматических углеводородов, летучих гидридов, их гомологов и алкилпроизводных, сероуглерода, сероокиси углерода, изопропантиола, тиофена. Разработанное концентрирование позволило обнаружить в арсине 56, а в фосфине 60 примесных веществ. Пределы обнаружения примесей составили 10^{-7} – 10^{-8} мол. %.

Мицеллярно-экстракционное экспресс-определение некоторых лекарственных ариламинов

Соколова Т.А., Доронин С.Ю.

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

Tata.Sokolova-95@yandex.ru

Спектрофотометрическое определение органических аналитов, в том числе ароматических аминов, как правило, осложнено незначительным выходом соответствующих аналитических форм, что обусловлено низкой скоростью протекания и сложностью аналитических реакций органических соединений. Такие реакции мало специфичны, осложнены побочными процессами и сильно зависят от условий их проведения (рН, температуры, природы растворителя, способов приготовления, концентрации реагентов и др.). Для снижения пределов обнаружения аналитов, улучшения чувствительности и селективности соответствующих реакций применяют различные варианты экстракции для предварительного концентрирования и/или разделения. Одним из эффективных способов модификации реакций органических соединений является реализация экстракции в «точке помутнения» («cloud point» экстракция, СР-концентрирование) с применением организованных сред ПАВ.

Известные в литературе способы концентрирования органических аналитов, в том числе ариламинов, системами на основе ПАВ реализованы в двух вариантах: СР-концентрирование окрашенных и неокрашенных форм органических аналитов (без применения реакций их модификации) и СР-концентрирование с применением реакций, которые позволяют переводить неокрашенные формы органических аналитов в окрашенные. Для этих целей применяют реакции diaзотирования и азосочетания, комплексообразования, окисления и восстановления, конденсации.

Понизить предел обнаружения органических аналитов можно сочетанием каталитического действия анионных ПАВ, аПАВ (эффект «мицеллярного катализа») с СР-концентрированием (эффект «мицеллярной микроэкстракции») неионными ПАВ. Такой подход позволяет получать эффективные экстрагенты – комбинированные мицеллярно-насыщенные фазы неионных (Тритон Х-114) и анионных (додецилсульфат натрия, ДДС) амфифилов, которые применены для колориметрического определения наногаммовых количеств лекарственных производных *n*-аминобензойной кислоты, *n*АБК (новокаина, новокаиамида и церукала). Предложена одностадийная реакция их конденсации с *n*-диметиламинобензальдегидом, ДМАБА, с образованием окрашенных аналитических форм – оснований Шиффа (ОШ).

Установлен эффект мицеллярного катализа, заключающийся в концентрировании реакционноспособных форм реагентов в мицеллах ДДС при концентрации аПАВ выше ККМ. Образование ионных пар с протонированными формами реагентов позволяют аПАВ выступать не только в роли среды, но и в качестве реагента в исследуемых реакциях. Для формирования мицеллярно-насыщенных фаз в системах *Тритон Х-114* – *ДДС* – H_2O в качестве высаливателя рекомендован NaCl, градиент концентраций которого в меньшей степени оказывает влияние на объем мицеллярных фаз, что чрезвычайно важно для разработки тест-средств и получения воспроизводимых результатов.

Предложены методики колориметрического определения лекарственных производных *n*АБК в модели плазмы крови и лекарственных препаратах, погрешность определения при этом не превышает 10 %.

Способ получения чистого препарата (+)-катехина из компрессионной древесины *Prunus padus* L.

Сыпалова Ю.А., Фалёва А.В., Фалёв Д.И., Ульяновский Н.В.
ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет
им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
yuliya.popova01@mail.ru

Катехин – природное органическое соединение класса флавоноидов с мощными антиоксидантными, противомикробными и нейропротекторными свойствами. Разработка альтернативных методов получения высокочистого (+)-катехина может способствовать развитию экологически чистого и масштабируемого производства фармацевтических, нутрицевтических и косметических продуктов.

Компрессионная древесина (древесина сучков) черемухи может рассматриваться как новый перспективный промышленный источник катехина – выход экстрактивных веществ составляет $3,9 \pm 0,2$ % при содержании катехина в нем 72 %. В связи с этим актуальна разработка эффективных способов переработки компрессионной древесины черемухи с получением катехина в чистом виде, пригодном для внедрения в масштабные технологические процессы.

Цель данного исследования – разработать экологичный и простой способ очистки (+)-катехина из ацетонового экстракта компрессионной древесины черёмухи обыкновенной (*Prunus padus* L.) без применения хроматографических методов.

Предлагаемый подход основан на индивидуальных физико-химических свойствах (+)-катехина и сочетает в себе два метода: жидкостная экстракция при заданном значении pH и селективная кристаллизация. Очистку проводили в 3 этапа: (1) удаление следов неполярных компонентов, (2) УЗ-экстракция водным раствором муравьиной кислоты и (3) селективная кристаллизация при пониженной температуре. Для оптимизации условий, обеспечивающих максимальный выход катехина, было изучено влияние температуры процесса и времени УЗ-обработки. Количество катехина в исходном ацетоновом экстракте и чистоту полученных препаратов катехина оценивали методом обращённо-фазовой ВЭЖХ. Структура выделенного компонента была подтверждена методом ^1H ЯМР.

Максимальный выход (+)-катехина (>92 %) и чистота (>98 %) были получены при следующих условиях: 30-минутная обработка ультразвуком при 50 °С, система растворителей $\text{H}_2\text{O}/\text{HCOOH}$ (pH 3–4) с гидромодулем ≤ 20 , кристаллизация при 4 °С в течение 12 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU 2024-0004), с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.

ВЭЖХ-МС/МС определение таурина в водорослях

Халашевская Д.Д., Киселева М.Г., Новикова И.В.

ГосНИИОХТ, г. Москва

centrlab@gosniiocht.ru

Таурин – 2-аминоэтансульфоновая кислота – играет ключевую роль в осморегуляции, антиоксидантной защите и нейромодуляции живых организмов. Таурин образуется в организме в результате ферментативного окисления цистеина, содержится в продуктах животного происхождения и некоторых растениях. Для человека среднесуточная потребность в таурине составляет 40-400 мг [1]. Нехватка таурина может привести к ухудшению когнитивных функций, нарушению метаболизма, сердечно-сосудистым заболеваниям. Одним из немногих растительных источников данной аминокислоты являются морские водоросли, среднее содержание таурина в которых составляет 20-30 мг на 100 г сухого веса [2], а в красных водорослях – до 850 мг [3].

Молекула таурина – гидрофильный цвиттерион, не содержащий хромофоров. Традиционно его определяют методами газовой или жидкостной хроматографии после дериватизации. Альтернативой является использование хроматографии гидрофильных взаимодействий с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ХГВ-МС/МС). Целями данной работы являлись разработка экспрессной методики оценки образцов различных видов водорослей, как потенциальных источников таурина, и скрининг продукции, представленной в торговой сети РФ.

Для детектирования таурина был выбран метод ХГВ-МС/МС, позволяющий избежать этапа дериватизации. Основные сложности при разработке методики заключались в значительном набухании водорослей в воде, а также в мешающем влиянии растворимых олигосахаридов на экстракцию и детектирование. Экстракция 200 мг образца в 10 мл воды с последующим осаждением части растворимых олигосахаридов ацетонитрилом и 5-кратным разбавлением подвижной фазой позволила нивелировать эффект матрицы на ионизацию аналита. Изучено воздействие нагревания и заморозки водного экстракта на степень извлечения таурина. Показана возможность детектирования таурина в режиме заданных переходов как в отрицательной, так и в положительной ионизации. В последнем случае чувствительность детектирования, воспроизводимость сигнала и линейность отклика оказались лучше. Диапазон определяемых концентраций от 1 до 20 мг/г, степень извлечения 96%.

Проанализировано 11 образцов сушеных водорослей: в пяти из них – фукус (*cystoseira crassipes* и *ascophyllum nodosum*) и ламинария (*undaria pinnatifida*, *japonica* и *digitata*) содержание таурина не превышало 1 мг/г, в двух проанализированных образцах водорослей *porphyra yezoensis* концентрация таурина составила от 5,0 до 27,5 мг/г.

Библиографические ссылки:

1. Santulli G. et. al. Functional role of taurine in aging and cardiovascular health: an updated overview // *Nutrients*. – 2023. – V. 15. – p. 4236.
2. Аюшин Н.Б. и др. Таурин: фармацевтические свойства и перспективы получения из морских организмов // *Известия ТИНРО*. – 2001.
2. Terriente-Palacios C. et. al. Levels of taurine, hypotaurine and homotaurine, and amino acids profiles in selected commercial seaweeds, microalgae, and algae-enriched food products // *Food Chemistry*. – 2022. – V. 368. – p. 130770.

Жидкие мицеллярно-насыщенные фазы ПАВ как тест-средства для определения фенолов

Цыгулёва Э.И.¹, Доронин С.Ю.²

¹*Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии им. Н.И. Вавилова, Институт генетики и агрономии, г. Саратов*

²*Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, г. Саратов
musja2525@mail.ru*

Фенолы известны как биологически активные вещества, которые входят в состав пищевых продуктов, растений, лекарственных препаратов и т.п., а также являются распространенными загрязнителями объектов окружающей среды. Уровень содержания фенолов, необходимый для их контроля в различных объектах лежит в области нанограммовых количеств, что требует предварительных способов их извлечения и концентрирования.

В качестве тест-средств, реализуемых в данной работе, предложены жидкие мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ или их смеси с катионными, которые позволяют полуколичественно визуально оценивать аналитический сигнал (окраска фазы), а также количественно определять фенолы после регистрации цветометрических параметров. Фазы ПАВ получали с учетом скорости их формирования, объема, оптической прозрачности, вязкости и др. Таким требованиям отвечают оксиэтилированные алкилфенолы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, например, Тритоны X-100 или X-114. Для образования аналитических окрашенных форм фенолов исследованы три типа реакций: диазотирования и азосочетания (система I), окислительной конденсации (система II) и реакция Фолина-Чокальтеу (система III).

Методология СР-экстракции («cloud point» extraction) реализована для всех систем при варьировании: природы и концентрации ПАВ, высаливателей, pH в политермическом и изотермическом режимах. В работе применяли два вида ПАВ: катионный (цетилтриметиламмония хлорид, ЦТМА) и четыре представителя неионных (полиэтилированный эфир диалкилфенола, ОП-10; этоксилированный октилфенол, Тритон X-100; этоксилированный октилфенол, Тритон X-114; полиоксиэтилен(23)лауриловый эфир, Бридж-35). Оптимизированы условия получения мицеллярно-насыщенных фаз неионных ПАВ (их смесей с катионными ПАВ) в присутствии реагентов и аналитов, высаливателей (Na_2SO_4 , $NaCl$ и др.). Установлены закономерности: увеличение объема мицеллярной фазы ($V_{м.ф.}$) от $c(ПАВ)$, уменьшение температуры помутнения и $V_{м.ф.}$ от $c(высаливателя)$. Для внелабораторного анализа предложен компаратор, позволяющий интегрально фиксировать превышение уровня ПДК фенолов «on-site». Так, для определения резорцина (система I) в состав компаратора входят 2 раствора: раствор 1 – соль диазония в кислой среде в присутствии нПАВ; раствор 2 – смесь натриевых солей ($Na_2CO_3 + Na_2SO_4$). Полуколичественное определение резорцина возможно в интервале от 1×10^{-5} до 1×10^{-8} М. Применение системы III и компаратора на ее основе позволяет проводить интегральное определение фенолов. Применение в анализе водных сред разбавленных растворов нелетучих, малотоксичных нПАВ (их смесей с кПАВ) перспективно для концентрирования фенолов по методологии СР-экстракции и последующего экстракционно-спектрофотометрического, цветометрического и тест-определения как индивидуальных фенолов, так и суммарного их содержания («фенольный индекс»).

ВЭЖХ-определение функциональных присадок в гидравлических маслах на минеральной основе

Черная Л.С., Иванова Ю.А., Киселева Н.В., Темердашев З.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

dzhigil.l@yandex.ru

Гидравлические масла для промышленного оборудования составляют значительную часть общего производства индустриальных масел, температурные свойства которых обусловлены природой базового масла, а все остальные корректируются добавлением функциональных антиокислительных, антикоррозионных, противоизносных и антипенных присадок. Оценка соответствия требованиям нормативной документации предусматривает комплекс исследований по идентификации и установлению тождественности продукции наименованию и другим свойствам. Составной частью контроля гидравлических масел является определение присадок.

Данное исследование посвящено разработке схемы одновременного определения антиокислительных (ионол, дифениламин и их гомологи), антикоррозионных (диалкилдитиофосфат цинка) и моюще-диспергирующих (диэстеровое масло) присадок в гидравлических маслах на минеральной основе методом ВЭЖХ.

Методом ТСХ в гидравлических маслах Total Hydragri ISO VG 46 и Shell Tellus S2 V 46 идентифицированы антиокислительные и многофункциональные присадки на основе дитиофосфатов цинка, ионола и дифениламина. Разработаны условия извлечения антиокислительных присадок ионола, БГТ, ДФА и его производных из минерального гидравлического масла. При ЖЖЭ оптимально применение смеси растворителей ацетонитрил: масло, обеспечившей степень извлечения ионола $86 \pm 3\%$, а для ТФЭ отделение гексаном базовой основы масла и извлечение присадок смесью гексан : ацетон со степенью извлечения ионола $100 \pm 4\%$, ДТФЦ – $97 \pm 3\%$.

Изучены условия одновременного определения антиокислительных, антикоррозионных и моюще-диспергирующих присадок в минеральном гидравлическом масле методом ОФ ВЭЖХ-ДМД с использованием градиентного режима элюирования в диапазоне концентраций 0,02 – 0,25 % масс. Установлены содержания присадок в образце масла Total Hydragri ISO VG 46: ионол - 0,14 % масс., дифиофасфаты цинка – 0,17 %; в Shell Tellus S2 V 46: дифиофасфаты цинка – 0,16 % масс., дифениламина – 0,2 % масс.

Методом ГПХ после твердофазной экстракции аналитов в составе минеральных гидравлических масел Shell Tellus S2 V 46 и Total Hydragri ISO VG 46 установили наличие высокомолекулярных функциональных присадок – моющей и вязкостной, определены их молекулярно-массовые характеристики. Индекс полидисперсности моющей присадки в образцах минеральных гидравлических масел Shell Tellus S2 V 46 и Total Hydragri ISO VG 46 составляет 0,37 и 0,39 соответственно. Содержание вязкостной присадки в образце Shell Tellus S2 V 46 – 1,8 % масс.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

V ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Вольтамперометрическое определение мочевой и пировиноградной кислот на стеклоуглеродном электроде, модифицированной бинарной системой золото-марганец

*Добрынина Ю.П., Гафиатова И.А., Тихонова А.Е., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань
juliad99@mail.ru*

Для клинической диагностики заболеваний почек и метаболических нарушений, необходимо проводить определение уровня мочевой (МК) и пировиноградной (ПК) кислот. Важно разработать современный и быстрый способ совместного определения МК и ПК.

В настоящей работе сопоставлена каталитическая активность частиц золота (Au), оксидов марганца (MnO_x) и бинарной системы (Au- MnO_x), электроосажденных на поверхность стеклоуглерода (СУЭ) при окислении МК и ПК в кислой среде.

В кислой среде на вольтамперограмме окисления МК на СУЭ наблюдается необратимый анодный пик при $E > 0.80$ В. Зависимость тока пика от концентрации МК линейна в интервале от 1×10^{-2} до 5×10^{-4} М. ПК на СУЭ в этих условиях не окисляется.

Установлено, что на СУЭ с электроосажденными частицами Au, MnO_x и Au- MnO_x происходит электроокисление как МК, так и ПК. При переходе от металлов к бинарной системе Au- MnO_x наблюдается рост каталитического тока и каталитического эффекта. Зависимости величины тока от концентрации аналитов линейны в диапазонах от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для МК и от 5×10^{-6} до 5×10^{-3} М для ПК.

Оценена возможность совместного вольтамперометрического определения рассматриваемых органических кислот на Au- MnO_x -СУЭ. Разность потенциалов пиков окисления МК и ПК составляет 550 мВ. Предлагаемый способ определения апробирован в модельной системе слюны.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Вольтамперометрические иммуносенсоры для определения фторхинолоновых антибиотиков

Дорошко Е.В., Короткова Е.И., Соломоненко А.Н. Патласова С.Е.

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

Фторхинолоны – класс антибиотиков с широким спектром действия. Они эффективны против грамположительных и грамотрицательных бактерий, способны противостоять синегнойной инфекции и внутриклеточным паразитам. Антибиотики фторхинолонового ряда широко используются для лечения и профилактики инфекционных заболеваний не только у людей, но и у крупного рогатого скота, рыб и птиц. Один из препаратов на основе фторхинолонов — «Фторхинолев» (левофлоксацин) назначают сельскохозяйственной птице и свиньям при колибактериозе, дизентерии, некротическом энтерите, псевдомонозе, кампилобактериозе, стафилококкозе, пастереллезе. Фторхинолоны способны накапливаться в продуктах питания [1]. Употребление продуктов с антибиотиками даже в малых дозах может быть опасно для здоровья, т.к. они увеличивают риск развития аллергии, дисбактериоза, бронхиальной астмы, ожирения и других недугов. Несмотря на большой арсенал различных аналитических методов обнаружения и количественного определения фторхинолонов, проблема поиска чувствительных, селективных, недорогих, простых в использовании способов определения антибиотиков остается актуальной. В этом отношении интерес представляют электрохимические методы, в особенности вольтамперометрические. В свою очередь, перспективной платформой является разработка новых электрохимических иммуносенсоров для определения антибиотиков фторхинолонового ряда.

Разработаны сенсорные материалы на основе восстановленного лазером оксида графена (ОГ) на гибкой подложке из полиэтилентерефталата (ПЭТ) для вольтамперометрического определения фторхинолонов в продуктах питания [2]. Технология лазерного восстановления ОГ на подложке из ПЭТ предлагает уникальные преимущества с точки зрения скорости изготовления гибких и дешевых электродов требуемой геометрии миниатюрных размеров для многократного использования. Для селективного определения антибиотиков требуется использование селективного рецептора, улавливающий фторхинолон. Нами предложен электрохимический иммуносенсор на основе моноклональных антител и наночастиц меди, золота и серебра для определения левофлоксацина и офлоксацина методом анодной инверсионной вольтамперометрии, отличающийся селективностью, точностью, надежностью, быстротой и удобством использования. В качестве экстрагента для выделения и концентрирования фторхинолонов изучен глубокий эвтектический растворитель на основе терпеноида и смеси карбоновых кислот, и обоснована возможность его применения для электрохимического определения антибиотиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№25 23 00175).

Библиографические ссылки

1. СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов: дата введения 2002.09.01. – Москва: Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, 2002. – 269 с.
2. M. Saqib, M., A. N. Solomonenko, J. Barek,, E. V. Dorozhko, E. I. Korotkova, Graphene derivatives-based electrodes for the electrochemical determination of carbamate pesticides in food products // A review. *Analytica Chimica Acta*. – 2023. – P. 341449.

Комплексные соединения переходных металлов в дизайне энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров

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

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

ZilbergRA@yandex.ru

Оптическая активность, как известно, играет очень важную роль в метаболизме живых существ. Например, дисбаланс энантиомеров метионина в биологических жидкостях может служить маркером онкологических заболеваний на ранних стадиях. Таким образом, энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) чрезвычайно важны для современной медицины и фармакологии. В живой природе роль хиральных селекторов выполняют преимущественно белковые молекулы (ферменты и антитела), однако их применение ограничено низкой стабильностью. Для замены биомолекул на более дешевые и стабильные сенсорные материалы апробирован широкий круг хиральных модификаторов комплексной природы для создания высокоэффективных ЭВС. Структура хирального лиганда, координационное число и природа металла-комплексобразователя определяют энантиоселективность и другие ключевые характеристики ЭВС [1-3]. В качестве хиральных селекторов апробированы энантиомерно и диастереомерно чистые комплексы Ni(II), Co(III) и Zn(II) с хиральными органическими лигандами (производные (S)-бензилпролина, аминокислоты и (S)-аминометилпролина; производные 1,2-диаминоциклогексана, а также некоторые α -аминокислоты). Предложены технология изготовления и состав композитных сенсоров в зависимости от типа применяемого электрода – стеклогуглеродный (СУЭ) или пастовый электрод. Установлено, что гидрофильные комплексы, такие как хелатные комплексы Zn(II) с аминокислотами, лучше всего проявляют себя в составе композитных сенсоров на основе СУЭ [1], тогда как олеофильные комплексы переходных металлов с синтетическими органическими хиральными лигандами оказались наиболее эффективными для сенсоров на основе пастовых электродов [2, 3]. Это позволило оптимизировать конструкции сенсоров и повысить их чувствительность и селективность. С использованием методов квадратно-волновой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии на тест-системах на основе энантиомеров тирозина, триптофана, метионина, напроксена и атенолола исследована дискриминация откликов энантиомеров и определены параметры энантиоселективности сенсоров разных типов, сформированных с использованием предложенных хиральных модификаторов. Лучшими среди рассмотренных модификаторов оказались комплексы транс-[Zn(L-Arg)₂(H₂O)], (S)-Ni и (S)-NiI, октаэдрические комплексы Co(III) Λ и Δ -конфигурации которые проявляют избирательную энантиоселективность по отношению к рассмотренным анализам. Предложенные ЭВС характеризуются высокой стабильностью и простотой изготовления. Показана возможность определения энантиомеров напроксена, атенолола и триптофана в смесях, в биологических жидкостях и в составе лекарственных форм разных производителей препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>.

Библиографические ссылки

1. R.R. Gizatov, Yu.B. Teres, M. N., Galimov, R.A. Zilberg et al. Russian Journal of Coordination Chemistry 51 (2025) 119. DOI 10.1134/S1070328424601365.
2. R. A. Zilberg, Ju. B. Teres, E. O. Bulysheva et al. Electrochimica Acta 492 (2024) 144334. DOI 10.1016/j.electacta.2024.144334.
3. R. A. Zilberg, Ju. B. Teres, E. O. Bulysheva et al. Electrochimica Acta 529 (2025) 146309. DOI 10.1016/j.electacta.2025.146309.

Разделение и концентрирование в органическом электроанализе: достижения и перспективы

Зиятдинова Г.К.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань*

Ziyatdinovag@mail.ru

Повышение чувствительности и селективности определения целевых аналитов является главным трендом современного развития аналитической химии. Для органического электроанализа эта задача стоит особенно остро, поскольку ограничивает возможности применения методов на практике, несмотря на другие значимые преимущества электрохимических подходов. Для решения этой проблемы активно используют адсорбционное концентрирование аналитов на электродной поверхности, что значительно повышает чувствительность определения целевых аналитов, а также разрабатывают новые модифицирующие покрытия для электродной поверхности, обеспечивающие возможность одновременного определения нескольких аналитов, в том числе, структурно родственных.

Рассмотрены возможности реализации адсорбционного концентрирования широкого круга органических биологически активных соединений на электродной поверхности, в том числе модифицированной различными типами наноматериалов (наноструктурами металлов, углеродными наноматериалами, полимерными покрытиями и их различными комбинациями). Представлены аналитические характеристики определения отдельных органических аналитов и условия проведения измерения для достижения их наилучшего отклика. Такой подход обеспечивает значительное повышение чувствительности отклика целевых аналитов, а также в ряде случаев его селективности, что расширяет область практического применения электрохимических методов. Тем не менее, стадия адсорбционного концентрирования увеличивает время проведения измерения, поскольку в ряде случаев достигает нескольких минут, а также может приводить к соадсорбции компонентов при анализе объектов сложного состава, что может сказываться на селективности определения целевого компонента.

Модификация электродной поверхности может рассматриваться как эффективный подход к разделению смесей аналитов в вольтамперометрическом анализе за счет специфических свойств чувствительного слоя модифицированных электродов. Среди аналитов особый интерес представляют структурно родственные органические соединения, в том числе изомеры и энантиомеры. Иммобилизация подходящего модификатора на поверхности электрода изменяет его характеристики (обеспечивает увеличение скорости переноса электрона, концентрирование аналитов, уменьшение влияния матричных эффектов), что открывает новые возможности для определения структурно родственных соединений в условиях вольтамперометрии. Обобщены данные по электрохимическим подходам для одновременного определения структурно родственных органических соединений с применением широкого круга модификаторов электродной поверхности и обсуждены их аналитические характеристики, достоинства и недостатки.

Адсорбционное дифференциально-импульсное вольтамперометрическое определение *транс*-анетола в эфирных маслах

Калмыкова А.Д., Зиятдинова Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)

федерального университета, г. Казань

alena.kalmykova.pnb.2000@mail.ru

Транс-анетол – производное фенилпропена – основной компонент эфирного масла аниса звездчатого (*Illicium verum* Hook.fil.), а также присутствует в других эфирных маслах. Это соединение активно применяется в качестве инсектицида и ароматизатора. Нейромодуляторные, анксиолитические, антиоксидантные, противогрибковые, противовоспалительные и иммуномодулирующие свойства *транс*-анетола обуславливают его применение в медицине и в ароматерапии. Поскольку при высоких концентрациях он может оказывать негативное воздействие на организм человека, то необходимы простые, экспрессные и надежные способы его определения в эфирных маслах. *Транс*-анетол является электроактивным соединением, однако практически не рассматривается в качестве аналита. Поэтому разработка чувствительных и селективных вольтамперометрических способов его определения представляет практический интерес.

Предложен вольтамперометрический подход к определению *транс*-анетола, основанный на его предварительном адсорбционном концентрировании с последующим окислением на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном многостенными углеродными нанотрубками и сополимером фенолового красного и *п*-кумаровой кислоты. Для получения полимерного покрытия использован потенциодинамический электролиз из 100 мкМ смеси мономеров в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона с рН 7,0 пятнадцатикратным циклированием потенциала от 0,0 до 1,2 В со скоростью 50 мВ/с. Морфология вольтамперограмм свидетельствует о формировании непроводящего покрытия. Показано статистически значимое увеличение токов окисления *транс*-анетола на модифицированных электродах по сравнению с СУЭ, причем в случае сополимера проявляется более выраженный эффект, чем на электродах на основе только поли(фенолового красного) или поли(*п*-кумаровой кислоты).

Установлено, что электроокисление *транс*-анетола протекает без участия протонов и контролируется поверхностными процессами. Поэтому для аналитических целей использован адсорбционный режим дифференциально-импульсной вольтамперометрии в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона с рН 2,0. Показано, что максимальный отклик аналита достигается при адсорбционном концентрировании в течение 2 мин при потенциале открытой цепи. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,10–7,5 и 7,5–75 мкМ *транс*-анетола с пределом обнаружения 0,095 мкМ. Полученные аналитические характеристики превосходят представленные ранее для других электрохимических способов. Установлено, что определению *транс*-анетола не мешают неорганические ионы и широкий круг терпеноидов, характерных для эфирных масел. Подход успешно апробирован на образцах эфирных масел. Результаты сопоставлены с данными независимого метода.

Таким образом, разработанный способ определения *транс*-анетола характеризуется простотой изготовления электрода, чувствительностью и селективностью, надежностью получаемых результатов, что позволяет использовать его в анализе эфирных масел.

Вольтамперометрическое определение кортизола на электроде, модифицированном молекулярно-импринтированным полимером и частицами золота

Лексина Ю.А., Хайруллина Д.Ю., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань
leksina_yulia@mail.ru

Кортизол (гидрокортизон, ГК) – это стероидный гормон, который играет важную роль в организме человека. ГК известен как «гормон стресса», он также регулирует обмен веществ, иммунную систему, уровень сахара в крови, участвует в формировании циклов сна и бодрствования, контролирует водно-солевой баланс, а также влияет на работу сердца и сосудов. Определение уровня кортизола в организме важно для своевременной диагностики заболеваний надпочечников и других эндокринных нарушений. В связи с этим, поиск приемов повышения чувствительности и селективности определения ГК остается актуальной задачей.

В последние время в электроаналитической химии вызывают интерес сенсоры с молекулярно-импринтированными полимерами (МИП). Перспективным способом получения МИП является электрополимеризация мономера в присутствии молекулы-темплата на поверхности электрода, поскольку характеризуется простотой получения покрытия.

В настоящей работе разработан способ изготовления стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного частицами золота и МИП на основе полипиррола (МИП-Ау-СУЭ), и оценена возможность его использования для вольтамперометрического определения ГК.

Формирование МИП на поверхности СУЭ проводили путем электрополимеризации из раствора пиррола в присутствии молекулы-темплата ГК. Определены условия, влияющие на способность МИП распознавать молекулу-темплат.

На немодифицированных углеродных электродах ГК не окисляется. Электроосажденные частицы золота на поверхности СУЭ проявляют каталитическую активность при окислении рассматриваемого гормона. Переход на композитный электрод МИП-Ау-СУЭ приводит к росту тока окисления кортизола и уменьшению потенциала окисления в катодную область по сравнению с немодифицированным СУЭ, благодаря электропроводящим свойствам образующейся полимерной пленки. На анодной ветви циклической вольтамперограммы окисления ГК на электроде МИП-Ау-СУЭ наблюдается один пик при E_p 0.95 В. Угловым коэффициентом логарифмической зависимости тока пика окисления ГК от скорости наложения потенциала свидетельствует об адсорбционном вкладе в значение тока.

Сочетание молекулярно-распознающих свойств МИП и каталитической активности частиц золота позволило снизить нижнюю границу определяемых содержаний ГК. Линейная зависимость анодного тока от концентрации ГК наблюдается в интервале 5×10^{-8} – 5×10^{-3} моль/л.

Разработанный способ вольтамперометрического определения ГК на предлагаемом композитном электроде апробирован при анализе лекарственных средств.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Определение технологически значимых элементов методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с автоматизированной заменой раствора электролита

Мартынов Л.Ю.¹, Родин И.А.¹, Зайцев Н.К.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им.М.В. Ломоносова, г. Москва

²ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва

martynov_leonid@mail.ru

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) – высокочувствительный метод определения следовых количеств органических и неорганических веществ. Воспроизводимость и правильность определения методом ИВА зачастую ограничены вследствие влияния матрицы пробы на регистрируемый сигнал аналита, а также необходимостью обновления поверхности рабочего электрода. Одним из перспективных способов преодоления указанных трудностей является использование электродных систем, позволяющих варьировать состав фонового раствора на отдельных стадиях измерительного цикла без размыкания цепи¹.

Настоящая работа посвящена разработке и применению комбинированной электрохимической ячейки, именуемой в литературе датчик «3 в 1», рис. 1.



Рис.1. Датчик «3в1»: (А) – общий вид и (Б) – фотография рабочей поверхности:
1 – рабочий электрод (импрегнированный графит), 2 – вспомогательный электрод,
3 – электрод сравнения

Разработанный датчик был использован для вольтамперометрического определения тяжелых металлов (Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II)) в природной воде², Se(IV) и As(III) в морской воде и морепродуктах, а также In(III) и Ge(IV) в отходах электроники в сочетании с подходом замены фонового раствора на различных стадиях измерительного цикла³. Обсуждаются преимущества применения датчика «3в1» по сравнению с классическими электродными системами.

Библиографические ссылки

1. Мартынов Л.Ю., Зайцев Н.К., Поклоннов В.Д. *Вестник РАЕН*, 2020, 20, 4, 6–11.
2. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Сви́дeрский Е.Б. *ЖАХ*, 2004, 59, 7, 731–735.
3. Martynov L.Yu., Sadova M.K., Zaytsev N.K. *Talanta*, 2024, 271, 1-10.

Иммуноэкстракционное определение колхицина с концентрированием на модифицированных печатных графитовых электродах

Медянцева Э.П., Лопатко Н.Ю., Бейлинсон Р.М., Перескокова Е.В.

Улахович Н.А., Еремин С.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)

федерального университета, г. Казань

emedyant@gmail.com

Многие лекарственные препараты на основе растительного сырья не имеют синтетических аналогов. Один из таких препаратов - колхицин ((S)-N-(5,6,7,9-тетрагидро-1,2,3,10-тетраметокси-9-оксобензо[а] гептален-7-ил) ацетамид) – алкалоид трополонового ряда, основной представитель семейства колхициновых алкалоидов, выделенный из клубнелуковиц безвременника великолепного (*Colchicum Speciosum* Stev.). Колхицин эффективен при лечении семейной средиземноморской лихорадки, склеродермии, перикардита и ишемической болезни сердца, изучается его противораковая активность. В то же время, колхицин является митотическим ядом, поэтому определение его содержания в объектах пищевой промышленности и биомедицины актуально. Механизм его действия до конца не изучен. Предварительно было исследовано влияние колхицина на реакцию ферментативного окисления фенола в присутствии тирозиназы. Установлено, что аналитический сигнал (ток окисления фенола как субстрата фермента) при использовании амперометрического тирозиназного биосенсора в присутствии колхицина не изменяется. Это создает предпосылки для использования тирозиназы как метки при разработке иммуносенсора для определения колхицина. Электрохимические иммуносенсоры с использованием ферментных меток до настоящего времени для определения колхицина не использовались.

Разработаны амперометрические иммуносенсоры на основе совместно иммобилизованных антител (Ат) и тирозиназы на поверхности печатных графитовых электродов. Моноклональные Ат против колхицина в результате специфических взаимодействий могут, с одной стороны, селективно извлекать данное соединение из раствора и, с другой стороны, концентрировать его содержание на электроде из растворов в диапазоне нМ и пМ. При добавлении колхицина к раствору, содержащему фенол, буферный раствор и иммуноферментный сенсор при образовании комплекса Ат – Аг наблюдается изменение аналитического сигнала в диапазоне концентраций 1×10^{-10} – 1×10^{-6} М, c_n 5×10^{-11} М, $R^2 = 0,9647$.

Модификация поверхности электродов углеродными наноматериалами (многостенными углеродными нанотрубками – МУНТ, восстановленным оксидом графена – ВОГ и нанокомпозитом на основе ВОГ и наночастиц никеля (ВОГ/НЧ Ni) позволила улучшить аналитические характеристики биосенсоров: при диапазоне рабочих концентраций 5×10^{-11} – 1×10^{-6} М в случае модификации МУНТ, ВОГ, c_n составила 1×10^{-12} М, $R^2 = 0,9701$, $R^2 = 0,9977$ соответственно. Для нанокомпозита ВОГ/НЧ диапазон рабочих концентраций 1×10^{-11} – 1×10^{-6} М, c_n 3×10^{-12} , $R^2 = 0,9995$.

Разработанный вариант иммуносенсора, модифицированный нанокомпозитом ВОГ/НЧ Ni был апробирован при количественном определении колхицина в образцах растворов модельной и детской урины.

Вольтамперометрическое определение гистамина на углеродсодержащем электроде, модифицированном углеродными чернилами с включениями наночастиц магнетита, хрома и фталоцианина меди

Патласова С.Е., Короткова Е.И., Дорожко Е.В., Соломоненко А.Н.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск
sep7@tpu.ru*

Гистамин (4-(2-аминоэтил)-имидазол) является физиологически высокоактивным веществом, даже в очень малых концентрациях обладает сосудорасширяющим эффектом, является медиатором боли и аллергических реакций. Гистамин образуется и накапливается в результате неправильного хранения в пищевых продуктах. Накопление гистамина в пищевых продуктах является токсическим фактором и может служить причиной пищевого отравления. Законодательный контроль за содержанием гистамина установлен во многих странах мира, включая Российскую Федерацию. Предельно допустимая концентрация гистамина устанавливается согласно СанПиН 2.3.2.1078 [1]. В связи с чем, систематический контроль содержания гистамина является ключевым фактором в обеспечении безопасности пищевой продукции.

Применение электрохимических методов анализа актуально для определения содержания гистамина в различных объектах. Это связано с тем, что в молекуле гистамина, в гетероциклической структуре электроокисление протекает по атомам азота [2]. Кроме того, электрохимические методы анализа обладают рядом достоинств: экспрессность, простота, относительно низкая стоимость, что обеспечивает их широкое применение в аналитической практике.

В данной работе целью исследования является разработка методики вольтамперометрического определения гистамина в реальных объектах. В качестве сенсора выступает модифицированный углеродсодержащий электрод. Модификатор включал в себя микрокристаллический графит, наночастицы магнетита, фталоцианин меди, хром и полистирол. Использование данного модификатора позволило увеличить чувствительность прямого определения гистамина, за счет проявления электрокаталитических свойств соединений металлов, входящих в его состав.

Электрохимические свойства гистамина изучали посредством циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в фосфатном буферном растворе (рН 6,86). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Концентрацию аналита определяли по величине анодного тока при максимуме потенциала электроокисления (+1,2±0,1) В. Было обнаружено, что при выборе потенциала накопления +0,9 В, наблюдается значительное увеличение пикового анодного тока, что свидетельствует о концентрировании гистамина на поверхности модифицированного электрода посредством процесса адсорбции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука»
№ FSWW-2023-0008.*

Библиографические ссылки

1. СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов: дата введения 2002.09.01. – Москва: Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, 2002. – 269 с.
2. Scott T. Lee, and B. Jill Venton, Mechanism of Histamine Oxidation and Electropolymerization at Carbon Electrodes, Pumidech Puthongkham, Analytical Chemistry 2019 91 (13), 8366-8373, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b01178.

Электрохимические (био)сенсоры на основе новых электрополимеризованных материалов, осаждаемых из глубоких эвтектических растворителей, для селективного определения лекарственных препаратов и повреждения ДНК

Порфирьева А.В., Гойда А.И., Маланина А.Н.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)

федерального университета, г. Казань

porfireva-a@inbox.ru

Перспективным направлением развития аналитической химии является разработка новых материалов, обеспечивающих улучшенные аналитические и операционные характеристики электрохимических (био)сенсоров. В связи с этим большой интерес вызывают новые электрополимеризованные материалы, которые получают из сред глубоких эвтектических растворителей. Подобные материалы нашли применение в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров для определения лекарственных препаратов и регистрации факта повреждения ДНК. Они могут использоваться в качестве компонента модифицирующего слоя, обеспечивающего электростатическую иммобилизацию биорецептора, а также для создания полимерных покрытий с молекулярными отпечатками и композитов с углеродными наноматериалами.

Электрохимический сенсор на основе полиионина, синтезированного из глубокого эвтектического растворителя на основе лимонной кислоты, глюкозы и воды в присутствии эпинефрина в качестве темплата, демонстрировал возможность селективного определения эпинефрина (в интервале концентраций от 100 нМ до 316 мкМ) в присутствии структурно родственных норэпинефрина и серотонина в режиме спектроскопии электрохимического импеданса.

Композитный материал на основе поли(Нейтрального красного), синтезированного из глубокого эвтектического растворителя релина, и углеродной черни получали в одну стадию на поверхности стеклоуглеродного электрода. Композит обеспечил лучшую чувствительность вольтамперометрической регистрации ДНК и позволил дискриминировать нативную, термически и химически поврежденную ДНК по катодным токам полимера, тогда как по сдвигу потенциалов катодных пиков судили о силе химического окисления ДНК.

Композит, полученный сочетанием полипрофлавина, синтезированного из глубокого эвтектического растворителя на основе лимонной кислоты, глюкозы и воды, и электрохимически восстановленного оксида графена, был использован для определения противораковых антибиотиков – доксорубина, эпирубина и идарубина. Сенсор позволил определять доксорубин в интервале концентраций от 10 нМ до 0,1 мМ, эпирубин – от 1 пМ до 10 нМ, а идарубин – от 10 пМ до 10 нМ. Присутствие низких концентраций доксорубина не мешало определению эпирубина и идарубина, несмотря на структурное подобие молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00163.

Вольтамперометрическое определение мелатонина на электроде, модифицированном молекулярно-импринтированным полимером

*Хайруллина Д.Ю., Герасимова В.С., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань
khairullinadarina@gmail.com*

Мелатонин (МТ) – это уникальный гормон, который играет ключевую роль в регулировании циркадных ритмов. МТ регулирует выработку других гормонов, обладает антиоксидантными свойствами и участвует в иммунных реакциях. Поэтому определение содержания МТ в биологических образцах является важной задачей. В практике электрохимических исследований и анализа получили распространение самые разнообразные модифицированные электроды. Интерес представляют электроды, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами (МИП). Толщину пленки и морфологию поверхности гораздо легче контролировать при формировании пленки МИП электрополимеризацией в присутствии молекул-темплата.

В настоящей работе оценена возможность использования стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного молекулярно-импринтированным полимером из пиррола (МИП-СУЭ) для вольтамперометрического определения МТ.

Формирование МИП на поверхности СУЭ проводили путем электрополимеризации из раствора пиррола в присутствии молекулы-темплата МТ в условиях циклической вольтамперометрии. Удаление молекул МТ из матрицы полипиррола проводили путем выдерживания модифицированного электрода в щелочной среде до достижения стабилизации тока. Были проведены исследования по подбору условий электрополимеризации МИП. Рассмотрены зависимости от количества циклов формирования, скорости сканирования, концентрации молекулы-темплата и мономера, а также времени выдерживания при удалении МТ из полимерной пленки. По полученным данным были выбраны оптимальные условия формирования пленки МИП.

В кислой среде на немодифицированном СУЭ окисление МТ происходит необратимо при E_p 0,90 В. При окислении МТ на электроде МИП-СУЭ наблюдается смещение пика окисления МТ в катодную область на 100 мВ по сравнению с немодифицированным СУЭ, что можно объяснить электронопроводящими свойствами образующейся полимерной пленки. Линейная зависимость анодного тока от концентрации МТ наблюдается в интервале 5×10^{-7} – 5×10^{-3} моль/л. По угловому коэффициенту бистрофармической зависимости тока пика окисления МТ от скорости наложения потенциала установлено, что процесс осложнен химической реакцией.

Разработан способ вольтамперометрического определения МТ на предлагаемом модифицированном электроде. Предложенный способ позволяет проводить селективное определение МТ в присутствии соединений, проявляющих электрохимическую активность в этой же области потенциалов. Правильность методики определена методом введено-найденно. Предложенный способ вольтамперометрического определения МТ апробирован при анализе некоторых лекарственных средств.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

Селективное вольтамперометрическое определение парацетамола, аспирина и аскорбиновой кислоты на электроде, модифицированном пленкой из поли-3,4-этилендиоксотиофена с включенными частицами биметаллита золото-палладий

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Щеголихина А.А. Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань

Anna.Gedmina@mail.ru

Всё большую популярность приобретают комбинированные лекарственные средства, содержащие два и более активных компонента, которые обладают более высокой эффективностью по сравнению с монокомпонентными, поэтому разработка селективных методов определения индивидуальных компонентов при совместном присутствии является актуальным.

В настоящей работе изучено электроокисление парацетамола (ПЦ), аспирина (АсП) и аскорбиновой кислоты (АК) на электроде из стеклоуглерода (СУ) с биметаллитом золото-палладий (Au-Pd), электроосажденного на пленку из поли-3,4-этилендиоксотиофена (ПЭДОТ) с целью разработки селективного вольтамперометрического способа определения этих соединений при совместном присутствии.

Парацетамол окисляется на СУ в кислой среде необратимо в области потенциалов +0.9 В. Установлено, что окисление этого соединения на СУ с бинарной системой Au-Pd (Au-Pd-СУ) происходит по медиаторному механизму при E+0.77 В, то есть в области потенциалов окисления палладия. Величина каталитического эффекта, выраженного в отношении величин токов окисления модификатора в присутствии и отсутствии субстрата, увеличивается при переходе к СУ электроду, модифицированному ПЭДОТ-пленкой и осадком Au-Pd (Au-Pd-ПЭДОТ-СУ), что связано с медиаторными свойствами полимерной пленки. Определены условия получения композита Au-Pd-ПЭДОТ при которых регистрируются наилучшие электрокаталитические характеристики при окислении ПЦ: первая стадия состоит в электрополимеризации ЭДОТ методом сканирования в области потенциалов -0,9В до +1,2В в течении 10-ти циклов, вторая стадия - потенциостатическое осаждение Au-Pd при E -0,2В в течении 180 секунд. При окислении АК и АсП на Au-Pd-ПЭДОТ-СУ, также как и в случае с парацетамолом, электрокаталитические свойства бинарной системы улучшаются при включении в пленку из ПЭДОТ, однако каталитические эффекты регистрируется при других потенциалах. Окисление АК протекает при E +0,42В, то есть при потенциалах окисления наноразмерных оксоформ золота и палладия, а АсП при E +1,12 В, что указывает на участие в этом электрохимическом процессе в качестве каталитически активных частиц оксоформ золота (III).

Разница потенциалов окисления рассматриваемых аналитов позволила разработать селективный способ вольтамперометрического определения трех аналитов при совместном присутствии на электроде Au-Pd-ПЭДОТ-СУ. Нижняя граница определяемых содержаний АК и ПЦ достигает 5×10^{-7} М соответственно и 5×10^{-6} М для АсП. Разработанный селективный вольтамперометрический способ определения АК, ПЦ и АсП на Au-Pd-ПЭДОТ-СУ был апробирован в анализе лекарственных средств.

Электрохимический сенсор на основе поли(Метиленового синего), электрополимеризованного из глубокого эвтектического растворителя, для регистрации повреждения ДНК

Шамагсумова Р.В., Капралова Ф.Т., Порфирьева А.В.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань
rezeda84190@mail.ru*

Электрополимеризованные материалы находят широкое применение в составе электрохимических сенсоров благодаря своим уникальным электрохимическим, сорбционным и ионообменным свойствам. Электроактивные полимеры на основе азиновых красителей обладают собственной каталитической активностью, позволяющей применять их не только в качестве модифицирующего покрытия поверхностного слоя, но и в качестве медиаторов электронного переноса для снижения перенапряжения электродного процесса. Свойства полимеров, в частности, морфология и электропроводность, зависят от состава среды для полимеризации. Применение глубоких эвтектических растворителей в качестве среды имеет ряд преимуществ: простота синтеза, доступность, цена, нетоксичность, биоразлагаемость, биосовместимость, широкий диапазон рабочих потенциалов. Введение в их состав дополнительных компонентов, противоионов, а также варьирование величины накладываемого потенциала позволяет проводить контролируемый синтез полимерных пленок с заданными свойствами.

В данной работе в качестве модификатора поверхности печатных углеродсодержащих электродов (ПУЭ) использовали полимер поли(Метиленовый синий), полученный из среды глубокого эвтектического растворителя на основе глюкозы и малеиновой кислоты (ПМС_{ГЭР}). Полимерное покрытие отличалось по электрохимическим свойствам от свойств полимера, полученного из водных растворов, и было использовано в составе ДНК-сенсора. Положительный заряд электрополимеризованного фенотиазинового красителя обеспечивал успешную иммобилизацию отрицательно заряженных молекул ДНК из различных источников: из молок лосося и сельди, тимуса телят, эритроцитов крови цыпленка. Изменение регистрируемого сигнала сенсора ПУЭ/ПМС_{ГЭР} зависело от молекулярной массы и было больше для нативной и денатурированной высокомолекулярной ДНК, увеличиваясь в ряду ДНК молок лосося - ДНК тимуса телят - ДНК эритроцитов крови цыпленка. Сенсор ПУЭ/ПМС_{ГЭР} позволил дискриминировать окисленную ДНК эритроцитов цыпленка от ДНК из молок лосося и сельди, тимуса телят.

ПУЭ, модифицированный ПМС_{ГЭР}, был использован для регистрации окислительного повреждения ДНК. Сенсор ПУЭ/ПМС_{ГЭР} позволял дискриминировать нативную и денатурированную ДНК из молок сельди по величине анодного тока. Различение сигналов, относящихся к нативной и окисленной ДНК из молок лосося ПУЭ/ПМС_{ГЭР} было возможно только по величине катодных токов. В случае ДНК из тимуса телят сенсор на основе ПУЭ/ПМС_{ГЭР} можно было использовать для разделения откликов сенсора для окисленной ДНК от нативной и денатурированной. Инкубирование с нативной и окисленной ДНК из эритроцитов крови цыпленка снижало регистрируемые токи, а инкубирование в денатурированной ДНК - повышало.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00163.

VI МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Определение акриламида в сухих образцах цельной крови

*Алюшина Т.И., Корягина Н.Л., Савельева Е.И.
НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека,
Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмолровский
koriagina@rihophe.site*

Технология сухих пятен крови, основанная на нанесении небольшого количества крови на специальные подложки, первоначально была предложена в 1960-х годах для выявления фенилкетонурии у новорожденных. Благодаря повышению чувствительности аналитических методов, появилась возможность анализа проб малого и сверхмалого объема, и сфера применения техники сухих пятен крови значительно расширилась. Данная технология способна обеспечить достоверные результаты там, где необходимая информация не может быть оперативно получена с помощью традиционных процедур, например, забор образцов крови в отдаленных или ограниченных по ресурсам районах, в полевых условиях или на дому пациентом самостоятельно. Что ещё более важно, она снижает риск заражения лабораторного персонала, снимает проблему обеспечения стабильности образцов до анализа и позволяет производить их транспортировку в почтовых конвертах. Анализ сухих образцов плазмы крови и цельной крови ориентирован как на определение аналитов как в свободном виде, так и в виде конъюгатов с биомолекулами. Применение техники сухих пятен ограничено эффектом гематокрита исследуемого образца, необратимой сорбцией аналитов волокнами целлюлозы, нестабильностью аналитов в сухом биоматериале, сложностями с введением в сухой образец внутреннего стандарта для проведения количественных измерений. В то же время, при популяционных биомониторинговых исследованиях, когда требуется проводить анализ сотен и даже тысяч образцов крови, простота отбора капли капиллярной крови и транспортировки в лабораторию сухих пятен оправдывает усилия, затрачиваемые на преодоление указанных ограничений при разработке методики.

Для определения промышленного и бытового токсиканта акриламида в сухих образцах цельной крови разработана процедура, основанная на элюировании аналита из сухого пятна деионизованной водой с последующим определением методом ВЭЖХ-МС. Степень извлечения аналита составила 60 %. Установлено, что содержание акриламида в сухих образцах, хранившихся при комнатной температуре в течение недели, снизилось на 70 %, в то время как при хранении в условиях морозильной камеры оставалось неизменным. Продемонстрирована возможность замены импортных карт для отбора сухих пятен крови Whatman «Protein Saver 903 Card» отечественными производства ООО «Биохран» (Россия). Результаты исследований, полученные при использовании карт разных производителей, совпали. Впервые установлена возможность применения отечественных бумажных карт, предназначенных для ДНК анализа, для определения ксенобиотиков в сухих пятнах крови.

Определение триптофана и его метаболитов в сыворотке крови

Алюшина Т.И., Савельева Е.И.

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека,

Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмолровский

saveleva@rihophe.site

Дисбиоз микробиоты кишечника вызывает нарушения в метаболизме триптофана, которые способствуют развитию воспалительных процессов, почечной дисфункции, метаболического синдрома и других тяжелых и даже критических состояний. На основании литературных источников была сформирована группа из пяти биомаркеров, которая, включала соответствующие разным метаболическим путям 5-гидрокситриптофан, кинуренин, кинуреновую кислоту и никотинамид. Поскольку в разных литературных источниках приводятся различающиеся сведения о диапазонах концентраций метаболитов триптофана в сыворотке/плазме крови, на первом этапе был проведен скрининговый ВЭЖХ-МС/МС анализ 80 проб сыворотки крови от пациентов с различными заболеваниями в стадиях ремиссии и обострения и здоровых добровольцев. По данным скринингового исследования были установлены актуальные линейные диапазоны концентраций для всех аналитов и подобраны условия хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования. С учетом полученных данных была разработана методика определения триптофана и его метаболитов в сыворотке крови методом ВЭЖХ-МС. К 100 мкл сыворотки крови, добавляли 1,6 мкл внутреннего стандарта триптофана D5 (1 мг/мл), 50 мкг дитиотриэтола (20 мг/мл в воде) и 250 мкл ацетонитрила, перемешивали, центрифугировали 5 минут при 14000 g, и анализировали надосадочный слой с использованием колонки Agilent SB-C8: 150 мм × 4,6 мм × 1,8 мкм.

Таблица 1. Аналитические характеристики методики

Аналит	Условия детектирования	Полярность	RT, мин	Линейный диапазон, нг/мл	R ²	КВ, %
Триптофан	205,0971	+	7,50	100-30000	0,999	0,4
Никотинамид	123,0553	+	5,15	10-1000	0,999	2
Гидрокситриптофан	221,0921	+	5,21	1-100	0,999	10
Кинуреновая кислота	188,0353	—	7,79	10-2000	0,999	6
Кинуренин	209,0921	+	7,24	100-30000	0,996	2
Триптофан D5	210,1280	+	7,50	—	—	0,4

Разработанная процедура была включена в многоцелевую методику, охватывающую определение более 30 аналитов — уремических токсинов и аминокислот, в сыворотке крови.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-15-00510.

Энантиоразделение слабых хиральных электролитов на ионообменных хиральных неподвижных фазах

Аснин Л.Д.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь
asninld@mail.ru

Слабые хиральные электролиты составляют значительную часть практически важных объектов хиральной хроматографии. К ним относятся аминокислоты, низкомолекулярные пептиды, аминоспирты (β -блокаторы), профеновые кислоты (противовоспалительные средства) и другие. Для разделения энантиомеров таких соединений часто используют хиральные ионообменники. Теоретический анализ удерживания и, соответственно, разделения энантиомеров слабых электролитов на данных неподвижных фазах осложняется тем обстоятельством, что такие аналиты присутствуют в подвижной фазе в нескольких ионных формах, которые в общем случае обладают разным сродством к неподвижной фазе, но обычно движутся в границах одной хроматографической полосы (одного пика), связанные соотношениями ионного равновесия. Теория Хорвата-Меландера-Молнара (ХММ) [1] предлагает описание удерживания слабых электролитов на нейтральных адсорбентах. В представленном докладе рассматривается возможность применения этой теории для анализа данных по удерживанию слабых электролитов на хиральных ионообменниках. Показано, что в диапазоне рН, обеспечивающем полную ионизацию ионогенных групп неподвижной фазы, теория ХММ хорошо описывает экспериментальные данные и позволяет определить адсорбционное сродство каждой ионной формы аналита. Нередко, однако, экспериментальные данные отклоняются от предсказаний теории ХММ. Обсуждаются причины этих отклонений. Теоретические положения иллюстрируются примерами, полученными при изучении удерживания стереоизомеров дипептидов на хиральных неподвижных фазах с привитыми гликопептидными антибиотиками и цвиттерионными производными хининовых алкалоидов. Рассматривается влияние фактора ионизации аналита на стереоселективность хиральных неподвижных фаз.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-13-00038.

Библиографические ссылки

1. Cs. Horvath, W. Melander, I. Molnar // Anal. Chem. – 1977. – V. 49. – P. 142-154.

Определение констант распределения системы жидкость-газ основных компонентов аромасел лаванды (*Lavandula angustifolia* Mill.) и листьев *Melaleuca* методом ГХ-МС с парофазовым дозатором

Белоносова В.А., Данилов Д.А.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

bielonosova@gmail.com

Эфирные масла находят широкое применение в различных сферах жизни человека. Масло, извлекаемое из цветущих соцветий лаванды узколистой (*Lavandula angustifolia*), известное также как масло лаванды – это эфирное масло, которое славится своими «успокаивающими» свойствами: устраняет кожные раздражения и способствует снижению тревожности у человека. Масло, извлекаемое из листьев *Melaleuca* (масло чайного дерева), которое известно своими "очищающими" свойствами, обладая антибактериальными качествами.

В настоящее время применение коммерчески доступных эфирных масел заключается в их испарении. Обычно эфирное масло переводят в газообразное состояние с помощью аромаламп, использующих нагрев или конвекцию. В следствие различной летучести компонентов масла состав газовой фазы над ним непрерывно изменяется, что сказывается на характерных свойствах эфирных масел.

Для определения изменений состава газовой фазы при использовании аромаламп были выбраны температуры: 35 °С, 60 °С, 90 °С и 110 °С. Вials с эфирным маслом термостатировали при выбранной температуре и каждые 30 минут производили отбор газовой фазы с дальнейшей дегазацией вials. По полученным оценили состав газовой фазы и ее изменение, а также провели расчет констант распределения для основных компонентов эфирных масел. Установленные константы распределения позволили предсказать изменение ароматического профиля газовой фазы при работе различных устройств, используемых для испарения эфирных масел.

Измерения проводили на ГХ-МС Clarus 600 (Perkin Elmer) с приставкой парофазового дозатора HS TurboMatrix 40, на колонке Elite-5MS (L:30 m; ID 0,25; DF 0,25).

Определение нестабильного эндогенного пептида апелина-12 в плазме крови человека методом ВЭЖХ-МС/МС

Беляков М.В., Савельева Е.И.

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека,

Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмолровский

beliakov@rihophe.site

Способы преодоления последствий для сердечно-сосудистой системы ишемического и реперфузионного стресса являются одной из главных исследовательских задач современной кардиологии. Один из таких способов связан с вырабатываемыми организмом соединениями, участвующими в адаптационных механизмах в миокардиальных клетках, такими, как 77-членный полипептид апелин, концевые фрагменты которого, в том числе апелин-12 (H-Arg-Pro-Arg-Leu-Ser-His-Lys-Gly-Pro-Met-Pro-Phe-OH), также способствуют восстановлению миокарда после длительной ишемии, а также снижают токсическое действие на сердечную ткань некоторых фармацевтических препаратов, применяемых в онкологии. Применение апелина-12 в качестве кардиопротектора затруднено высокой нестабильностью коротких пептидов, быстро расщепляемых под действием эндогенных протеаз. Оценка скорости их деградации лежит в основе определения эффективных доз апелина, вводимых пациентам. Для этого требуется разработка точной и прецизионной методики измерения концентраций апелина в биологических матрицах, в первую очередь, в плазме крови с использованием современных селективных методов анализа. Другим недостаточно изученным для разработки методик измерения фактором, осложняющим определение коротких пептидов, является их высокая сорбционная активность по отношению к материалам лабораторного оборудования. Исследования кинетики биodeградации апелина-12 *in vivo* и *in vitro* зачастую не учитывают высокую скорость сорбции аналита на всех стадиях анализа.

Исследованы методические подходы к определению пептида апелина-12 в плазме крови человека. Разработана методика определения этого пептида в плазме крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. Исследована эффективность различных способов стабилизации аналита в матрице, в том числе влияние на стабильность присутствия в плазме ингибитора сериновых протеаз фенилметилсульфонилфторида, в различных концентрациях. Определен оптимальный уровень содержания фенилметилсульфонилфторида в образцах плазмы, установлена стабильность аналитов при различных температурах хранения образцов и проведения анализа. Таким образом, установлены основные мешающие определению факторы и эффективность различных способов стабилизации аналитов в плазме крови человека.

Энантиоразделение дериватов аминокислот на хиральных неподвижных фазах с привитыми аддуктами хининовых алкалоидов и лейцилглицина

Грязнова М. В., Аснин Л. Д., Климова Я. А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь
mariagryaznova11@mail.ru

Разделение энантиомеров аминокислот в биологических образцах является актуальной задачей клинической диагностики, поскольку их D-формы являются биомаркерами нейродегенеративных заболеваний [1]. Решение данной проблемы осуществимо методом ВЭЖХ на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) на основе аддуктов хининовых алкалоидов и дипептидов [2]. Для обнаружения аминокислот УФ детектором используется предколоночная дериватизация дабсилхлоридом (DABS-Cl), дансилхлоридом (DNS-Cl) и флуоренилметоксикарбонилхлоридом (FMOC-Cl).

В представленной работе рассмотрено разделение дериватизированных аминокислот на двух ХНФ: с привитыми аддуктами лейцилглицина с хинином (AK60) и хинидином (AK61). Анализ проводился при температуре 25 °С, в качестве подвижной фазы использовался метанол, модифицированный смесью муравьиной кислоты (50 мМ) и триэтиламина (25 мМ). Результаты экспериментов представлены в таблице, где коэффициенты разделения получены как отношение фактора удерживания прочнее удерживаемого энантиомера к таковому слабее удерживаемого энантиомера. При этом было обнаружено, что порядок элюирования энантиомеров на фазах AK60 и AK61 был обратным, что указывает на псевдоэнантиомерный характер этих ХНФ. Обсуждается влияние структуры аминокислоты и дериватирующего радикала на энантиоселективность разделения.

Таблица 1. Коэффициенты разделения энантиомеров дериватизированных аминокислот

Аминокислота	DABS-Cl		DNS-Cl		FMOC-Cl	
	AK60	AK61	AK60	AK61	AK60	AK61
Ser	1,20	1,10	1,36	1,27	1,55	1,43
Asp	1,20	1,19	1,28	1,45	1,21	1,14
Phe	1,10	1,20	*	1,42	1,42	1,42
Glu	1,05	1,04	1,08	1,12	1,30	1,39
Pro	*	*	*	*	*	1,06
Leu	*	*	1,10	1,01	*	1,27
Ile	*	*	1,02	*	*	1,86
His	1,05	1,01	1,06	1,09	1,35	1,34
Trp	1,42	1,28	1,85	1,73	1,52	1,35
Tyr	1,06	1,06	1,08	1,28	1,36	1,41

* – пик деривата аминокислоты перекрывается с пиком дериватирующего реагента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-13-00038.

Библиографические ссылки

1. Fuchs S. A. et al. // Mol. Genet. Metab. – 2005. – V. 85. – №. 3. – P. 168-180.
2. Kuncová A. et al. // J. Chromatogr. A. – 2024. – V. 1717. – N. 464664.

О нюансах масс-спектрометрической оценки чистоты и содержания терапевтических олигонуклеотидов в высоких и низких концентрациях на примере нусинерсена

Дегтерев М.Б., Николаенко Е.В.
АО «ГЕНЕРИУМ», пос. Вольгинский
degterev@generium.ru

Генная терапия – одно из наиболее динамично развивающихся направлений в современной медицине, успешно применяемое для лечения широкого ряда ранее считавшихся неизлечимыми болезней. Активные компоненты генотерапевтических препаратов представлены широким кругом соединений, синтезируемых химически или получаемых биотехнологически. В их число входят и антисмысловые олигонуклеотиды, к которым относится и нусинерсен, предназначенный для лечения спинальной мышечной атрофии, первый препарат на основе которого, «Спинраза», был зарегистрирован компанией Biogen в 2016 году.

С точки зрения структуры нусинерсен представляет собой олигонуклеотид из 18 звеньев. Однако, он не является гомогенным соединением: из-за тотальной замены каждой фосфодиэфирной связи на фосфоротиоатную олигонуклеотид является смесью 2¹⁷ диастереоизомеров. Кроме этого, в его составе постоянно присутствуют родственные примеси, обусловленные, с одной стороны, качеством исходного сырья и технологическими особенностями синтеза, и путями деградации самого олигонуклеотида – с другой. Сложность состава нусинерсена резко ограничивает возможности «классических» аналитических методов, таких как ВЭЖХ и оптико-спектральных методов, для выпускного и внутрипроизводственного контроля его качества на фармацевтическом производстве. Для обеспечения надлежащего качества продукта в ходе фармацевтической разработки дженерика «Спинразы» в АО «ГЕНЕРИУМ» были разработаны и валидированы методики оценки чистоты и остаточного содержания нусинерсена на основе обращёно-фазовой ион-парной ВЭЖХ, совмещённой с времяпролётной масс-спектрометрией.

В ходе разработки нами были отмечены необычные особенности поведения аналита, которые необходимо учитывать для получения достоверных данных. Так, мы отметили, что чистота препарата и содержание ряда его примесей незначительно, но значительно меняются при изменении нагрузки на хроматографическую колонку. А анализ следовых количеств нусинерсена показал обратную корреляцию между количеством вещества, введённым в систему, и содержанием его трансформированных в источнике ионизации форм. В докладе мы рассмотрим вероятные причины такого поведения аналита, а также особенности применения разработанных аналитических методик, учитывающие эти нюансы.

Деструкция витамина В₁₂ при взаимодействии с активными формами кислорода

Ерина А.А.¹, Бородулин В.Б.¹, Макаров С.В.², Деревеньков И.А.², Ищенко А.А.¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, г. Москва

²Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

borodulinvb@mail.ru

Одной из самых привлекательных молекулярных систем в мире химии и медицины является витамин В₁₂, который был первоначально открыт как фактор против дефицитной (пернициозной) анемии. Загадочная и сложная структура В₁₂ сопоставима только с теми важнейшими для организма функциями, которые он выполняет [1–3]. Дефицит этого незаменимого витамина приводит к снижению в крови количества эритроцитов и падению уровня гемоглобина [3]. В докладе даётся краткий обзор процессов, приводящих к деструкции витамина В₁₂, вызванной гипоксией, действием кислородсодержащих окислителей: хлорноватистой и аскорбиновой кислот, супероксид-анион радикалов, пероксинитрита, пероксида водорода и гидроксильных радикалов [3]. В условиях гипоксии может происходить нарушение переноса кислорода в электронно-транспортной цепи, последствием чего является восстановление кислорода на убихиноне до супероксидного радикала под действием электронов, не достигших цитохромоксидазы. В качестве таких окислителей могут выступать пероксид водорода, образованный в результате поэтапного протонирования образованных супероксид-анион радикалов. Пероксид водорода в свою очередь, способен вступать в реакцию с металлами переменной степени окисления с образованием реакционно-способного гидроксильного радикала, продуцируя реакцию Фентона. Кроме того, в качестве окислителей могут выступать хлорноватистая кислота, образованная ферментом миелопероксидазой в присутствии пероксида водорода и хлорид аниона, а также пероксинитрит – активный оксидант, полученный путем взаимодействия супероксид-анион радикала с оксидом азота (II). Последний в условиях гипоксии продуцируется в больших количествах за счет повышения активности эндотелиальной оксида азота синтазы. Рассмотрены публикации, посвященные влиянию различных кислородсодержащих окислителей на стабильность витамина В₁₂ (цианокобаламина) с определением возможных механизмов реакций для каждого из них [3].

Библиографические ссылки

1. М.В. Волькенштейн. Биофизика. М.: Наука, 1988. 592 с.
2. О.И. Койфман, Т.А. Агеева, И.П. Белецкая и др. *Макрогетероциклы* Т. 13(4). С. 311-467. 2021.
3. А.А. Ерина, В.Б. Бородулин, И.А. Деревеньков, С.В. Макаров, А.А. Ищенко. *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. Т. 67(7). С. 6-18. 2024.

Анализ смывов с поверхностей технологических конструкций для совместного определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации

Загладкина Е.В., Шачнева М.Д., Савельева Е.И.

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека,

Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмолровский

e_v_zagladkina@mail.ru

В целях выявления загрязнения токсичными веществами технологических конструкций проводится анализ смывов с их поверхностей. Гептил (1,1-диметилгидразин, НДМГ) широко используется в ракетно-космической деятельности в качестве компонента высококипящего топлива наряду с другими энергоносителями. На бывших предприятиях по его производству, планируемых к выводу из эксплуатации или перепрофилированию, необходимо оценивать уровни загрязнения технологических конструкций остаточными количествами самого НДМГ и продуктов его трансформации, в частности, диметиламина (ДМА), 1,1,4,4-тетраметилтетразена (ТМТ) и N-нитрозодиметиламина (НДМА).

Цель настоящей работы – разработка процедуры одновременного определения НДМГ, ТМТ, НДМА и ДМА методом ГХ-МС/МС и оценка возможности применения данной процедуры при анализе смывов с поверхностей различного типа.

Подбор оптимальных условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования осуществляли при анализе стандартных растворов НДМГ, ТМТ, НДМА и ДМА после проведения процедуры двухстадийной дериватизации. Щелочной раствор аналитов последовательно обрабатывали циклогексаном для дериватизации НДМГ и пропионовым ангидридом для дериватизации ДМА с получением диметилгидразона циклогексанона (ДМГЦГ) и диметилпропионамида (ДМПА) соответственно. В качестве внутреннего стандарта использовали пиридин-d5. Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке с умеренной полярностью DB-624 (30 м × 0,25 мм × 1,4 мкм). В таблице 1 представлены оптимизированные условия анализа методом ГХ-МС/МС.

Таблица 1. Параметры детектирования НДМГ, ТМТ, НДМА и ДМА методом ГХ-МС/МС

Определяемое соединение	RT, мин	MRM-переход (энергия коллизии, эВ)
Пиридин-d5	4,27±0,02	84 → 56 (15); 56 → 54 (12)
НДМА	4,90±0,02	74 → 44 (9); 74 → 42 (18)
ТМТ	5,76±0,02	116 → 44 (12); 116 → 72 (9)
ДМПА	8,35±0,02	101 → 45 (9); 101 → 57 (12)
ДМГЦГ	9,56±0,02	140 → 45 (15); 140 → 125 (12)

Проведено сравнение эффективности извлечения аналитов с марлевых тампонов при встряхивании на Вортексе и при ультразвуковом воздействии, оценена степень извлечения с полимерных, металлических, стеклянных и эмалированных поверхностей и изучена стабильность аналитов на тампонах и поверхностях в различных условиях.

Целевые вещества извлекали из тампонов раствором 1М NaOH при обработке ультразвуком и проводили процедуру двухстадийной дериватизации, после чего экстрагировали аналиты хлористым метиленом и анализировали методом ГХ-МС/МС.

Разделение диолов на микропористом сорбенте в условиях нормально фазовой ВЭЖХ

Казакова В.Д., Нестеренко П.Н.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
Viktorialuzanova.1998@gmail.com*

Разделение диолов является актуальной задачей химической промышленности, где от степени чистоты реагентов зависит выход побочных реакций, качество и безопасность продуктов. Методы выделения и очистки индивидуальных диолов, особенно первых членов гомологического ряда, осложняются из-за близости физико-химических свойств этих соединений. Кроме того, во многих процессах получения диолы присутствуют в высокой степени разбавления в растворителе, как правило, воде, что еще больше осложняет процесс выделения индивидуальных веществ. Одним из известных методов разделения диолов является жидкостная адсорбция на цеолитах. В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) информация по разделению диолов на цеолитах практически отсутствует. В литературе известен механизм селективного удерживания одноатомных спиртов на цеолите 13X в условиях ВЭЖХ – электростатически индуцированный ситовой эффект (ЭИСЭ), основанный на электростатическом притяжении гидроксильной группы спирта к адсорбционному центру в поре [1]. Наличие двух гидроксильных групп в диолах является весомой перспективой для высокой селективности их разделения на цеолите 13X. Таким образом, данное исследование направлено на изучение разделения диолов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии на цеолите 13X.

В работе использовали колонку (50×4,6 мм, 5 мкм), заполненную широкопористым цеолитом 13X со структурой FAU [1]. В качестве элюентов использовали метанол или ацетонитрил.

Были изучены закономерности удерживания первых представителей гомологического ряда диолов (C₁-C₄) на цеолите 13X в условиях ВЭЖХ. Рассмотрено влияние природы и скорости потока подвижной фазы, а также размеров сорбатов на удерживание изученных соединений на цеолите 13X. Найдено, что порядок элюирования диолов соответствует закономерностям удерживания одноатомных спиртов на цеолите 13X и наблюдается ЭИСЭ. Однако зависимости объемов удерживания от линейной скорости потока элюента *n*-алканолов и диолов отличаются. При использовании элюента метанола наблюдалось селективное отделение диолов от воды, что имеет большой потенциал для их индивидуального выделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00161.

Библиографические ссылки

1. Kazakova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. Retention regularities of alkanols and other small organic molecules on 13X zeolite under HILIC conditions // Micropor. Mesopor. Mater. 2025. V. 384. 113443.

Разделение фосфолипидов лецитинов методами ТСХ и колоночной жидкостной хроматографии

Качанова Д.С., Гринева В.В., Карпов С.И.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

karsiv@mail.ru

Современная химия активно развивает методы выделения и анализа веществ, востребованных в медицине и пищевой промышленности. Фосфолипиды (ФЛ) обладают полезными свойствами, включая эмульгирующие и антиоксидантные действия, а также способны замедлять развитие раковых опухолей. Они используются в качестве темплатов для синтеза упорядоченных кремнезёмов, однако для этого необходимо выделение индивидуальных ФЛ. Коммерчески доступны лецитины (Л) – смеси фосфолипидов и свободных жирных кислот, состав которых зависит от источника [1]. Содержание фосфатидилхолина (ФХ), фосфатидилэтаноламина (ФЭА) и других ФЛ может значительно варьироваться в зависимости от производителя и источника лецитина (подсолнечник, соя, рапс и др.).

В последнее время для разделения сложных смесей фосфолипидов широко применяется метод тонкослойной хроматографии. Этот метод популярен благодаря доступности, экспрессности, а также возможности препаративного разделения даже при малом количестве анализируемого вещества, что делает его особенно ценным при изучении и выделении фосфолипидов. Для изучения состава исследуемых лецитинов использовали метод тонкослойной и колоночной жидкостной хроматографии низкого давления. Применение внутреннего стандарта существенно повышает точность и воспроизводимость результатов определения фосфолипидов в лецитинах.

Разделение фосфолипидов лецитинов проводили на пластинках марки «Sorbfil-ПТСХ-П-А» с нормально фазовых силикагелем СТХ-1ВЭ (зернение 8–12 мкм). В варианте колоночной хроматографии использовались картриджи, заполненные силикагелем СКС и аналогами SBA-15 (фракция 0,10–0,25 мм). Изучена хроматографическая подвижность ФЛ, входящих в состав лецитинов в зависимости от состава подвижной фазы на основе растворителей при варьировании дисперсионных взаимодействий (галогеналканы), протонодонорных растворителей (алканолы), а также с добавками органических кислот с различной константой кислотности [2]. При выборе условий хроматографического разделения ФЛ ключевое внимание обращали на разрешение хроматографических зон и на эффективность слоя сорбента. Отмечено, что состав элюента позволяет значительно влиять на разрешение, возможность полного разделения веществ.

Разрешение хроматографических зон при использовании элюентов с добавками органических кислот повышает точность количественного определения индивидуальных ФЛ, а также способствует росту полноты выделения индивидуальных фосфолипидов, применяемых на стадиях темплатного синтеза упорядоченных кремнезёмов. Сорбционное выделение фосфолипидов из биологических образцов на кремнезёмах различной природы, таких как силикагели и другие модифицированные сорбенты, является эффективным методом очистки и разделения этих соединений.

Библиографические ссылки

1. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. В 2-х т. / Под. Ред. В.Г. Березкина. / Т. 1 / Пер. с англ. Под ред. Д.Н. Соколова, М.И. Яновского. М.: Мир, 1981. 616 с.
2. Zhu D., Damodaran S. Dairy lecithin from cheese whey fat globule membrane: Its extraction, composition, oxidative stability, and emulsifying properties // JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society. Springer Verlag, 2013. Vol. 90, № 2. P. 217–224.

Разделение энантиомеров дериватизированных аминокислот методом градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии на хиральной неподвижной фазе на основе хинидина с дипептидом L-лейцил-L-глицином

Климова Я.А., Грязнова М.В., Аснин Л.Д.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь
yana-klimova-1995@mail.ru*

Важную роль в развитии нейродегенеративных заболеваний играют D-аминокислоты, содержание которых в нервных тканях может служить биомаркером таких заболеваний [1]. Одним из основных методов определения энантиомеров аминокислот является высокоэффективная жидкостная хроматография на хиральных неподвижных фазах (ХНФ). В представленной работе рассматривается возможность определения энантиомеров нескольких аминокислот при их совместном присутствии на ХНФ с привитым селектором на основе аддукта хинидина с дипептидом L-Leu-L-Gly. Для повышения чувствительности определения аминокислоты дериватизировали дансилхлоридом (DNS-Cl) и флуоренилметоксикарбонилхлоридом (FMOC-Cl). Изучалось влияние на разделение состава подвижной фазы и условий градиента. Было показано, что основным фактором элюирования является содержание буферной смеси (50 мМ муравьиной кислоты и 25 мМ триэтиламина). Лучшее разделение достигается в случае дансильированных аминокислот с подвижной фазой MeOH-H₂O (90:10) и линейным повышением концентрации буферной смеси (в данной подвижной фазе) от 10 до 100 % за 5 минут (рис. 1).

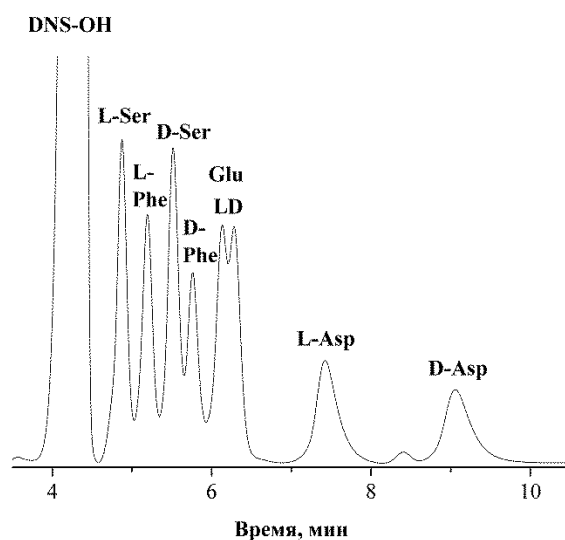


Рис. 1. Хроматограмма дериватизированных DNS-Cl энантиомеров Ser, Asp, Phe и Glu

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00038.

Библиографические ссылки

1. Литвинов В.В., Фрейнд Г.Г., Степанова М.В. // Клиническая и экспериментальная морфология. — 2025. — Т. 14. — №. 3. — С. 5-14.

Экстракционно-хроматографическое с масс-спектральным окончанием определение примесей в соединениях скандия

Лисиенко Д.Г., Серебренникова П.А., Домбровская М.А.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

lis-dg@yandex.ru

Скандий и его соединения находят широкое применение в различных областях техники и науки: в микроэлектронике, ракетостроении, производстве ферритов, при создании высокотемпературной керамики, квантово-механических усилителей, твердых электролитов, мощных осветительных галогенных ламп, катализаторов и др. Свойства конечных продуктов существенно зависят от содержания примесей в исходных материалах, для определения которых в настоящее время часто используют масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов (ИСП-МС).

В этой работе при создании и опробовании методики определения более 50 элементов в скандийсодержащих растворах измерения проводили на масс-спектрометре Elan 9000 («Perkin Elmer», США). Методом линейных экспериментов оптимизированы параметры работы масс-спектрометра. Отмечено значительное уменьшение интенсивности пиков ионов при увеличении концентрации основного компонента, эффект гашения отсутствует только при концентрации скандия, не превышающей 50 мг/дм³. В этом случае возможна градуировка спектрометра по безматричным растворам аналитов. Однако при анализе таких разбавленных растворов ухудшаются пределы обнаружения.

Для отделения скандия от примесей предложено использовать экстракционную хроматографию, сочетающую в себе селективность жидкость-жидкостной экстракции с простотой операций колоночной хроматографии. Метод реализован в колонках высотой 500 мм и диаметром 6 мм, наполнителем служил порошок фторопласта-4Д с размером частиц 0,25–1 мм. В качестве составляющих экстракционных азотно- и солянокислых систем с концентрацией Sc 2 г/дм³ были рассмотрены трибутилфосфат (ТБФ), ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и их смеси. Оптимальной системой для разделения скандия и примесных элементов признана смесь ТБФ: Д2ЭГФК в соотношении 1:1. Сравнение азотно- и солянокислых сред показало, что в последнем случае остаточное содержание скандия в элюате меньше (не превышает 50 мкг/дм³), а объем кислоты (3 М HCl), достаточный для элюирования большей части примесных элементов, в том числе всех РЗЭ, составляет 25 см³. Это позволяет проводить количественное определение методом ИСП-МС около 30 примесных элементов (совместно со скандием экстрагируются уран, торий и ряд других)) в исходных растворах скандия концентрацией до 5 г/дм³ с градуировкой по безматричным растворам аналитов. Пределы обнаружения элементов в оксиде и металлическом скандии составляют от $1,10^{-4}$ до $1,10^{-6}$ % в зависимости от природы аналита, а относительные погрешности не превышают 10 %.

Важно отметить, что реэкстрагировать скандий из предложенной системы оказалось невозможным. Поэтому для повторного использования колонки экстракт смывали толуолом, затем промывали спиртом, водой и вновь пропитывали насадку экстрагентом. Изменения параметров хроматографирования по сравнению с свежеприготовленной системой не наблюдали.

ВЭЖХ разделение изотопологов органических соединений

Нестеренко П.Н.

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

p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Разделение изомеров органических соединений, имеющих похожие физико-химические свойства остается одной из наиболее сложных задач современной ВЭЖХ. Подавляющее большинство исследований в этой области связано с разделением изомеров положения групп и оптических изомеров, однако еще более сложная задача возникает если требуется проводить разделение изотопологов и изотопомеров, то есть, соответственно, соединений с различающимся изотопным составом или одинаковым изотопным составом, но различным расположением изотопов в составе молекул. Теоретически, согласно комбинаторным расчетам, разнообразие изотопологов одного соединения, содержащего два и более элементов, может быть очень большим.

Изотопологи органических соединений, в первую очередь, меченые изотопами водорода (дейтерий и тритий), имеют огромное практическое значение в различных научных исследованиях, включая изучение механизмов различных сложных химических реакций, идентификации продуктов каталитических превращений, различных аспектов медицинской химии, кинетических эффектов в биохимии. Изотопологи широко применяются в аналитической химии в качестве практически идеального внутреннего стандарта, аффинных изотопных меток (ICAT), изобарных меток (iTRAQ) и других вариантов ВЭЖХ-МС белков и пептидов.

Применение ВЭЖХ для разделения изотопологов обеспечивает определенную гибкость в использовании различных изотопных эффектов [1]. В докладе приводится анализ различных изотопных эффектов (изменение гидрофобности, поляризуемости, кислотно-основных свойств, геометрических размеров молекул и др.), которые могут быть использованы в соответствующих вариантах ВЭЖХ. Особое внимание уделяется использованию новых возможностей для повышения селективности разделения изотопологов, связанных с использованием хиральных неподвижных фаз, а также микропористых сорбентов [2]. В частности, при использовании небольшой колонки $50 \times 4,6$ мм, заполненной микрокристаллическим цеолитом 13X с размером частиц 5 мкм удалось получить разделение метанола и его полностью дейтерированного аналога с селективностью $\alpha = 1,274$ и разрешением хроматографических пиков $R_S = 1,324$ [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-23-00161.

Библиографические ссылки

1. Nesterenko P.N., Kazakova V.D. High Performance Liquid Chromatography of Isotopologues of Organic Compounds. J. Chromatogr. Open. 2025. *In press*.
2. Kazakova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. Retention regularities of alkanols and other small organic molecules on 13X zeolite under HILIC conditions. Microporous Mesoporous Materials. 2025. V.384. 113443.

Изучение состава серосодержащих соединений нефтей различными масс-спектрометрическими методами

Половков Н.Ю.¹, Старкова Ж.Е.¹, Зименс М.Е.¹, Борисов Р.С.^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

²Российский университет дружбы народов им. П. Лумумбы, г. Москва

borisov@ips.ac.ru

Несмотря на активные попытки перехода к изготовлению моторных топлив из возобновляемого сырья, нефть по-прежнему является главным источником для производства таких энергоносителей. Кроме углеводородов, в составе нефти присутствуют разнообразные гетероатомные соединения, среди которых преобладают серосодержащие компоненты. Эти соединения характеризуются чрезвычайным структурным разнообразием и представлены алифатическими, алициклическими и ароматическими веществами. При сгорании таких веществ образуются оксиды серы, оказывающие вредное воздействие на экологию и здоровье человека. В связи с этим содержание серы в моторных топливах подлежит жесткому регулированию, а допустимые нормы постепенно ужесточаются. Дополнительной серьезной проблемой является потенциальный ущерб оборудованию НПЗ от продуктов трансформации подобных соединений.

Для уменьшения концентрации серосодержащих соединений (ССС) применяются разнообразные технологии десульфуризации нефти и ее фракций. Тем не менее, результативность процесса обессеривания непосредственно связана со структурными особенностями ССС и снижается при переходе от алифатических к ароматическим и полиароматическим структурам, особенно когда сера входит в состав ароматического кольца. Следовательно, исследование состава данных веществ имеет ключевое значение для совершенствования технологий нефтепереработки и геохимических исследований.

Классическим методом обнаружения и определения структуры серосодержащих соединений служит газовая хроматография с масс-спектрометрией. Несмотря на то, что данный метод справляется с основными геохимическими задачами, структурное многообразие серных соединений и присутствие высокомолекулярных ССС ограничивают возможности его применения для детального изучения их состава. В качестве альтернативы используется ионизация электрораспылением, позволяющая выявлять высокомолекулярные и полярные компоненты. Однако ее использование осложняется низкой вероятностью участия ароматических и алифатических ССС в ионизационных процессах.

Для преодоления данной проблемы нами разработан метод дериватизации ССС с образованием производных с фиксированным зарядом путем их реакции с алифатическими спиртами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты. Полученные производные демонстрируют высокую эффективность ионизации при ИЭР, что обеспечивает их обнаружение в нефти и нефтепродуктах с достижением низких пределов детектирования в последнем случае. Данный подход также применим для концентрирования ССС с последующим гидролизом дериватизированных продуктов и анализом газохроматографическими методами. Разработанный подход был успешно протестирован на обширной выборке нефтей из основных нефтегазоносных регионов России и продуктов их переработки.

Ключевые особенности и новые тенденции в подготовке биопроб к хроматомасс-спектрометрическому анализу

Савельева Е.И.

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека,

Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмолковский

saveleva@rihophe.site

Процедуры хроматомасс-спектрометрического (ХМС) анализа в достаточной степени унифицированы применительно к объектам различного матричного состава. В то же время, пробы биологического происхождения имеют ключевые особенности, которые необходимо учитывать при их подготовке к ХМС анализу. Важнейшей особенностью является возможная биотрансформация аналитов после отбора проб: высвобождение из связанных форм или напротив – биоконъюгация, окисление, циклизация и т.д. Так, свободный холин крови является важным биомаркером при диагностике ряда критических состояний, однако при разработке ВЭЖХ-МС методики наблюдается непрерывный рост концентрации холина в плазме крови за счет его высвобождения *ex vivo* из фосфатидилхолина. По нашему опыту никакие способы подавления остаточной активности ферментов не принесли успеха, и только соблюдение холодового режима (4°C) на всех этапах пробоподготовки позволило стабилизировать концентрацию холина в плазме. Напротив, при определении пептидов в плазме крови приходится использовать коктейли ингибиторов ферментов.

При оценке экспозиции организма к токсичным органическим соединениям, которые преимущественно являются электрофилами, акценты сместились в сторону возросшего внимания к ксенометаболитам, представляющим собой аддукты ксенобиотиков или их электрофильных метаболитов с биомолекулами. До недавнего времени поиск таких аддуктов осуществлялся эмпирическим путем, но в последние годы стали активно развиваться подходы, позволяющие на основе квантово-химических характеристик предсказывать наиболее вероятные сайты связывания ксенобиотиков или их реактивных метаболитов с биомолекулами. Для ХМС определения модифицированных электрофилами биомолекул или их фрагментов нами опробованы следующие техники: определение фрагментов аддуктов электрофилов с биомолекулами после их биогенной фрагментации; гидролиз белковой части биопробы до модифицированных пептидных фрагментов или свободных аминокислот; регенерация электрофила до свободного состояния из состава аддукта. В ряду современных тенденций необходимо отметить уменьшение требуемого для анализа количества биообразца при одновременном расширении охватываемых ХМС анализом типов биоматриц. Возрастает интерес к определению аддуктов ксенобиотиков с биомолекулами микроорганизмов, многие из которых являются ловушками электрофилов. Продолжается разработка новых приложений методов микроэкстракции, применяются глубокие эвтектические растворители и ионные жидкости в качестве экстрагентов. Расширяются группы аналитов, охватываемых многоцелевыми методиками, что диктует преобладание неселективных процедур экстракции и концентрирования над селективными. Одновременно продолжается разработка высокоселективных сорбентов для извлечения из биопроб наиболее актуальных биомаркеров.

Новые варианты входных последовательностей вводов проб и их использование для усреднения хроматограмм

Сайфулин М.Ж.

Самарский государственный технический университет, г. Самара

ims@samgtu.ru

Хроматограф рассматривается как линейная динамическая система, на вход которой подается определенная последовательность проб – входное воздействие $x(t)$. В силу специфики хроматографического анализа импульсная переходная функция этой системы (аппаратная функция) изменяется в зависимости от анализируемой смеси веществ, что служит основой для идентификации компонент этой смеси.

Основным уравнением, связывающим модель динамического объекта и статистические характеристики входных и выходных сигналов, является уравнение Винера-Хоффа.

Проблема повышения качества хроматографических измерений может быть решена за счет корреляционной обработки данных. При этом на вход хроматографа подается последовательность проб, а обработка хроматографических данных связана с вычислением оценок автокорреляционной функции входного и взаимно-корреляционной функции входного и выходного мультиплексного сигнала, на основе которых получают усредненную на множестве вводов проб хроматограмму.

С точки зрения обработки информации корреляционный метод усреднения хроматографических сигналов эквивалентен методу наименьших квадратов, если его использовать для оценки аппаратной функции конкретного хроматографического эксперимента.

Рассмотрены различные виды входных последовательностей, использование которых целесообразно при корреляционной обработке хроматографических данных. Для формирования многократного ввода проб предлагается использовать псевдослучайные двоичные последовательности с квадратичным вычетом (QRB) и псевдослучайные троичные последовательности с квадратичным вычетом (QRT). Этот класс последовательностей имеет большое число возможных значений длин, что важно при корреляционной обработке хроматографических данных.

Произведено имитационное моделирование работы портативного газового хроматографа с автоматическим пробоотборником. При недостаточно высоком быстродействии пробоотборника, для синхронизации дискретных отсчетов мультиплексной хроматограммы и моментов ввода пробы предлагается использовать разреженные входные последовательности.

Выбор предпочтительной входной последовательности проб производится по критерию D – оптимальности, что обеспечивает минимум обобщенной дисперсии всех оценок усредненной хроматограммы.

Результаты моделирования подтвердили эффективность корреляционной обработки для усреднения хроматограмм, возможность использования в ней рассмотренных входных последовательностей, правильность алгоритмов расчета оценок ординат хроматографической кривой при разных вариантах ввода проб.

Определение бромсодержащих продуктов окислительной трансформации умифеновира методом ВЭЖХ с комбинированным масс-спектрометрическим детектированием ИСП-МС и ИЭР-МСВР

Сыпалов С.А., Данилова Э.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т.

ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет

им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

syrych.one@yandex.ru

Исследование трансформации фармацевтического препарата умифеновир (Арбидол) под воздействием хлор содержащих дезинфектантов показало возможность образования большого количества новых бромсодержащих соединений, три из которых включая исходное соединение затем были обнаружены в реальных образцах. Это демонстрирует, что наиболее распространённые в настоящее время технологии очистки сточных вод (обеззараживание активным хлором и воздействием активного ила) не обеспечивают эффективного удаления умифеновира и производят нежелательные побочные продукты дезинфекции. В этом аспекте более экологичной альтернативой является использование продвинутых окислительных процессов и прежде всего озонирования. Однако их разработка требует глубокого понимания механизмов и путей превращения умифеновира под действием озона. В связи с этим целью настоящего исследования было выявление продуктов взаимодействия умифеновира с озоном в водных средах, их идентификация и определение путей превращения.

В данном исследовании проведены модельные эксперименты по взаимодействию умифеновира с растворенным озоном. Реакционные смеси с различным временем реакции проанализированы методами ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии) с комбинированным масс-спектрометрическим детектированием ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) и ИЭР-МСВР (масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электро-распылением). Метод ИСП-МС зарекомендовал себя как инструмент для быстрого и селективного поиска бромсодержащих продуктов трансформации, с его помощью было установлено присутствие не менее 17 бромсодержащих соединений. Методом ИЭР-МСВР в свою очередь проводилась предположительная идентификация бромсодержащих продуктов трансформации, также было обнаружено не менее 11 дебромированных продуктов трансформации умифеновира.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 24-43-00153).

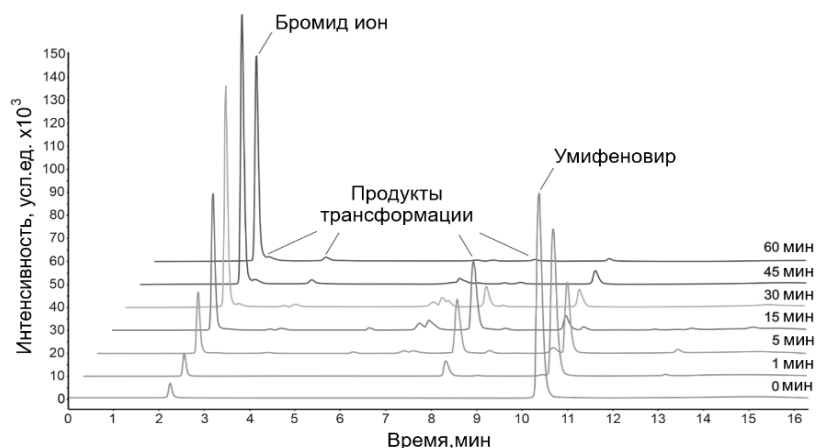


Рис. 1. Хроматограммы реакционной смеси умифеновира и озона при разном времени реакции, полученные методом ВЭЖХ-ИСП-МС в режиме мониторинга иона m/z 79

Новые дериватирующие реагенты для определения аминокислот методом ВЭЖХ-МС – проблемы и перспективы

Темердашев А.З.¹, Азарян А.А.¹, Нестеренко П.Н.², Фэн Ю.-Ц.³, Атапатту С.Н.⁴,
Зорина М.О.¹, Скрипниченко Д.М.¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

³Уханьский текстильный университет, г. Ухань

⁴CanAm Bioresearch, г. Виннипег

TemerdashevAZ@gmail.com

Создание новых дериватирующих реагентов – одно из направлений, стоящих на стыке органической и аналитической химии, призванное обеспечить эффективную реализацию вопросов разделения и детектирования. При этом к самим дериватирующим реагентам предъявляются достаточно строгие требования – помимо полноты протекания реакции и приемлемых условий протекания реакции, при которых не будет происходить деградации аналитов. Кроме того, получаемые дериваты и сам дериватирующий реагент должны быть достаточно стабильны, чтобы обеспечить стабильность и воспроизводимость получаемых данных.

Аминокислоты – классические аналиты, на которых нередко проводится отработка новых реагентов для дериватизации. Это обусловлено как наличием удобных для модифицирования функциональных групп, так и требовательностью к условиям хранения и протекания реакции. В большинстве случаев избыточный и длительный нагрев, например, как и агрессивные среды, будут приводить к интенсивной деградации аналитов и, как следствие, отсутствию воспроизводимости результатов.

В данной работе рассмотрены несколько новых ацилхлоридов, проведено сравнение их с широко распространенными дансил- и FМОС-хлоридом. Показаны возможности и ограничения при использовании масс-спектрометрического детектирования.

Исследования проводились при поддержке проекта РФФИ-NSFC №24-43-00003 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Современные способы пробоподготовки для определения антибиотиков фторхинолонового ряда в пищевых продуктах

Тимофеева И.И., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

i.i.timofeeva@spbu.ru

Антибиотики фторхинолонового ряда считаются «псевдо-персистентными» загрязнителями из-за их постоянного поступления в экосистему. Общеизвестно, что даже следовые количества антибиотиков в пищевых продуктах могут вызывать аллергические реакции у людей, а их чрезмерное использование в сельском хозяйстве может привести к антибиотикорезистентности бактерий. Большое разнообразие этих веществ, сменяющихся поколениями, обеспечивает химикам-аналитикам по всему миру постоянную необходимость в разработке новых методик и подходов к их определению в различных образцах. Пробоподготовка играет важную роль в химическом анализе, позволяя исключать мешающее влияние сопутствующих компонентов и добиваться концентрирования целевых аналитов. Жидкостно-жидкостная микроэкстракция и твердофазная микроэкстракция – две основных группы методов, используемых для задач выделения и концентрирования фторхинолонов из различных объектов анализа, в том числе пищевых продуктов. В последнее десятилетие большое внимание уделяется «зеленой» аналитической химии, в связи с чем широкое применение получили новые экологически безопасные растворители и материалы (экстрагенты и сорбенты).

В докладе будут освещены проблемы, связанные со сложностью определения фторхинолонов в сложных многокомпонентных матрицах, показаны пути их решения, а также описаны современные тенденции развития микроэкстракционных методов с учетом экологической повестки.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку и возможность участия в симпозиуме Российскому Научному Фонду (проект № 24-13-00118, <https://rscf.ru/project/24-13-00118/>).

Оптимизация условий эксперимента по выявлению потенциальных метаболитов рака мочеполовой системы с использованием ВЭЖХ-МС

Фролова А.В., Ихалайнен Ю.А., Вокуев М.Ф., Родин И.А.

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

anastasiia.frolova@chemistry.msu.ru

В настоящее время одной из важных задач в сфере здоровьесбережения является борьба с онкологическими заболеваниями, в частности, выявление патологий на начальных стадиях (до появления выраженных симптомов или визуализации) развития до её распространения. Ранняя диагностика позволяет своевременно начать лечение, повысить его эффективность, делая более щадящим для пациента, а также увеличить показатели выживаемости и сократить затраты системы здравоохранения на лечение заболевания на терминальных стадиях. Характерные признаки рака мочеполовой системы могут совпадать с симптомами других, менее опасных заболеваний, что обуславливает необходимость создания высокочувствительных подходов для поиска ранней диагностики. Текущие способы характеризуются высокой стоимостью, инвазивностью и болезненностью для пациента, а некоторые из неинвазивных методов диагностики обладают низкой чувствительностью к определенным типам опухолей на начальных стадиях или требуют высокой квалификации врача-диагноста. Также в настоящее время в научных и клинических кругах при планировании метаболомных экспериментов по поиску соединений-маркеров большое внимание уделяется вопросам улучшения критериев включения пациентов в исследование.

Целью данной работы являлось расширение выборки пациентов для выявления патогномичных маркеров онкологических заболеваний мочеполовой системы, разработка методики пробоподготовки для получения наиболее представительных для метаболомного анализа биологических проб и их последующий анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС).

В работе были изучены различные факторы, влияющие на эффективность пробоподготовки, оптимизированы условия экстракции с использованием метода дизайна экспериментов, разработана методика пробоподготовки, обеспечивающая получение метаболомных профилей с максимальным извлечением метаболитов при минимальных матричных эффектах. Также были выбраны оптимальные условия жидкостного хромато-масс-спектрометрического анализа экстрактов мочи. Благодаря использованию ненаправленного метаболомного профилирования методом ВЭЖХ-МС удалось получить метаболомные профили пациентов нескольких групп: пациентов с раком мочеполовой системы, а также с заболеваниями со схожей симптоматикой и здоровых добровольцев. В ходе обработки данных были получены потенциальные соединения-кандидаты в маркеры онкологии данного типа с последующей интерпретацией их роли в регуляторных процессах функционирования организма.

Полученные в работе результаты могут представлять интерес для дальнейших исследований в области оценки возраста рукописных документов относительно имеющихся в них высокомолекулярных компонентов.

Хроматографические способы описания свойств гидрофильных и многофункциональных неподвижных фаз

Хрисанфова А.О., Чернобровкина А.В., Шнигун О.А.

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

a.o.shemyakina@yandex.ru

В настоящее время существует широкий круг колонок фирм-производителей и разрабатываемых в лабораториях для гидрофильной хроматографии (ГИХ). Подавляющее большинство представлено силикагелем с разнообразными функциональными слоями. Кроме того, происходит расширение возможностей метода за счёт многофункциональных неподвижных фаз, в том числе на основе гидролитически стабильного полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ). Большое разнообразие колонок приводит к проблеме их рационального выбора для решения конкретной аналитической задачи. Известно несколько способов описания и сравнения их свойств: установление коэффициентов селективности специально подобранных маркеров, измерение факторов удерживания веществ разных классов и изучение механизмов удерживания тестовых соединений. Каждый подход имеет свои достоинства, однако имеющиеся недостатки, связанные в первую очередь с условиями проведения и применяемыми веществами-маркерами, не позволяют эффективно выбирать условия разделения для проведения анализа реального объекта. Таким образом, необходима доработка и адаптация каждого приёма для лучшего понимания возможностей метода гидрофильной хроматографии.

Во-первых, в данной работе использовали комплекс подходов, включающих изучение механизмов удерживания веществ-маркеров и оценку емкости сорбентов, для проверки применимости популярного параметра анионообменных свойств — коэффициента селективности n -толуолсульфоната и уридина, и разработки нового параметра, подходящего для многофункциональных колонок. Для n -толуолсульфоната показали реализацию гидрофобных и π - π взаимодействий с фазами на основе ПС-ДВБ по селективности с алкилсульфонатами и зависимости его фактора удерживания от содержания ацетонитрила в элюенте, типичной для обращенно-фазовой хроматографии. Предложили более универсальный параметр, основанный на использовании маркеров метансульфоната и цитозина, подходящий как для сорбентов на основе силикагеля, так и полистирол-дивинилбензола.

Во-вторых, к факторам удерживания 33 полярных биологически активных соединений, обычно анализируемых в ГИХ (нуклеозидов/азотистых оснований, сахаров, карбоновых кислот и водорастворимых витаминов), на 28 неподвижных фазах на основе силикагеля применили методы хеометрики с целью их эффективной характеристики. Показаны различия хроматографических свойств фаз с мономерными и полимерными функциональными слоями, а также выявлены три вещества-маркера из класса азотистых оснований и нуклеозидов, позволяющих экспрессно сравнивать фазы между собой.

В-третьих, был разработан подход для детального изучения механизмов удерживания полярных веществ, включающий независимое варьирование компонентов подвижной фазы и использование моделей для выяснения типа взаимодействий между аналитом и сорбентом. В результате выявлены тренды удерживания веществ разных классов на неподвижных фазах с разнообразными функциональными слоями, являющиеся важной основой для выбора условий разделения смесей веществ различной структуры и заряда.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00132.

Определение глобиновых аддуктов промышленных токсикантов в сухих пятнах цельной крови методом газовой хроматографии–тандемной масс-спектрометрии

Шачнева М.Д., Савельева Е.И.

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека,

Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский

shachneva_mariya@mail.ru

Биомониторинг воздействия алкилирующих канцерогенов на организм человека и животных путем определение их аддуктов с N-терминальным валином в глобине рассматривается в ряду наиболее перспективных. Аддукты ксенобиотиков с гемоглобином – ретроспективные и способные к накоплению биомаркеры экспозиции, но их применение в целях биомониторинга ограничено проблемой транспортировки цельной крови из медпунктов в отдаленных регионах в стационарные лаборатории. Даже частичное повреждение эритроцитов, практически неизбежное при транспортировке цельной крови, чрезвычайно затрудняет выделение из нее глобина. Для решения проблемы была предпринята успешная попытка выделения глобина из сухих пятен крови с целью дальнейшего определения глобиновых аддуктов распространенных промышленных токсикантов акриламида и акрилонитрила. Объектами исследования были образцы крови крыс, экспонированных акриламидом и акрилонитрилом в дозах, не превышающих 0,1 ЛД₅₀. Селективность процедуры оценивали при анализе образцов цельной крови крыс, не экспонированных токсикантами. При отборе пятен крови в качестве подложки использовали специализированную бумагу марки Whatman «Protein Saver 903 Card» производства США. В России бумажные карты для сухих пятен крови не производятся, однако для этих целей были успешно адаптированы отечественные бумажные карты для ДНК анализа биообразцов (ООО «Биохран», Россия). На карты Whatman наносили аликвоты по 80 мкл и по 100 мкл на карты Биохран; высушивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Выделение гемоглобина из пятен осуществляли по процедуре [1]. Вырезали сухие пятна крови с карт и элюировали биообразец деионизированной водой, после чего элюат концентрировали и добавляли 43 % раствор этанола в воде с целью уменьшения растворимости гемоглобина. Затем осажденный центрифугированием гемоглобин растворяли в деионизированной воде и выделяли глобин по оптимизированной ранее процедуре [2] с небольшими модификациями. Чистоту выделенного белка определяли методом МАЛДИ-МС. Далее к раствору глобина в формамиде добавляли пентафторфенилизотиоцианат в слабощелочной среде и проводили одновременное отщепление N-терминального валина, модифицированного токсикантом, от белка и его дериватизацию. Анализ осуществляли методом газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС).

Капли крови могут быть отобраны в медпункте или полевом госпитале без привлечения медицинского персонала на карточки отечественного производства, высушены на воздухе в течение нескольких часов и отправлены в стационарные лаборатории в обычных конвертах. Методики определения глобиновых аддуктов токсичных веществ при отборе крови в технике сухих пятен обеспечивают возможности массового биомониторинга людей, находящихся на отдаленных или труднодоступных территориях.

Библиографические ссылки

1. Chen H.C., Fan C.-H., Yang Y.-F. // Chem Res Toxicol. 2016. V.29(12). P. 2157-2163.
2. Корягина Н.Л., Шачнева М.Д. и др. // Масс-спектрометрия. 2017. Т.14(4). С. 266-272.

VII ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ, ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Хемометрическая оценка влияния органических оклеивающих материалов на формирование элементного «образа» вина

Абакумов А.Г., Темердашев З.А, Брежнева Ю.В., Гипич Е.Ю.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

abakumovleks@gmail.com

Стадия стабилизации и осветления – одна из важнейших процедур производства вина. Данный процесс позволяет обеспечить качество и безопасность готового напитка: устранить помутнения и причины их возникновения, сохранить аромат и вкус, исключить старение. Осветление с применением оклеивающих веществ является часто используемым способом стабилизации вина. Механизм оклеивания состоит в коагуляции белковых веществ, увлекающих вместе с собой взвешенную муть вина при переходе их осадок. Однако осветление оказывает большое влияние не только на летучий профиль вина, но и на элементный состав, что в свою очередь, может влиять не только на вкус, но и на безопасность напитка.

В настоящее время значительно возрос интерес к поиску альтернатив традиционным оклеивающим материалам, что особенно коснулось органических агентов. Они обладают рядом преимуществ: экологичностью; мягким воздействием на вино; возможностью расширения ассортимента для различных групп потребителей, включая вегетарианцев и людей с аллергическими реакциями. Тем не менее, органические оклеивающие материалы, как и неорганические, могут оказывать влияние на элементный состав вин. Контроль изменения содержаний элементов крайне важен с точки зрения безопасности, сохранения желаемых органолептических характеристик, а также идентификации вин по региональной принадлежности.

В работе рассматривалось влияние органических оклеивающих материалов растительного, животного и грибкового происхождения на элементный состав виноматериалов сортов Каберне Совиньон. Для установления элементного состава применяли методы масс-спектрометрии (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Проведено экспериментальное моделирование процесса производства различных типов вин в условиях микровиноделия, идентичных реальному производству винодельческой продукции. Установлено, что концентрации Ca, Cd, Mn, Na, Sr и Ti в виноматериалах сорта Каберне Совиньон после осветления материалами органической природы повышаются по сравнению с исходными содержаниями, а Al, Ba, Be, Cs, Cu, Fe, K, Mo, Rb, W и Zr снижаются. Содержание редкоземельных элементов в вине не изменялось после его обработки органическими оклеивающими материалами. Установлена статистическая значимость изменения элементного состава после обработки осветляющими материалами. Методами многомерного анализа изучена разница между обработанными и необработанными винами, а также влияние оклеивающих материалов на идентификационные свойства вин.

Исследования проводились с использованием научного оборудования Эколого-аналитического центра коллективного пользования Кубанского государственного университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00056).

Хеометрическая оценка формирования элементного «образа» вина бентонитовыми глинами

Абакумов А.Г.¹, Темердашев З.А.¹, Гипич Е.Ю.¹, Лукьянов А.А.², Халафян А.А.¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, г. Краснодар

abakumovleks@gmail.com

Бентонитовые глины – одни из распространённых стабилизирующих и осветляющих агентов среди неорганических материалов. Применяемые в производстве вина суспензии бентонитовых глин содержат более 80% коллоидной фракции, в том числе аморфного кремнезёма, наличие которого объясняет высокие адсорбционные свойства и способность образовывать при определенных условиях тонкие суспензии в жидкостях. Бентониты не только качественно осветляют виноматериалы, но и снижают концентрации токсичных элементов: пестицидов, токсинов, тяжёлых металлов. Благодаря своей структуре и механизму ионного обмена бентониты влияют на элементный состав вина.

Построение моделей идентификации вина позволяет установить или подтвердить географическое происхождение напитка, основанное на выявлении «маркеров» географического происхождения. Одним из таких «маркеров» является элементный состав вина. В данном контексте изучение влияния бентонитовых глин на формирование элементного состава вина является особенно важным, так как это может влиять не только на вкус и безопасность напитка, но также нарушать взаимосвязь вина с местом его происхождения.

В работе рассматривалось влияние 11 различных образцов бентонитовых глин на элементный состав виноматериалов сортов Каберне Совиньон. Для установления элементного состава бентонитов и виноматериалов применяли методы масс-спектрометрии (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

По результатам проведенного элементного анализа было выявлено, что состав использованных бентонитовых глин неодинаков. Все изученные образцы бентонитовые глины с учетом их элементного и фазового состава были разделены на четыре группы. При обработке бентонитами в виноматериалах увеличивались концентрации Be, Ti, Zr, Ba, Pb, Fe, Mn, Al, Na, Ca и уменьшались – Cu, Mo, W, Zn, Rb, и K. Отмечено увеличение содержания редкоземельных элементов, что может негативно сказываться на идентификационные свойства вина. Практически для всех элементов наблюдаемые изменения в их концентрациях были статистически значимы на уровне $p < 0,05$. Тем не менее, методами многомерного статистического анализа установлено, что обработка виноматериалов различными бентонитовыми глинами не влияет на идентификационные свойства вина.

Исследования проводились с использованием научного оборудования Эколого-аналитического центра коллективного пользования Кубанского государственного университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00056).

Современные подходы к повышению качества идентификации в ненаправленном хромато-масс-спектрометрическом скрининге малых молекул

Байгильдиев Т.М., Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Родин И.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

timurbaychem@yandex.ru

Хромато-масс-спектрометрия давно признана основными инструментами для целевого анализа известных органических соединений. Однако ускоряющееся развитие промышленности и повсеместное использование органических соединений привели к появлению новых веществ, вызывающих озабоченность, что стимулировало активное развитие методов ненаправленного анализа с использованием ВЭЖХ- и ГХ-МС высокого разрешения. Эти методы позволяют идентифицировать сотни известных соединений за один анализ благодаря библиотекам масс-спектров и расширенным спискам подозреваемых веществ. Тем не менее, значительная часть соединений остается неидентифицированной или ошибочно идентифицированной из-за ограниченного количества экспериментальных масс-спектров и данных о хроматографическом удерживании. Также стоит отметить, что даже при достоверной идентификации во многих случаях биологическая активность данных соединений остаётся неясной.

В докладе будут описаны способы повышения качества идентификации малых органических молекул за счет предсказаний масс-спектров высокого разрешения и индексов удерживания с помощью методов машинного обучения. Особое внимание будет уделено методу «Анализ, направленный на эффект». Данный метод позволяет выделять и приоритизировать для идентификации соединения с биологической активностью, выявленной в соответствующих биоиспытаниях.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 124041900012-4.

Математическое разделение смесей на основе оптических спектральных данных

Богомолов А.Ю.

Самарский государственный технический университет, г. Самара

a.bogomolov@mail.ru

Современная оптическая спектроскопия позволяет производить анализ отдельных компонентов сложных природных и техногенных образцов без физического разделения. Это стало возможным благодаря техническому совершенствованию аналитического оборудования, с одной стороны, и развитию математических методов анализа многомерных данных (хеометрики), с другой. Круг задач, решаемых оптическими спектральными методами, включает: построение точных градуировочных моделей по одному или нескольким выбранным компонентам (без полного установления состава смеси), классификацию образцов, включая их идентификацию и дискриминацию, а также проведение полного факторного анализа данных с разрешением спектров индивидуальных веществ и соответствующих им концентрационных (например, кинетических) кривых. В докладе представлены иллюстративные примеры использования оптической спектроскопии и хеометрики для анализа реальных образцов в пищевой и фармацевтической промышленности, экологии, медицине. Рассмотрены противоположные тенденции развития аналитического оборудования и методов: в сторону усложнения (на примере гиперспектральных камер) и в сторону упрощения, как в оптических мультисенсорных системах, например, светодиодных.

Оценка аналитических характеристик потенциометрических мультисенсорных систем при анализе многокомпонентных образцов

Бойченко Е.С.¹, Кирсанов Д.О.²

¹*Центр химической инженерии, Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург*

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

ekaterina.boichenko@inbox.ru

Потенциометрические мультисенсорные системы типа «электронный язык» давно и активно изучаются в контексте количественного анализа сложных, многокомпонентных образцов. Такие системы позволяют без трудоемкой пробоподготовки одновременно определять концентрации нескольких аналитов в режиме реального времени, например, будучи встроенными в технологическую линию. Для обработки откликов от мультисенсорных систем применяются методы хемометрики – алгоритм обучает модель на наборе данных с заранее известными концентрациями, оптимизирует параметры регрессионной модели, а далее использует ее для прогнозирования концентраций для новых образцов.

Тем не менее, любой аналитический метод, претендующий на широкое распространение, должен быть охарактеризован с точки зрения чувствительности, селективности, предела обнаружения и определения. Если для единичных сенсоров расчет этих величин обычно не вызывает трудности и проводится по рекомендованным ИЮПАК формулам, то для мультисенсорных систем этот подход напрямую неприменим из-за многомерности получаемого отклика [1].

Формулы расчета аналитических характеристик для спектральных методов, требующих многомерных градуировок, были предложены в работах Оливьери и соавт. [2]. В нашей работе показано применение этих формул для оценки чувствительности, селективности и предела обнаружения для мультисенсорных систем. Однако, следует отметить сложность соответствующих расчетов в случае предела обнаружения, а порой и их неприменимость для некоторых систем в силу различной природы спектральных переменных и откликов сенсоров. Поэтому в работе также предложен альтернативный способ оценки предела обнаружения, основанный на возрастании средней относительной ошибки, для которого требуются только концентрации аналита в образцах в формате «введено-найденно». Оценка предела обнаружения с помощью обоих подходов на примере данных от трех мультисенсорных систем показала сопоставимые результаты, что позволяет рекомендовать предложенный нами способ как простой, интуитивно понятный и обобщаемый на аналитические системы различной природы.

Библиографические ссылки

1. Parastar H., Kirsanov D. Analytical figures of merit for multisensor arrays // ACS sensors. – 2020. – Т. 5. – № 2. – С. 580-587.
2. Olivieri A. C. Analytical figures of merit: from univariate to multiway calibration // Chemical reviews. – 2014. – Т. 114. – № 10. – С. 5358-5378.

Автоматизация процесса экстракции полисахаридов из лекарственных растений

Бочко Т.Н., Шишов А.Ю.

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

Полисахариды – биологически активные вещества, характеризующиеся отхаркивающим, противовоспалительным, иммуностропным, энтеросорбирующим, гепатопротекторным, антиоксидантным и общеукрепляющим действием. К широко распространенным полисахаридам относятся инулин, β -глюкан, хитин и т.д. β -глюкан – биологически активное соединение, представляющее собой растворимое пищевое волокно.

Широко используются методы экстракции полисахаридов из лекарственного растительного сырья, включающие экстракцию глубокими эвтектическими растворителями, горячей водой, а также методами ультразвуковой, ферментативной и ферментно-ультразвуковой экстракции. В работе в качестве экстрагентов синтезированы различные экологически безопасные эвтектические растворители на основе таких соединений, как холин хлорид, который используется в качестве акцептора водородной связи. Донорами водородной связи выступают такие соединения, как природные органические кислоты, такие как яблочная, малоновая, винная, лимонная, молочная, мочевины и ее производные, спирты (этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин) и сахара (фруктоза, глюкоза, сорбит). Исходя из литературных данных данные растворители продемонстрировали эффективное извлечение биологически активных веществ, в том числе полисахаридов, из различных лекарственных растений. Спектрофотометрический метод определения полисахаридов основан на их цветной реакции с антроном. В работе автоматизирован процесс экстракции и количественного определения полисахаридов в корне марены (*Rubia tinctorum* L.), вереске обыкновенном (*Calluna vulgaris*) и овсе молочной спелости (*Avena sativa* L.) (рис. 1). Для количественного определения полисахаридов была подготовлена калибровочная кривая с использованием стандартного раствора β -глюкана в зависимости от типа растения.

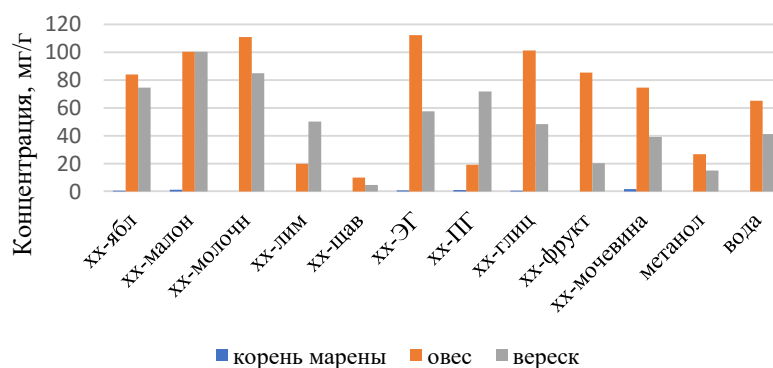


Рис. 1. Результаты количественного анализа полисахаридов в корне марены красильной; вереске обыкновенном; овсе

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда 24-43-02023.

Анализ данных экстракции на основе импринтированного полианилина с использованием языка программирования Python

Бурмистрова Н.А., Пиденко П.С., Горло В.Д., Русанова Т.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

naburmistrova@mail.ru

Применение современных цифровых технологий является одним из активно развивающихся направлений современной химии. Новые подходы к визуализации и обработке аналитических данных, применение методов машинного обучения и планирования эксперимента открывают новые возможности при решении задач аналитической химии, в том числе в методах разделения и концентрирования. Перспективным в этом плане является язык программирования Python, который является одним из активно развивающихся инструментов анализа данных в различных областях науки и техники. Это связано с широкими возможностями библиотек и их настройки для решения задач анализа данных различного уровня сложности.

В работе рассмотрены примеры применения библиотек Python для решения задач аналитической химии, включая раздельное определение компонентов в сложных смесях и выбора оптимальных условий при получении импринтированных белков.

На примере получения импринтированного полианилина специфичного к кверцетину и пероксидазе хрена одновременно показаны перспективы использования методологии поверхности отклика для оптимизации условий синтеза и предсказания возможной селективности полианилина к кверцетину (фактор импринтинга 2,4). Эффективность подхода подтверждена при проведении твердофазной экстракции кверцетина (фактор импринтинга 2,3) в модельных растворах.

Примеры основаны на выполнении выпускных квалификационных работ в рамках подготовки студентов по дополнительной профессиональной программе профессиональной подготовки «Ведение профессиональной деятельности на основе данных» в рамках проекта «Цифровая кафедра».

Мифы и реалии пробирного концентрирования

Бухбиндер Г.Л.

ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Москва

icp@imc-systems.ru

Пробирное концентрирование считается основным способом концентрирования драгоценных металлов (ДМ).

Принципы пробирного концентрирования разработаны, в основном, до появления метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Они представлены в справочнике [1], который является настольной книгой для специалистов пробирного анализа. Исследования с использованием АЭС-ИСП на спектрометрах iCAP 7400 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) и EXPEC 6500D (Focused Photonics Inc) опровергают большинство этих принципов, которые теперь выглядят мифами.

Миф. Считается, что 28 г свинца могут извлечь все золото и серебро из навески пробы массой 50 г. На самом деле, чтобы извлечь все золото и серебро из такой навески, достаточно иметь 5–10 г свинца. При уменьшении навески глета – оксида свинца – с 50 г до 5 г эффективность перехода свинца в веркблей возрастает с 70 до 95%.

Миф. Глет – оксид свинца – сильно основной флюс, образует легкоплавкие силикаты, легко растворяющие окислы металлов. В действительности, для этой цели лучше использовать большие количества буры и соды, а глет использовать только как коллектор ДМ.

Миф. При определении золота при шихтовании добавляют примерно 5 мг серебра. На самом деле, серебро добавляют для того, чтобы пробирер не потерял королек, особенно при проведении холостого опыта. Если в пробе находится более 2 г/т серебра, то этого серебра достаточно, чтобы не потерять королек массой более 100 мкг. Если в пробах содержание серебра меньше 2 г/т, возрастает значительно риск потери королька. В этом случае лучше использовать неполное купелирование и вводить в шихту 1 г оксида висмута.

Миф. Пробирный анализ обеспечивает самое точное определение ДМ. Сравнение результатов показывает, что АЭС-ИСП, благодаря градуировке по отношениям концентраций, превосходит по точности пробирный анализ.

Библиографические ссылки

1. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник под ред. Барышникова И.Ф., Поповой Н.Н. и др. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 432 с.

Прогнозирование свойств глубоких эвтектических растворителей с помощью подходов QSPR

Владимирова Н. И., Бочко Т.Н., Шишов А.Ю., Кирсанов Д.О.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, г. Санкт-Петербург
d.kirsanov@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) в последние годы получили широкое распространение в качестве функциональных материалов в различных областях химии, в частности для различных вариантов экстракционного разделения и концентрирования. Набор свойств конкретного ГЭР, таких, например, как плотность, вязкость, проводимость, определяет возможность применения растворителя для решения конкретных задач. Экспериментальный подбор этих свойств для удовлетворения потребностей различных приложений требует проведения большого объема экспериментальной работы, является время- и трудозатратным. В данной работе предложен подход к численному прогнозированию свойств ГЭР на основе применения методологии QSPR (количественные соотношения «структура-свойство»). Суть подхода заключается в построении математических моделей, связывающих характеристики соединения, представленные в виде набора числовых параметров (дескрипторов) с интересующими физико-химическими свойствами ГЭР. На примере холинхлорида и шести карбоновых кислот разработаны регрессионные модели, связывающие молекулярные дескрипторы карбоновых кислот и свойства соответствующих растворителей [1]. Установлены статистически значимые корреляции между дескрипторами кислот и плотностью, вязкостью и проводимостью ГЭР, на основе величин регрессионных коэффициентов в моделях проанализировано влияние различных дескрипторов на эти свойства. Проведена строгая валидация регрессионных моделей с использованием двойной кросс-валидации.

Библиографические ссылки

1. N. Vladimirova, T. Bochko, A. Shishov, D. Kirsanov, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 692 (2024) 13396

Квантовые точки универсальные метки для аналитических систем

Горячева О.А.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
olga.goryacheva.93@mail.ru*

Квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы с уникальными оптическими свойствами и поверхностью пригодной для модификации. Это позволяет использовать флуоресценцию квантовых точек не только для экранов и солнечных батарей, но и применять в аналитических методах как в качестве метода, так и самостоятельного сенсора. Различные подходы к синтезу позволяют получить квантовые точки с высокой интенсивностью и узким пиком флуоресценции, однако, нуждаются в модификации поверхности. Природа и толщина полученной оболочки позволяет использовать квантовые точки как в иммунохимическом анализе, так и напрямую, адсорбируя аналит на своей поверхности. Для иммунохимических тест методов используются толстые плотные оболочки способные к конъюгации с антителами и обладающие высокой стабильностью. Для увеличения чувствительности таких подходов используется тушение флуоресценции квантовых точек где необходимы тонкие полимерные оболочки, которые позволяют достичь оптимальной дистанции между донором и акцептором энергии и захвате антитела с меченым антигеном. Стратегия использования низкомолекулярных соединений подходит для использования квантовых точек в качестве сенсора. Такие системы работают на основе адсорбции аналита на поверхности квантовой точки и изменении интенсивности флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-13-00380.

Разработка семейства времяпролетных масс-детекторов для газовой, жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза

Губаль А.Р.¹, Михновец П.В.¹, Ганеев А.А.¹, Хасин Ю.И.¹, Фролов А.С.¹,
Явор М.И.^{1,2}, Кравцов Д.В.^{1,2}, Мурадымов М.З.^{1,2}, Шабельников С.В.¹,
Иваненко Н.Б.¹, Лисицын Л.А.¹

¹ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург

²Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург

mpv@lumex.ru

Доклад посвящен обзору семейства времяпролетных масс-спектрометров «Люмас», разрабатываемых компанией «Люмэкс» в инициативном порядке. В 2023 году масс-спектрометр «Люмас ИТР-301» с ионизацией в импульсном тлеющем разряде был включен в реестр средств измерений (№ 88916-23 от 24.04.2023) и стал единственным серийно выпускаемым в России прибором данного класса. На базе «Люмас ИТР-301» созданы специализированные аналитические системы Lumas SOLID и Lumas GAS для анализа твердых и газовых проб соответственно. На ряде практических задач (анализ высокочистых металлов, сплавов, полупроводниковых материалов, минералов и других геологических образцов) демонстрируются возможности аналитической системы в области прямого (без растворения пробы) элементного и изотопного анализа твердофазных материалов, в том числе определение трудноионизируемых элементов (F, Cl, N, O). В контексте газового анализа в докладе представлены результаты анализа примесей в высокочистых газах (гелий, ксенон), а также определения летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе с пределами обнаружения ниже 1 ppb и высокой достоверностью идентификации благодаря высокому разрешению^{1,2}. Эти исследования выполнены с использованием прямого ввода проб, однако, ведутся работы по интеграции масс-спектрометрической системы с газовым хроматографом для анализа сложных газовых смесей, что значительно расширяет аналитические возможности масс-спектрометрических систем семейства «Люмас». Успешная реализация масс-спектрометра «Люмас ИТР-301» открывает возможности расширения области применения семейства масс-спектрометров. В докладе представлены разработки времяпролетных масс-детекторов с источником ионизации ESI для интеграции с жидкостной хроматографией и капиллярным электрофорезом. Приводятся результаты первых испытаний системы LC-ESI-TOF, демонстрирующие перспективы применения в аналитической химии.

Библиографические ссылки

1. D. Kravtsov, et al. Volatile Organic Compound Fragmentation in the Afterglow of Pulsed Glow Discharge in Ambient Air. // *Molecules*, 2022. V. 27. P. 6864.
2. A. Ganeev, et al. Time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge-A versatile tool in modern analytical chemistry: From elemental and isotopic analysis of solids to determination of VOCs and inorganic compounds in ambient air. // *European journal of mass spectrometry*, 2025, 31(1-2):14690667251328836

Развитие метода термической деструкции и концентрирования проб для прямого высокочувствительного определения ртути

Захаров Ю.А.¹, Ирисов Д.С.¹, Хайбуллин Р.Р.²

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*

²*ООО Атомизация, г. Казань*

zaha1964@yandex.ru, rustem21@yandex.ru

Ртуть является опасным тяжелым металлом с низкими предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Например, в молоке для детского питания ПДК 0,005 мг/кг, а в воде рыбохозяйственных водоемов 0,01 мкг/л. Для ее детектирования широко применяются атомно-абсорбционные приборы. Предварительно ртуть требуется отделить от матрицы путем химической реакции восстановления обычно в растворе хлорида олова, и сконцентрировать, например, на золотом амальгаматоре или на поверхности графитового атомизатора. Объем пробы воды должен составлять не менее 20 мл, а применяемые реагенты должны быть чистыми по ртути. При анализе пищевых продуктов требуется полное растворение проб и преодоление матричных влияний, что делает методику анализа сложной и длительной.

Более практичной альтернативой химической пробоподготовке является метод термической деструкции, то есть сжигания пробы с последующим отделением ртути от продуктов горения и концентрированием ее на амальгаматоре. Однако в серийно выпускаемых анализаторах такого типа максимальная навеска составляет 0,5 г и она недостаточна для контроля ПДК в пробах типа воды рыбохозяйственных водоемов. В импортных анализаторах с термодеструкцией проб кюветное отделение поддерживается при температуре выше 100 °С, чтобы исключить запотевание из-за наличия в пробе влаги. В аналогичных отечественных анализаторах нет подогрева кюветного отделения, и пробы предварительно надо сушить. Либо подогрев есть, но не предусмотрено использование амальгаматора для концентрирования ртути.

В докладе описан новый тип отечественного электротермического атомизатора ртути марки ЭТАР-1 (ООО Атомизация), в котором объем жидкой пробы увеличен до 10 мл. После плавного испарения пробы и сжигания сухого остатка образовавшиеся продукты пропускаются через нагретую до 750 °С кварцевую трубку с керамическим гранулированным наполнителем для разложения соединений ртути. Затем они попадают в пельтье-холодильный отсек, где происходит конденсация влаги. Осушенный дым переносится в отсек с электростатическим фильтром для очистки от частиц копоти. Вышедшие из него газы проходят через нагретый до 400 °С отсек для разложения озона, и попадают в амальгаматор с позолоченным керамическим наполнителем. Этот цикл концентрирования ртути занимает 5 минут с последующим автоматическим опорожнением холодильника. Повторная атомизация такой же навески пробы позволяет накопить ртуть из 20 мл жидкости, что уже достаточно для контроля ПДК в воде с помощью любого атомно-абсорбционного анализатора ртути. Представлены варианты использования ЭТАР-1 как приставки к спектрометрам различного типа, в том числе с пламенным атомизатором и с графитовой печью.

Автоматизированный элементный анализ проб в виде суспензий с возможностью разделения и концентрирования

Захаров Ю.А.¹, Ирисов Д.С.¹, Новиков И.Д.¹, Хайбуллин Р.Р.²

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*

²*ООО Атомизация, г. Казань*

zaha1964@yandex.ru, rustem21@yandex.ru

Анализ твердых проб в виде суспензий на атомно-абсорбционных спектрометрах с графитовой печью затруднен оседанием частиц в виалах автодозатора для растворов. Известные ультразвуковые, магнитные и механические мешалки не практичны. Приборы с дозаторами твердых проб медлительны и стоят дороже из-за встроенных микровесов. К тому же результаты страдают от недостаточной представительности проб, дефицита адекватных стандартных образцов и сильных матричных помех. Поэтому задача быстрого и точного рутинного количественного анализа суспензий, например, пищевых продуктов является актуальной.

В докладе сообщается о новом, запатентованном способе модернизации серийных жидкостных автодозаторов для работы с суспензиями [1]. На штангу штатного автодозатора устанавливается дополнительная штанга с электрическим вибратором и засасывающей трубкой увеличенного до 2 мм диаметра из жесткого пластика. При погружении трубки в виалу она вибрирует, перемешивая содержимое до однородной взвеси, и засасывает аликвоту. После введения трубки в печь снова включается вибрация, благодаря которой аликвота даже вязких проб полностью выгружается в печь. Даже прилипающая снаружи трубки часть пробы остается в печи из-за обтирания о стенки дозирочного отверстия.

Для устранения матричных помех в виде чрезмерного неселективного поглощения спектрометр оснащается приставкой Атзонд для двухстадийной зондовой атомизации проб. Приставка так же позволяет многократно сконцентрировать аналит на вольфрамовом зонде перед финальным циклом измерения атомной абсорбции, чтобы повысить чувствительность и точность анализа, а в случае зашкаливающих сигналов, напротив, понизить чувствительность.

Описанные технические нововведения реализованы на популярных отечественных атомно-абсорбционных спектрометрах фирмы Люмэкс МГА-1000 и МГА-915МД. Разработана методика полностью автоматического анализа пищевых продуктов на ПДК токсичных элементов. Суспензии готовятся на основе деионизованной воды с добавкой бытовых ПАВ, что исключает осаждение на стенках виалы и трубки автодозатора жира и масел. Обсуждается перспектива внедрения этой концепции анализа в лабораториях аналитического контроля пищевых продуктов для снижения стоимости и длительности анализа и повышения его точности.

Библиографические ссылки

1. Пат. 2840169 РФ, Способ автоматического дозирования проб жидкостей и суспензий и устройство для его реализации / Ю.А. Захаров, Д.С. Ирисов, И.Д. Новиков, Р.Р. Хайбуллин. - № 2024125965; заявл. 04.09.24; опубл. от 19.05.25, Бюл. № 14.

Применение подходов QSPR для прогнозирования экстракционной способности хлорированного дикарболлида кобальта в полярных растворителях

Казанина Д.А.¹, Бабаин В.А.¹, Кирсанов Д.О.²

¹АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург,

Kazanina@khlopin.ru, vbabain@khlopin.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

d.kirsanov@gmail.com

Жидкостная экстракция является наиболее перспективным методом решения задач по переработке облученного ядерного топлива. Большинство предложенных экстракционных систем представляют собой лиганд (экстрагент), растворенный в органическом растворителе [1]. Растворитель обеспечивает необходимую плотность и вязкость экстракционной системы, а также оказывает существенное влияние на экстракционную способность экстрагента, которая является одним из основных критериев для принятия решения о дальнейшем изучении и применении нового растворителя. Экспериментальное определение экстракционной способности требует проведения большого объема работ и значительных расходов. При этом нет никакой гарантии, что в результате новый растворитель будет соответствовать желаемым характеристикам для дальнейшего практического применения.

Недавние исследования продемонстрировали эффективность подхода, который заключается в поиске количественных соотношений между структурой и свойствами (QSPR), при прогнозировании свойств глубоких эвтектических растворителей [2]. В рамках этого подхода молекулярные дескрипторы, представляющие структурные свойства соединений, соотносятся с интересующими свойствами посредством математического моделирования. В настоящем исследовании мы предлагаем использовать подход QSPR для прогнозирования влияния растворителя на экстракционные способности экстрагента. Используя информацию об экстракционной способности хлорированного дикарболлида кобальта в ряду полярных органических растворителях в качестве примера, мы построили регрессионные модели, связывающие молекулярные дескрипторы растворителей и/или их физико-химические свойства с коэффициентами распределения цезия и стронция в соответствующих экстракционных системах. Влияние различных дескрипторов растворителей и/или их физико-химических свойств на экстракцию цезия и стронция хлорированным дикарболлидом кобальта было проанализировано на основе полученных в ходе моделирования коэффициентов регрессии. Предлагаемый подход способен существенно ускорить поиск и разработку растворителей с требуемыми свойствами для экстракции.

Библиографические ссылки

1. Babain V. et al. Fluorinated Diluents-A Review // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2023. – Т. 41. – №. 3. – С. 253-291.
2. Vladimirova N. et al. Predicting the properties of deep eutectic solvents based on choline chloride and carboxylic acids and their mixtures with water using QSPR approach // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Т. 692. – С. 133961.

Применение хромато-десорбционного способа получения стандартных газовых сред при определении ацетона в выдыхаемом воздухе

Колесниченко Д.Л., Платонов И.А., Колесниченко И.Н.

*Самарский национальный исследовательский университет, г. Самара
irniks@mail.ru*

Ассортимент аттестованных государственных стандартных образцов достаточно широк и коммерчески доступен, однако их недостатком кроме высокой стоимости является также громоздкость коммерческих ГСО и установок для их получения, что ограничивает их применение во внелабораторных условиях. Стандартная методология проведения анализа выдыхаемого воздуха (ВВ) предполагает использование волюметрического метода приготовления калибровочных смесей, что достаточно трудоемко, не отвечает необходимой точности и сопряжено с большим количеством источников случайных погрешностей.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения газовых сред с низким содержанием ацетона (1–5 ppm) хромато-десорбционным способом.

Для количественного анализа использовали портативный микрофлюидный хроматограф «ПИА». Установлено, что хромато-десорбционный способ позволяет получать газовые смеси ацетона в диапазоне 1–5 ppm в одном цикле анализа, суммарная неопределенность не превышает 10%. Что соизмеримо с ранее полученными результатами для хроматомембранного метода [1] – 6,7%, и парофазного источника [2] – 7%. При этом хромато-десорбционный и хроматомембранный методы отличаются простотой аппаратного оформления и могут быть использованы во внелабораторных условиях. При выборе метода необходимо также учитывать, что данные по значениям константы распределения ацетона в системе вода-пар в различных источниках отличаются на 30-50% при одинаковых температурных условиях [3–5], а в натуральных условиях при отклонении от заданных параметров это значение будет непрогнозируемо отличаться, что будет значительно увеличивать суммарную неопределенность аттестованного значения концентрации аналита, и, следовательно, влиять на достоверность анализа.

Библиографические ссылки

1. A.R. Gorbacheva, O.V. Rodinkov, Hromatomembrannoe generirovanie standartnyh gazovyh smesey letuchih organicheskikh soedinenij na urovne ppm // *Analitika i kontrol'*. 2018, 22(3), p. 267-272.
2. A.O. Malysheva, M.N. Baldin, V.M. Gruznov, L.V. Blinova, Vnelaboratornyj ekspressnyj gazohromatograficheskij metod analiza vydyhaemogo chelovekom vozduha s avtomatizirovannoj graduirovkoj // *Analitika i kontrol'*, 2018, 22(2), p. 177-185.
3. A.O. Malysheva, M.H. Baldin, B.M. Gruznov, Opredelenie koefitsientov raspredeleniya letuchih organicheskikh veshchestv v sisteme zhidkost'-vozduh dlya sozdaniya graduirovochnyh gazoobraznyh obrazcov so sledovymi koncentraciyami veshchestv // *Zhurnal analiticheskoy himii*, 2017, 72(10), p. 867-871.
4. A.G. Vitenberg, L.A. Konopel'ko, Parofaznyj gazohromatograficheskij analiz: metrologicheskie prilozheniya // *Zhurnal analiticheskoy himii*, 2011, 66(5), p. 452-472.
5. A.G. Vitenberg, Staticheskij parofaznyj gazohromatograficheskij analiz. Fiziko-himicheskie osnovy i oblasti primeneniya // *Ros.him.zhurnal*, 2003, 57(1), p. 7-22.

Проблемы и особенности визуализации полисахаридов в планарной хроматографии

*Малахова И.И., Кириллов А.С., Горшков Н.И., Еремин А.В., Красиков В.Д.
Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, г. Санкт-Петербург
iimalahova@mail.ru*

В настоящее время полисахариды (полиозы, глюканы) и углеводсодержащие биополимеры интересуют исследователей в связи с их биологической активностью и функциями, которые они выполняют в живых системах. При этом выделение, очистка, изучение структуры и свойств высокомолекулярных углеводов, имеющих лабильные продолжительные монотонные структуры с большим числом слабо поляризованных протонодонорных групп связаны с трудностями, не встречающимися при изучении других биополимеров. Использование планарной (тонкослойной) хроматографии (ТСХ) для качественного и количественного определения индивидуальных соединений и компонентов смесей полисахаридов является устоявшимся способом анализа в современной аналитической химии, фармацевтике, индустрии питания. Несмотря на весь накопленный эмпирический опыт и существующие методики по ТСХ-анализу углеводов, поиск простых и эффективных подходов для разделения и проявления индивидуальных полисахаридов весьма актуален, поскольку, в удачном сценарии, возможно существенно уменьшить как время, так и общую сложность процесса анализа.

Существенным фактором в методологии проведения ТСХ-анализа полимеров являются способы проявления хроматографических зон. Известно, что в подавляющем большинстве работ обнаружение пятен соединений, не имеющих флюоресценции и собственных полос поглощения в видимой или УФ-области спектра, проводится с помощью химической модификации с целью обнаружения (визуализации) спектрально активных соединений или с помощью хромофорных методов (постхроматографическая дериватизация). Одним из стандартных и наиболее широко распространенных подходов для проявления компонентов на ТСХ пластинах является избирательная сорбция паров молекулярного йода - «экспонирование полимеров в йодной камере».

В работе описаны особенности проведения планарной (тонкослойной) хроматографии ряда линейных неионогенных полисахаридов (амилоза, пуллулан): их визуализация йодной реакцией и рассмотрены влияющие на нее факторы. Показано, что причиной образования окраски пуллулана является возможность образования как псевдоклатратных комплексов «молекулярный йод – йодид – пуллулан» и в коротких спиралевидных сегментах полисахарида, так и за счет абсорбции йода в изгибах полимерной цепи. Установлено, что смещение спектрального абсорбционного максимума амилозы ($\lambda_{\text{max}} \sim 600$ нм, синяя окраска) в коротковолновую область ($\lambda_{\text{max}} = 560$ нм, красно-коричневая окраска) связана со специфическим взаимодействием крахмала с кремнеземом и образованием комплекса «молекулярный йод – йодид-анионы – амилоза – силикагель». Показано, что интенсивность окраски йодом высокомолекулярных полисахаридов не зависит от степени их полимеризации и, что визуализация в тонкослойной хроматографии полисахаридов реакцией с иодом возможна только на нейтральных формах SiO_2 -сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 1023031700036-2-1.4.4).

Сравнение различных программ первичной обработки данных для нецелевого профилирования биологических объектов методом ВЭЖХ-МСВР

Малицкая Т.Ю.¹, Азарян А.А.¹, Гашимова Э.М.¹, Темердашев А.З.¹, Порханов В.А.², Поляков И.С.², Перунов Д.В.², Подживотов А.С.¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С.В. Очаповского, г. Краснодар
malitskaya.tanya@yandex.ru

Нецелевая метаболомика – это мощный инструмент, позволяющий выявлять максимально широкий спектр метаболитов в биологических объектах без предварительного знания их химической структуры или информации о биологической активности. Нецелевое профилирование чаще всего используют для изучения метаболических путей, механизмов действия лекарственных препаратов или токсинов, а также для выявления биомаркеров различных заболеваний. Поскольку для нецелевого профилирования применяют высокопроизводительные методы (такие как, ГХ-МС и ВЭЖХ-МС), генерирующие тысячи сигналов за один эксперимент, обработка данных вручную практически не представляется возможной. Для сокращения времени и автоматизации данного процесса разработаны различные программные обеспечения (ПО) и веб-сервисы. Современные ПО обладают широким функционалом от первичной обработки данных, включающей, такие стадии, как обнаружение сигналов, выравнивание по времени удерживания, нормализацию данных, до аннотации и идентификации, с использованием баз данных, а также статистического анализа. Без специализированного ПО анализ данных в нецелевой метаболомике был бы крайне медленным, неточным и практически невыполнимым. Благодаря современным программным пакетам исследователи могут сосредоточиться на интерпретации полученных результатов, минимизируя затраты на технические аспекты анализа.

В работе оценивались возможности пяти программных пакетов для обработки данных, полученных после ВЭЖХ-МСВР анализа мочи, а именно mzmine, XCMSOnline, MS-DIAL, iMet-Q и Peakonly. Для mzmine, XCMSOnline и MS-DIAL были рассмотрены два подхода подбора оптимальных параметров обнаружения сигналов: исходя из рекомендаций разработчиков и с помощью программы Paramounter, предназначенной для автоматической оптимизации параметров. По итогам исследования, было выявлено, что Paramounter рекомендует низкие пороговые значения шума, тем самым увеличивая количество ложных пиков, что значительно расширяет массив данных и удлиняет время на дальнейшую обработку. Поэтому для первичной обработки данных целесообразно использование параметров, основанных на рекомендациях разработчиков. Также стоит отметить, что iMet-Q и MS-DIAL обладали наиболее удобным пользовательским интерфейсом, в сравнении с другими рассмотренными ПО, что значительно упрощало понимание и подбор параметров. В конечном счете, для iMet-Q необходимо было варьировать только три параметра (ширина окна по m/z , толерантность m/z и S/N).

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 25-13-20015 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Синергетический эффект использования концентрирования микропримесей и нетрадиционных способов введения концентратов в плазменные источники

Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

medvedev@niic.nsc.ru

Растущие требования к чистоте функциональных материалов обуславливают необходимость снижения пределов обнаружения аналитов при многоэлементном количественном химическом анализе их прекурсоров. В значительной степени снизить пределы обнаружения аналитов позволяет предварительное концентрирование примесей. При этом, как правило, стандартные способы ввода проб в источники возбуждения и ионизации при масс-спектральном и атомно-эмиссионном анализе требуют существенного разбавления концентратов аналитов, что ограничивает возможности методов количественного химического анализа.

Достижение синергетического, то есть усиливающего эффекта возможно за счет сочетания предварительного концентрирования примесей и использования высокоэффективных систем ввода проб в источники возбуждения и ионизации, таких как электротермическое испарение, лазерная абляция и т.д. В докладе будут представлены результаты использования различных способов предварительного концентрирования примесей (вакуумная отгонка основы пробы, реакционная отгонка основы пробы, сорбционное концентрирование и др.) в сочетании с альтернативными системами ввода проб в источники возбуждения и ионизации (электротермическое испарение, лазерная абляция и т.д.) при масс-спектральном и атомно-эмиссионном анализе высокочистых германия, кадмия, теллура, цинка и других объектов. Показано, что совместное использование указанных приемов обеспечивает достижение наибольших коэффициентов концентрирования и снижает вклад контрольного опыта. В результате достигаются пределы обнаружения аналитов на уровне $n \cdot 10^{-11}$ – $n \cdot 10^{-8}$ % мас, что дает возможность контроля состава материалов чистотой 6N-8N.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 125021302133-1.

Мультиатрибутивный подход к разработке пептидных карт с поддержкой масс-спектрометрии

Месонжник Н.В., Анисимов С.С., Афонин М.Б.

Научно-технологический университет «Сириус», ресурсный центр аналитических методов, федеральная территория Сириус
mesonzhnik.nv@talantiuspeh.ru

За последние годы в России достигнут существенный прогресс в разработке, регистрации и производстве биологических лекарственных препаратов (БЛП). Ведущие отечественные фармацевтические компании успешно реализуют программы по созданию БЛП, большинство из которых являются представителями моноклонольных антител или сделаны на их основе. В условиях высокой конкуренции требуются точные и воспроизводимые методы выпускающего контроля качества.

Подлинность активного компонента, являющегося ключевым показателем качества фармацевтической субстанции, для БЛП обычно подтверждается методом пептидного картирования с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Традиционный подход включает получение пептидных карт (ПК) – хроматограмм смесей пептидов, полученных после ферментативного расщепления. Метод предполагает сопоставление компонентов хроматограммы с контрольной ПК, полученной для стандартного образца и их аннотацию, то есть их соотнесение с прогнозируемыми *in silico* пептидами. Для обеспечения надежности аннотации ПК этот процесс осуществляется с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР). После валидации ПК может применяться для контроля подлинности БЛП.

При разработке ПК исследователи сталкиваются с рядом ограничений. В результате протеолиза белка могут образовываться пептиды с пропущенными участками расщепления, неспецифическими разрывами или продукты аутолиза. Кроме того, в процессе пробоподготовки и анализа возможно возникновение артефактных модификаций, неотличимых от посттрансляционных модификаций (ПТМ), возникающих естественным путем. Эти артефакты могут иметь сходные хроматографические характеристики с целевыми пептидами часто остаются незамеченными или ошибочно интерпретируются.

В данной работе предлагается мультиатрибутивный подход, основанный на интеграции метода ВЭЖХ-МСВР на этапах разработки ПК с целью мониторинга совокупности показателей, определяющих их качество. Внедрение такого подхода в современную стратегию аналитической поддержки фармацевтической разработки позволяет существенно сократить расходы и ускорить процесс.

Разработка спектрометра ионной подвижности как детектора для газовой хроматографии

Михновец П.В.^{1,2}

¹ООО «Хромион», г. Санкт-Петербург

²ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург

ionmob@yandex.ru

Доклад посвящен разработке инновационного лабораторного прибора – спектрометра ионной подвижности (СИП) с нерадиоактивным источником ионизации на барьерном разряде, предназначенного для интеграции с серийными газовыми хроматографами. Уникальность прибора заключается в реализации двумерного разделения летучих органических соединений (ЛОС) по двум независимым параметрам: времени удерживания (ГХ) и времени дрейфа (СИП), что обеспечивает повышенную информативность анализа или сокращение времени анализа при сохранении качества данных по сравнению с традиционной одномерной газовой хроматографией.

На сегодняшний момент завершен первый этап НИОКР, в ходе которого Проведена сборка и отладка узлов макета, разработано внутреннее программное обеспечение, обеспечивающее управление устройством, мониторинг параметров и обработку данных. Экспериментально подтверждены расчетные значения технических характеристик узлов.

Полученные результаты подтверждают перспективность разработанного подхода для создания высокочувствительного и быстрого лабораторного прибора, востребованного в аналитической химии. Прибор обладает значительным потенциалом для применения в пищевой промышленности (контроль качества и безопасности), медицине (диагностика по биомаркерам) и экологии (мониторинг загрязнений), особенно в условиях ограниченного доступа к зарубежным аналогам, что подчеркивает его актуальность и рыночную значимость.

Работа поддержана Фондом содействия инноваций, по программе Старт-Взлёт (договор №5265ГС1/101641 от 13.11.2024).

Компьютерная система предсказания радиопротекторных свойств

Осипов А.Л.

Новосибирский государственный университет экономики

и управления, г. Новосибирск

alosip@mail.ru

Статья посвящена исследованию статистических методов принятия решений с помощью информационно-коммуникационных технологий, позволяющих оценивать радиопротекторную активность химических веществ. В качестве факторов использовались подструктурные фрагменты молекул, а также информационные и электронные факторы, автоматически порождаемые из структурных формул. Вычислительные эксперименты продемонстрировали высокую эффективность прогнозирования за счет использования статистических методов принятия решений и компьютерных технологий [1].

Для предсказания радиопротекторной активности использовался статистический метод принятия решений (байесовский алгоритм в предположении независимости всех признаков).

Объемы обучающих выборок по радиопротекторным свойствам химических веществ составляли по 1500 органических соединений в каждом из двух классов («радиопротекторы» – «нерадиопротекторы»), а объем экзаменационной выборки составил 500 химических веществ. Точность предсказания по выбранным классам колебалась от 92% до 96% [8]. В работе [2] представлены химические соединения, обладающие радиозащитной активностью (32 вещества) и не обладающие радиозащитной активностью (28 веществ). Из них была сформирована экзаменационная выборка. Точность предсказания для данной экзаменационной выборки оказалась равной 100%. Все 32 соединения, обладающие радиозащитной активностью, полностью были отделены от соединений, не обладающих защитным действием.

Аналогичные эксперименты были проведены для вышеприведенных обучающих выборок по информационным и электронным факторам. Процент ошибок при распознавании радиопротекторных свойств составил 94%. Для этого случая была разработана компьютерная система на языке программирования Java в среде Eclipse.

Разработан комплекс программных средств для распознавания биологической активности и физико-химических свойств [3], позволяющий планировать эксперименты по синтезу соединений с заданными биологическими свойствами.

Библиографические ссылки

1. Осипов А.Л. Информационные технологии в задачах классификации токсических веществ / А.Л. Осипов, В.П. Трушина, Р.Е. Баглай // *International Journal of Advanced Studies*. 2017. Т. 7. № 4-2. С.79-84.

2. Мухоморов В.К. Моделирование биологической активности химических соединений. Соотношения структура – активность. Монография, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 167 с.

3. Осипов А.Л. Об использовании моделей статистического распознавания в системе виртуального скрининга химических веществ / А.Л. Осипов, Л.К. Бобров // НТИ. Серия 2. Информационные процессы и системы. № 7. 2012. С.1-6.

Хеометрические подходы для решения задач резервуарной геохимии

*Панчук В.В.^{1,2}, Кирсанов Д.О.¹, Савельев М.Ю.¹, Яковлев Д.В.¹,
Сусанов Я.М.¹, Арбенин А.Ю.¹*

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Передовая инженерная школа,
г. Санкт-Петербург

² Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург
vitrpan@mail.ru

Основной задачей резервуарной геохимии является выявление и обоснование различий в составе и свойствах пластовых флюидов между залежами разных нефтеносных пластов, разными залежами внутри одного пласта, а также описанию вариаций внутри отдельных нефтяных залежей в границах месторождения. Важность решения этой задачи обусловлена необходимостью раздельного учета добычи нефти при совместной эксплуатации нескольких нефтеносных пластов; контроля выработки запасов месторождений углеводородов; оценки динамики изменения свойств флюидов в процессе выработки запасов и в процессе воздействия на пласт посредством методов увеличения нефтеотдачи.

В настоящей работе рассматриваются хеометрические методы обработки данных для определения содержания отдельных пластов в анализируемом образце нефти. Для решения этой задачи на первом этапе определяется принципиальная возможность деления нефтей из различных пластов. Для этого данные газохроматографического анализа (высоты пиков, их площади или соотношения высот) нефтей, принадлежащих отдельным пластам, обрабатываются методом главных компонент (МГК) и с помощью критерия Хотеллинга оценивается делимость пластов между собой. Далее, на основе лабораторных смесей нефтей, принадлежащих отдельным пластам, строится регрессионная модель методом проекций на латентные структуры (ПЛС). На заключительном этапе полученная регрессионная модель используется для определения доли нефти отдельных пластов в анализируемом образце. Для реализации предлагаемого подхода было разработано программное обеспечение «Геобазис», включающее в себя инструменты разметки хроматограмм и построения вышеперечисленных хеометрических моделей.

В докладе будут продемонстрированы возможности предлагаемого подхода на примере анализа образцов нефтей, совместно добываемых из разных пластов.

Разработка инструментального способа определения группового углеводородного состава тяжелого нефтяного сырья по SARA-схеме

Панюкова Д.И., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.

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

daria.paniukova@gmail.com

Групповой углеводородный (УВ) состав – одна из основных химических характеристик нефтяного сырья, имеющая практическую значимость как для научных исследовательских целей, так и для масштабов заводских испытательных лабораторий нефтеперерабатывающих и добывающих предприятий. Для определения группового УВ состава тяжелого нефтяного сырья (ТНС, $t_{\text{кип}} \geq 250\text{--}300^\circ\text{C}$) используют SARA-схему, которая позволяет определить в составе образца ТНС содержания четырех аналитических групп соединений: насыщенные УВ (Saturates), ароматические УВ (Aromatics), смолы (Resins), асфальтены (Asphaltenes).

Традиционно групповой УВ состав ТНС определяют с помощью хроматографических методов, основными из которых являются: жидкостная адсорбционная хроматография (ЖАХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПИД). Особенности проведения анализа нефтяных образцов, характерные для стандартных методик перечисленных методов, оказывают непосредственное влияние на состав определяемых групп соединений. В связи с этим возникает проблема несопоставимости получаемых результатов.

Для проведения сравнительной оценки результатов, полученных разными хроматографическими методами, исследователи модифицируют стандартные методики. Среди перечисленных выше методов только инструментальный метод ТСХ-ПИД не предусматривает предварительную деасфальтизацию (т.е. выделение асфальтенов) анализируемого нефтяного образца. При этом, среди тех же методов только препаративный метод ЖАХ обеспечивает разделение УВ групп по классической SARA-схеме. Сочетание неоспоримых достоинств обоих методов (ТСХ-ПИД и ЖАХ) в едином способе позволит решить проблему несопоставимости результатов.

Таким образом, разработка инструментального способа определения группового УВ состава ТНС по SARA-схеме приобретает особую актуальность.

В настоящей работе проведен цикл экспериментальных исследований, направленных на разработку нового инструментального способа в рамках метода ТСХ-ПИД. В основу разработки положены результаты определения группового УВ состава тяжелых нефтяных образцов различной природы ($\rho_{20} = 0,89\text{--}1,00 \text{ г/см}^3$, $\eta_{20-70} = 30,5\text{--}2100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), полученные с помощью методов ЖАХ и ТСХ-ПИД в соответствии со стандартными (ASTM D4124, IP 469) и исследовательской (АО ВНИИ НП) методиками.

Работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования ГЕОХИ РАН.

Валидация методики определения аминов в дезинфицирующих средствах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Салимова А.Д., Васильева А.А.

Институт дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана»

Роспотребнадзора, г. Москва

Salimova.AD@fncg.ru

Соединения, содержащие аминогруппу, широко распространены в природе и часто используются в различных отраслях промышленности [1,2]. Наиболее значимыми примерами аминов являются аминокислоты, триэтиламины, анилин, первичные, вторичные, третичные, а также четвертичные амины. В дезинфицирующих средствах в качестве действующего вещества чаще всего используют N,N-бис(3-аминопропил)додециламин (триамин, ТА) – поверхностно-активное вещество с ярко выраженными биоцидными свойствами. Это вещество обладает широким спектром антимикробной активности (эффективен в отношении бактерий, микобактерий, грибов, вирусов). Однако присутствие аминов в составе дезинфицирующего средства требует строгого контроля, поскольку некоторые амины (например, биогенные) могут оказывать токсическое, аллергенное и даже канцерогенное действие при превышении допустимых концентраций. Существующие методы прямого определения аминов не подходят для смесевой химической продукции, из-за мешающего влияния вспомогательных компонентов.

В данной работе разработан метод, который в перспективе может быть применен для анализа разных классов аминов, в том числе N,N-бис(3-аминопропил)додециламина, а также биогенных аминов. В качестве анализируемых аминов были выбраны бутиламин, циклогексиламин, кадаверин, а также N,N-бис(3-аминопропил)додециламин. Их определение проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с предварительной дериватизацией. В качестве дериватизационного агента был выбран тозилхлорид. Структуры всех производных аминов были подтверждены с помощью спектроскопии ядерно-магнитного резонанса.

Для определения сигналов производных аминов был выбран метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Наилучшее разделение компонентов было достигнуто при использовании аналитической колонки Acclaim 4,6×150 мм C8, 5 мкм в режиме градиентного элюирования и скорости потока 1 мл/мин. В качестве элюентов использовали ацетонитрил и деионизованную воду.

Библиографические ссылки

1. Kataoka H. Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis // Journal of Chromatography A. – 1996. – V. 733, № 1-2. – P. 19-34.
2. Llop A., Pocurull E., Borrull F. Automated determination of aliphatic primary amines in wastewater by simultaneous derivatization and headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry // Journal of Chromatography A. – 2010. – V. 1217, № 4. – P. 575-581.

Расчет и предсказывание хроматографических параметров удерживания и разделения аналитов с использованием методов машинного обучения

Ставрианиди А.Н.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
stavrianidi.andrey@gmail.com

Не смотря на успехи в объяснении механизмов разделения, лежащих в основе хроматографии, ни один из существующих в литературе подходов не позволяет с достаточной точностью предсказывать параметры удерживания и разделения даже в условиях обращенно-фазовой хроматографии, а тем более в гидрофильной хроматографии и при использовании сорбентов смешанного (mixed-mode) типа, или требует проведения специальных калибровочных экспериментов, что не всегда возможно на практике и в выбранных условиях анализа.

Моделирование параметров удерживания ($\log k$, времени удерживания (RT) и других) с использованием методов машинного обучения может дать дополнительную информацию, необходимую для корректной аннотации пиков (т.е. предварительной идентификации компонентов). В рамках подхода количественного соотношения структуры и удерживания (QSRR) может быть использовано множество веб-приложений и программ для расчета физико-химических и других свойств (дескрипторов). В наших исследованиях были использованы девять инструментов расчета дескрипторов в сочетании с различными процедурами отбора признаков и методами машинного обучения (случайный лес, метод опорных векторов, многомерная линейная регрессия и др.), чтобы корректно прогнозировать разделение фармацевтических субстанций в различных условиях хроматографирования. Сочетание генетических алгоритмов с SVM и XGBoost позволяет получить удовлетворительные прогностические характеристики в большинстве построенных моделей. Модель ChemoPy/RF позволила с приемлемой точностью предсказывать порядок выхода для близких структурных аналогов.

Для прогнозирования удерживания липидов применяют более сложный подход с прогнозированием нескольких параметров, отвечающих за удерживание серий соединений с разной головной группой и параметрами цепей заместителей.

При наличии достаточно больших наборов данных для предсказания времени удерживания также используют нейронные сети (NN). Построенная нами 1D CNN модель оказалась достаточно эффективной и проявила способность к обобщению, что было показано с помощью подхода трансферного обучения. Полученные результаты могут лечь в основу для моделирования удерживания небольших молекул, в т.ч. лекарственных средств и продуктов метаболизма в различных условиях ВЭЖХ.

Широкое применение методов машинного обучения и их активное внедрение в практику хроматографического анализа позволит облегчить процесс идентификации веществ и их разделения в сложных смесях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266-П), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Возможности метода РФА-СИ в анализе микроколичеств образцов разной природы

Трунова В.А.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск
valna-t@mail.ru

Использование синхротронного излучения как источника первичного возбуждения в методе рентгенофлуоресцентного анализа (РФА-СИ) дает следующие преимущества:

- возможность подбирать энергию возбуждающих квантов для конкретных задач в определении следовых элементов;
- значительно снижается время экспозиции образца за счет высокой интенсивности синхротронного излучения по сравнению с рентгеновской трубкой;
- проведение прямого анализа, без риска внесения или потери химических элементов при пробоподготовке;
- сканирование образца по площади.

На единственной специализированной в России станции РФА-СИ №3 ускорительного комплекса ВЭППЗ (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск) за последние 40 лет был выполнен ряд работ по анализу образцов различной природы: геологической, археологической, биопсийный и аутопсийный материал различных живых организмов [1]. В области медицины проведены исследования как здоровых тканей, так и тканей с разными патологиями. Основные результаты работы с патологиями сердечно-сосудистой системы опубликованы [2]. В настоящий момент совместно с специалистами из Новосибирского государственного медицинского университета проводится исследование элементного анализа красного костного мозга пациентов с онкогематологическими заболеваниями [3].

Библиографические ссылки

1. Трунова В.А. Рентгенофлуоресцентный анализ с возбуждением синхротронным излучением – методология для исследования специфических объектов: Диссертация доктора химических наук. 02.00.02./ В.А. Трунова. Новосибирск., 2017. – 215 с.
2. Окунева и др. Химические элементы в сердечно-сосудистой системе кардиохирургических больных/ ФГУ «ННИИПК им. акад. Е.Н. Мешалкина» Минздравсоцразвития России. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 183 с. – ISBN 978-5-904682-22-4.
3. Войтко М.С. и др. Разработка метода пробоподготовки в аутопсийном материале красного костного мозга для исследования распределения микроэлементов методом рентгеновской флуоресценции с использованием синхротронного излучения у больных гемобластозами/ XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 2. — М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. – 421 с. – ISBN 978-5-00202-666-1.

Оценка подхода к поиску ошибок в хроматографических базах с использованием синтетических данных

Хрисанфов М.Д.^{1,2}, Матюшин Д.Д.¹, Самохин А.С.^{1,2}

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

khisanfovsmike@gmail.com

При скрининговых хроматомасс-спектрометрических исследованиях объектов окружающей среды широко используют базы хроматографических параметров удерживания. Для газовой хроматографии наиболее крупной является NIST RI, для высокоэффективной жидкостной хроматографии - METLIN SMRT. Указанные базы данных могут содержать ошибочные значения, что может приводить к искажению результатов качественного анализа. Ранее нами был предложен подход к обнаружению ошибочных записей в базах данных хроматографических параметров, основанный на сравнении результатов предсказания пяти независимых моделей машинного и глубокого обучения [1,2].

Для проверки работоспособности данного подхода и оценки статистических параметров был создан набор синтетических данных, используя структурные формулы из базы данных METLIN SMRT. Для каждой из молекул рассчитали значение отклика, представляющее собой линейную комбинацию из автокорреляционных дескрипторов. Для имитации экспериментальных погрешностей ко всем откликам добавили нормально распределенный шум. Чтобы смоделировать ошибки, к заданной доле записей (от 0.5 до 10%) добавили фиксированную ошибку или поменяли значения откликов для соответствующего числа пар молекул выбранных случайно.

В каждом из сгенерированных наборов данных проводили поиск ошибок по предложенному ранее алгоритму [1]: пять независимых моделей использовали для получения пяти предсказанных значений. Затем 5% наименее точно предсказанных каждой из моделей записей получали по «желтой карточке». Записи с пятью желтыми карточками считали ошибочными.

С помощью подготовленных синтетических наборов данных стало возможным подтвердить гипотезы, сформулированные в ранее опубликованных работах [1,2], являющиеся основой подхода. Также удалось оценить точность, полноту, F₁-метрику обнаружения ошибок при разных значениях добавленной погрешности и долях модифицированных записей.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4.

Библиографические ссылки

1. Khisanfov M.D., Matyushin D.D., Samokhin A.S. A general procedure for finding potentially erroneous entries in the database of retention indices // *Anal. Chim. Acta*. 2024. Vol. 1297. P. 342375.

2. Khisanfov M., Matyushin D., Samokhin A. Finding potentially erroneous entries in METLIN SMRT // *J. Chromatogr. A*. 2025. Vol. 1745. P. 465761.

Определение антрациклиновых антибиотиков на основе тушения люминесценции квантовых точек

Цюпка Д.В., Худина Е.А., Дрозд Д.Д., Горячева О.А., Горячева И.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

tsyupkadv@mail.ru

В связи с быстрым ростом области исследований рака разработка новых аналитических методов для чувствительного обнаружения противораковых препаратов имеет важное значение. Митоксантрон (МИТ), как один из антрациклиновых препаратов со сравнительно невысокой кардиотоксичностью, часто используется для лечения большинства злокачественных новообразований. Наиболее распространенным методом определения МИТ является высокоэффективная жидкостная хроматография с различными типами детекторов. Определение МИТ более простыми методами, например, спектрофотометрическими, затруднительно, т.к. оптические свойства молекулы МИТ сильно зависят от свойств среды и концентрации. Разработка простого и быстрого метода обнаружения МИТ может значительно упростить рутинные лабораторные исследования.

Люминесцентная спектроскопия считается перспективной стратегией, поскольку она проста, удобна в использовании и не требует сложной предварительной обработки. В своей работе мы реализовали подход к определению МИТ на основе тушения люминесценции квантовых точек (КТ). Детальное изучение процесса их взаимодействия позволит оптимизировать анализ. В качестве детекторных систем были изучены два типа полупроводниковых люминесцентных КТ: (i) ряд выбранных по размеру фракций некадмиевых КТ AgInS/ZnS и (ii) легированные КТ CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS, поверхностные лиганды которых подобраны таким образом, чтобы максимально связывать МИТ на поверхности КТ. Это позволило оценить влияние состава КТ и поверхностных лигандов на эффективность тушения люминесценции МИТ. Для обоих типов КТ исследована зависимость интенсивности и времени жизни люминесценции от концентрации МИТ, установлены оптимальные параметры для наибольшей чувствительности определения МИТ. Показано, что процесс тушения происходит преимущественно за счет образования электростатического комплекса КТ-МИТ. Достигнуты низкие пределы обнаружения МИТ (~3-10 нМ в зависимости от КТ), что сопоставимо с методом ВЭЖХ (2–20 нМ). Предложенный метод был применен для определения МИТ в реальных образцах с удовлетворительными результатами. Таким образом, применение люминесцентных КТ значительно ускоряет и упрощает определение антрациклинового антибиотика МИТ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-00380).

VIII МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Применение ИСП-АЭС с генерацией гидридов для определения вещественных форм мышьяка в водах

*Абакумов П.Г., Каунова А.А., Темердашев З.А., Вакина У.В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
pg.abakumov@gmail.com*

Наиболее распространенными формами нахождения мышьяка в водах являются арсениты As^{III} и арсенаты As^{V} . При этом токсичность арсенитов в водах в десятки раз выше арсенатов. Спектроскопическому определению форм мышьяка, как правило, предшествует стадия разделения и концентрирования, одной из которых является реакция образования гидридов мышьяка.

Величиной pH анализируемого раствора можно контролировать вступающие в реакцию гидридообразования формы мышьяка. Соединения As^{III} образует арсины при pH 6, а соединения мышьяка в любой валентности восстанавливаются до арсинов при снижении кислотности среды до pH 1 с высоким выходом. Помимо этого, окислительно-восстановительный-потенциал борогидрида натрия также сильно зависит от кислотности. Используя разницу в реакционной способности можно добиться селективного выделения гидрида As^{III} , что позволит определять его концентрацию в присутствии As^{V} . Для получения материального баланса анализируемой пробы необходимо предварительное восстановление As^{V} , что позволит определить валовое содержание мышьяка в форме As^{III} .

Для проведения измерений использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 Duo (Thermo Fisher Scientific, США). Установили оптимальные рабочие параметры спектрометра (скорости потоков аргона, мощность ВЧ-генератора, скорость подачи образца в плазму), а также состав гидрирующей смеси, оказывающий критическое влияние на выход реакции получения гидридов разных форм мышьяка.

Раздельное определение форм мышьяка в водах возможно в условиях гидридообразования, обеспечивающих минимальный выход реакции образования гидридов As^{V} и необходимый уровень чувствительности определения гидрида As^{III} . С этой целью исследовали гидридные системы на основе различных кислот. Установлено, что использование соляной, ортофосфорной, щавелевой и винной кислот обеспечивают лишь 10–20% выхода реакции по As^{V} , т.е. количественное селективное разделение форм мышьяка в этих условиях не достигается. Наилучшие результаты разделения при соответствующей чувствительности определения были достигнуты с лимонной кислотой, в результате чего снижается выход реакции генерации гидридов для As^{V} ниже уровня допустимой погрешности (3–5%), что делает её оптимальным выбором. Низкие концентрации лимонной кислоты не позволяют достичь необходимого выхода гидрида обеих форм мышьяка. При этом наиболее эффективно селективное выделение гидридов As^{III} достигается использованием лимонной кислоты в концентрации выше 0,5 М, однако наиболее устойчивая система наблюдается при использовании 2 М лимонной кислоты.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Процедура осаждения макрокомпонентов при определении селена и теллура методом ИСП-АЭС в легированных сталях

Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н.

Институт металлургии им. академика Н.А. Ватолина

Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

aa_belozerova@mail.ru

Прямое атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) определение примесных содержаний селена и теллура в легированных сталях затруднительно вследствие спектральных и неспектральных помех от присутствующих в составе анализируемых материалов макрокомпонентов [1]. Проведены исследования по разделению микро- селена, теллура и макрокомпонентов железа, вольфрама, молибдена, хрома, меди, никеля и кобальта. Установлено, что использование в качестве осадителей ацетата бария и фторида натрия позволяет эффективно отделить селен и теллур от железа, вольфрама, молибдена и хрома (содержание в анализируемом растворе менее 0.1 мас. % от исходного) и частично отделить от меди, никеля и кобальта (содержание в анализируемом растворе от 25 до 55 мас. % от исходного). Установлены оптимальные условия осаждения макрокомпонентов (железа, вольфрама, молибдена, хрома) и ингибирование процесса соосаждения селена и теллура на осадках макрокомпонентов для их последующего ИСП-АЭС определения. Для ингибирования процесса соосаждения селена и теллура на осадках макрокомпонентов предложено использовать фтороводородную кислоту. Разработанная процедура разделения микро-селена, теллура и макрокомпонентов апробирована на стандартных образцах легированных сталей.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Библиографические ссылки

Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М.Н. Изучение матричных помех при ИСП-АЭС определении селена и теллура в металлургических материалах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 5. С. 19-27. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-19-27.

Сочетание методов экстракции с жидкостно-адсорбционной хроматографией для оценки группового состава и типа АСПО

Вандышева Е.С.^{1,2}, Бабинцева М.В.¹, Занозина И.И.^{1,2}

¹*Средневолжский научно-исследовательский институт
по нефтепереработке, г. Новокуйбышевск*

²*Самарский государственный технический университет, г. Самара
zanozinaii@sni.rosneft.ru*

Нефтяная промышленность, занимающая значительную часть мировой экономики, переходит на добычу и переработку тяжелой сырой нефти. Эта тенденция наблюдается и в регионе Урало-Поволжья, где большая часть месторождений вступила в позднюю и завершающую стадию разработки, увеличилась доля трудноизвлекаемых запасов (ТРИЗ) нефти. Такая нефть характеризуется высоким содержанием парафинов и асфальтосмолистых веществ, эти сложные высокомолекулярные компоненты сырой нефти создают значительные проблемы в системе нефтедобычи из-за склонности к агрегированию с последующим образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Заметный рост исследований, в этой области отражает растущее признание проблем, связанных с образованием АСПО и настоятельную потребность в их решении. Внедрение аналитических методов в изучение природы АСПО позволит определить подходы к целенаправленному выбору эффективных растворителей для конкретного типа АСПО.

В данной работе исследован групповой состав и определен тип АСПО реальных промысловых отложений. Определение группового состава АСПО проведено с применением методики, разработанной специалистами АО «СвНИИ НП». Сущность метода состоит в выделении и разделении из АСПО асфальтенов, парафинов и смол, на основании различной растворимости и адсорбционной способности этих компонентов. Высокая эффективность разделения достигается за счет сочетания методов экстракционного разделения с жидкостно-адсорбционной хроматографией. Извлечение асфальтенов проведено с использованием н-гептана и последующей горячей экстракцией, с целью удаления соосажденных смол и парафинов. Разделение парафинов и смол проведено на адсорбционной колонке заполненной силикагелем. Для отделения парафинов применяли бинарный растворитель (нефрас и толуол), для выделения смол - спирто-толуольную смесь. Кроме того, проведено извлечение парафина из отложений без предварительного дробного анализа на компоненты, используя сернокислотную обработку пробы, с последующей нейтрализацией кислоты и выделением кристаллов парафина из охлажденного раствора. В работе, дана оценка эффективности извлечения парафинов из АСПО двумя методами.

В зависимости от количественного соотношения содержания органических составляющих АСПО подразделяют на три типа: асфальтеновый ($P/(A+C) < 1$); парафиновый ($P/(A+C) > 1$); смешанный $P/(A+C) \sim 1$. В формулах P , A и C – содержание (% масс.) парафинов, смол и асфальтенов, соответственно.

На основании выполненного эксперимента определен тип АСПО реальных объектов. В ходе комплексных исследований с учетом типа каждого отложения оценены технологические характеристики углеводородных растворителей для удаления АСПО, выданы рекомендации по проведению опытно-промышленных испытаний.

Проточное выделение и концентрирование микропластика из природных вод

Ермолин М.С.

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

ermolin@geokhi.ru

В настоящее время проблема загрязнения водных экосистем микропластиком является крайне актуальной. Оценка содержания микропластика в природных водах необходима при оценке степени загрязнения водных объектов и потенциальных рисков для потребителей воды. Вследствие низких содержаний микропластика в природных водах актуальной задачей является разработка проточных методов разделения частиц, позволяющих селективно выделять и концентрировать микропластик из природных вод. Настоящее исследование посвящено разработке метода проточного выделения и концентрирования микропластика из природных вод во вращающейся спиральной колонке (ВСК) с использованием двухфазных жидкостных систем вода-масло. Определены параметры удерживания в ВСК систем на основе ряда растительных и синтетических масел и оценена возможность применения данных систем для выделения микропластика из проб воды. Изучено влияние рабочих параметров ВСК на удерживание масляной фазы в колонке. На примере микрочастиц полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида и полиэтилентерефталата различного размера (40–63, 63–100 и 100–250 мкм) показана высокая эффективность выделения микропластика (около 100%) в ВСК. Установлено, что эффективность выделения не зависит от солености проб воды, поэтому предложенный метод может быть использован для выделения микропластика как из пресных, так и морских вод. Разработанный метод выделения и концентрирования микропластика может быть перспективен для очистки сточных вод от микропластика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23–13–00263).

Влияние фракционного состава на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Жаркова М.А.¹, Закирова К.Р.¹, Туров Ю.П.¹, Гузняева М.Ю.¹, Францина Е.В.^{1,2}

¹*Сургутский государственный университет, г. Сургут*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск*
zharkova_ma@edu.surgu.ru

Дизельное топливо (ДТ) играет ключевую роль в современном энергетическом балансе и является основой для работы множества отраслей, включая транспорт, сельское хозяйство и энергетику. Учитывая его важность, растущий спрос на данный вид топлива в сочетании с ужесточающимися экологическими стандартами и требованиями к качеству, делает актуальным обсуждение новых подходов к производству и использованию дизельного топлива.

Для производства ДТ, соответствующего современным стандартам, необходимо анализировать углеводородный (УВ) состав, который определяет его основные эксплуатационные характеристики.

Целью данной работы явилось определение и анализ УВ состава базовых фракций, используемых для получения товарных ДТ и прогнозирование их низкотемпературных свойств.

Объектами изучения стали образцы базовых фракций ДТ с различных НПЗ с различным составом.

С помощью метода газожидкостной хроматографии (ГЖХ) был исследован групповой углеводородный состав образцов. Хроматографический анализ базовых фракций показал широкую вариативность их состава, которая отражается в смещении максимума молекулярно-массового распределения (ММР) *n*-парафинов и различиях в ширине распределения *n*-парафинов. Так, у нескольких образцов ДТ максимумы ММР смещаются в область низкомолекулярных *n*-парафинов.

По распределению *n*-парафинов можно сделать вывод, что более низкие значения температур застывания и фильтруемости должны иметь образцы, в составе которых преобладают легкие углеводороды C_{13} – C_{15} по сравнению с образцами, в которых преобладают углеводороды C_{15} – C_{17} , имеющие более высокие температуры застывания и фильтруемости.

В качестве интегрального показателя, отражающего влияние *n*-парафинов с различной длиной углеродной цепи, был использован критерий КЦ/ДЦ, рассчитываемый как отношение суммарного содержания парафинов с числом атомов углерода до C_{14} (короткоцепочечные, КЦ) к суммарному содержанию парафинов с числом атомов углерода более C_{15} (длинноцепочечные, ДЦ).

Высокие значения критерия КЦ/ДЦ во фракциях ДТ6 (2.09) и ДТ8 (2.26) свидетельствуют о преобладании в них короткоцепочечных *n*-парафинов. Следствием этого является ожидаемо низкая температура застывания, температура помутнения и предельная температура фильтруемости, поскольку короткоцепочечные *n*-парафины характеризуются низкими значениями этих параметров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от 20.06.2023 № 10-П-1534).

Фракционное исследование сложных органических смесей методом окситермографии

Зайцева А.Е., Зуев Б.К., Немченко Т.Н.

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

mihneva.1999@yandex.ru

Одним из основных методов исследования сложных органических веществ (нефти) – температурное фракционное разделение ГОСТ 57036-2016. Метод позволяет оценить содержание отдельных компонентов входящих в состав нефти такие как бензин, керосин, дизельное топливо и мазут.

Цель работы – является разработка подхода определения фракций сложных органических смесей (на примере нефти) методом окситермографии.

Предлагаемый подход основан на линейном нагреве анализируемого образца в потоке воздуха. Нагрев осуществляется путем введения (перемещения) лодочки в высокотемпературный реактор со скоростью $\approx 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с встроенным катализатором в высокотемпературной зоне реактора. Состав отходящих газов после прохождения слоя катализатора фиксируется датчиками кислорода и углекислого газа получаем окситермограммы – зависимости расхода кислорода при окислении и образование диоксида углерода от температуры нагрева образца. Данный подход был применен для анализа нефти из различных месторождений, использовали небольшие объемы (1,5 мкл) анализируемых 8 образцов нефти.

На окситермограмме наблюдается сходства пиков, как с регистрации на датчике кислорода, так и с датчиком CO_2 . В основном максимальные пики (например Уренгойская, Таллиннская, Сургутская) попадают в интервал $130\text{--}160^\circ\text{C}$, кроме мазута. Для мазута основные пики определяются при 300°C , 355°C , 376°C , 440°C , 516°C . Предварительно можно сделать вывод, что мы исследовали образцы, содержащие в основном легко летучую фракцию.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Библиографические ссылки

1. Зуев Б.К., Роговая И.В., Ларкович Р.В. Определение труднолетучих смолистых веществ в составе бензинов различных марок методом термоокислительной спектроскопии – окситермографии. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 9. С. 792-798. DOI: 10.31857/S0044450220090236.

Анализ и идентификация ароматических соединений с применением спектрометрических методов анализа

*Закирова К.Р., Жаркова М.А., Францина Е.В., Туров Ю.П., Гузьяева М.Ю.
Сургутский государственный университет, г. Сургут
zakirova_kr@surgu.ru*

На сегодняшний день дизельное топливо используется во всем мире, практически во всех отраслях деятельности человека. Изучение качественного и количественного состава ароматических соединений в дизельном топливе является важным направлением, обусловленным их значительным влиянием на его воспламеняемость и токсичность продуктов сгорания.

При сгорании они образуют наиболее токсичные продукты – бензол, толуол, ксилолы, а также сажевые частицы, что приводит к увеличению выбросов вредных веществ в атмосферу и ухудшению качества воздуха. Учитывая растущие экологические требования и стандарты (например, Евро-5 и Евро-6), снижение содержания ароматических соединений в дизельном топливе становится приоритетной задачей при разработке экологически чистых видов топлива, что требует глубокого анализа их состава.

Целью работы являлся идентификация и анализ состава ароматических углеводородов базовых фракций дизельных топлив методами УФ-спектрометрии и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Объектами изучения были 4 образца базовых фракций (ДТ1, ДТ2, ДТ3, ДТ4), которые используют для приготовления товарных видов дизельного топлива на различных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

Методом УФ-спектрометрии сопоставлен групповой состав ароматических соединений в образцах. Спектры регистрировали в виде растворов в *n*-гексане. концентрацию каждого образца в гексане подбирали индивидуально – (от минимальной $\approx 0,06$ для ДТ1 до максимальной $\approx 0,30$ г/л для ДТ2) таким образом, чтобы максимальная регистрируемая оптическая плотность раствора в диапазоне от 200 до 450 нм не превышала двух единиц в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. По полученным спектрам рассчитывали удельные коэффициенты поглощения образцов, а затем - массовые концентрации моноциклических (C_6 , бензольных,) бициклических (C_{10} , нафталиновых) и трициклических (C_{14} , фенантроновых) соединений.

Спектры поглощения всех образцов содержат полосы поглощения в близких диапазонах длин волн, характерные для ароматических соединений, что можно рассматривать как близость их качественного состава. Как следует из полученных результатов, вариации концентраций разных классов ароматики в образцах также довольно значительны (от 0,01 до 3,2 % масс.).

Для более детального анализа по характеристическим массам ионов в масс-спектрах были идентифицированы, а также рассчитаны массовые концентрации, моноциклических, бициклических и трициклических соединений. Моноциклические ароматические соединения представлены в основном алкилбензолами, их содержание весьма значительно – около 1,8 % масс. Нафталин, фенантрен и их алкилпроизводные также содержатся в достаточно существенных количествах (в диапазоне от 0,05 % масс. до 3,3 % масс.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ от 20.06.2023 № 10-П-1534).

Подготовка наночастиц городской пыли к биологическим исследованиям

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

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

aiivaneev@geokhi.ru

Городские жители находятся в постоянном контакте с наночастицами пыли. Наночастицы, благодаря своим свойствам, легко проникают в организм человека и после попадания в дыхательную систему перемещаются в нижние отделы дыхательных путей, взаимодействуя с тканями, клетками и их компонентами (ядром, митохондриями и др.). Наночастицы могут наносить необратимые повреждения клеткам в результате окислительного стресса и/или физического воздействия. Вследствие этого наночастицы городской пыли требуют особого внимания и тщательного изучения.

В настоящее время остается существенный пробел в понимании негативных эффектов наночастиц городской пыли на организм человека в связи с отсутствием биологических исследований, объектом которых являются наночастицы городской пыли. Главным образом это связано со сложностью выделения, характеристики, анализа и последующей подготовки наночастиц городской пыли для биологических исследований.

В настоящей работе разработана методика для выделения и подготовки наночастиц к биологическим исследованиям *in vivo* и *in vitro*. Выделение наночастиц из исходных образцов городской пыли проводили при помощи метода проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонки, который позволил получать фракции наночастиц городской пыли в необходимом для их последующего исследования количестве. Масса выделенных наночастиц составила $0,42 \pm 0,15$ мг. Средний размер выделенных наночастиц составил 220 нм. Альбумин использовали для стабилизации выделенных наночастиц. Выделенная фракция, помимо наночастиц, содержала микроорганизмы, вследствие этого использовали процедуру стерилизации. Обработка ультрафиолетом в течение 5 минут обеспечивала гибель всех микроорганизмов. Для концентрирования выделенных наночастиц использовали ультрафильтрацию.

Таким образом, разработанная методика включает следующие этапы: выделение наночастиц из исходного образца пыли, стабилизацию выделенных наночастиц городской пыли, их последующие концентрирование и стерилизация. Применение разработанной методики является ключевым этапом в проведении биологических исследований негативного воздействия наночастиц городской пыли на здоровье человека.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-14-00084).

Проблемы концентрирования при количественном определении диоксинов в объектах окружающей среды

Козлов И.А.¹, Пашинин В.А.², Сухов Ф.И.², Чурюкина С.В.²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

²РУТ (МИИТ), г. Москва

cnn.67@mail.ru

Рассмотрены конгенеры диоксинового ряда: полихлорированные дибензопарадиоксины и дибензофураны, которые имеют сходную молекулярную структуру, но отличаются количеством и расположением атомов хлора, замещающих атомы водорода в ароматических циклах. Доказана необходимость мониторинга диоксинов на основных объектах окружающей среды. Проанализированы методы определения супертоксиантов - диоксинов: tandemной масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, лазерной спектроскопии (лазерной многофотонной ионизации), ферментативный анализ с предварительным выявлением ферментов, ингибируемых данными веществами, с последующим применением методов иммобилизации этих ферментов на носителе, а также ферментативные методы анализа по угнетению активности некоторых ферментов, в частности альфа-амилазы микробного происхождения по торможению скорости гидролиза крахмала. Уделено особое внимание пробоподготовке, а именно, вопросам разделения и концентрирования, поскольку аналитический сигнал зависит от концентрации определяемого вещества. Рассматривались такие аспекты, как сложность пробоподготовки при количественном анализе диоксинов и их соединений, длительность проведения пробоподготовки, сложность проведения процесса пробоподготовки (разделения и концентрирования), применение опасных реактивов при проведении пробоподготовки (в частности, концентрирования), финансовые затраты на проведение операций.

Выявлены критерии выбора метода количественного определения диоксинов: параметры и условия проведения пробоподготовки, в частности — разделения и концентрирования.

Концентрирование с применением тиосемикарбазон-силикагеля и ЭТААС определение Hg(II) и Sn(II) с использованием техники дозирования суспензий в высокоминерализованных природных и питьевых водах

Костюченко Е.С., Бурылин М.Ю., Кошкина Дж.Н., Кошкин В.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Kostuchenko_01@mail.ru

Разработана методика электротермического атомно-абсорбционного определения Hg(II) и Sn(II) в природных (пресных и соленых) водах после концентрирования модифицированным силикагелем и дозирования сорбента в графитовую печь электротермического атомизатора в виде суспензий.

Определены режимы программы электротермической атомизации элементов, которые позволяют устранить влияния матрицы силикагеля. Максимально допустимые концентрации суспензий силикагеля не должны превышать 10 мг/мл при определении обоих элементов. Обоснована возможность использования градуировочной зависимости, построенной по стандартным растворам определяемого элемента при определении Sn в сорбенте на основе модифицированного силикагеля. При определении Hg необходимо использовать градуировочную зависимость, построенную по суспензиям силикагеля, содержащего известное количество элемента. Диапазон линейных градуировочных зависимостей (нг/мл): 20–200 для Hg, 5–200 для Sn. Разработаны режимы одновременной сорбции элементов.

Показано, что совместное присутствие катионов (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) в 100 и 1000-кратных избытках, а также анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) в модельном растворе морской воды не оказывает конкурентного влияния на извлечение элементов.

Апробация предложенной схемы проведена определением Hg и Sn в пресной природной и морской водах; минеральной воде марки «Ессентуки» по методу «введено-найденно». Найденные содержания элементов достаточно хорошо совпали с введенными количествами. Относительная погрешность во всех случаях не превысила 10%. Пределы обнаружения (3s критерий) составили (нг/л): 50 (Hg) и 7 (Sn) соответственно. Фактор концентрирования составил 100.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда № 23-23-00019 с использованием научного оборудования ЦКП «Экологоаналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Применение масс-спектрометрии с ионизацией в импульсном тлеющем разряде для анализа летучих соединений в воздухе и газах

Кравцов Д.В.^{1,2}, Чучина В.А.¹, Лисицын Л.А.¹, Губаль А.Р.¹, Ганеев А.А.¹

¹ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург

²Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург

kravtsovdy@lumex.ru

Масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом (ИТР-МС) давно зарекомендовала себя как метод элементного и изотопного анализа твердых образцов с различной проводимостью. Однако, в последнее время интерес вызывает применение данного метода для анализа органических и неорганических соединений в газовой фазе. Развитие метода ИТР-МС открывает широкие возможности к анализу как летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе, что может быть применено для определения маркеров различных заболеваний в выдохе, так и для анализа высокочистых газов [1,2].

В исследованиях применялся времяпролетный масс-спектрометр с ионизацией в микросекундном импульсном тлеющем разряде Люмас-ИТР-301 (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург). В качестве катода в разрядной ячейке применялись комбинированные полые и плоские катоды из меди и стали. В ходе предварительных экспериментов были оптимизированы параметры разряда (давление, материал и геометрия катода, длительность разрядного импульса, частота следования разрядных импульсов, задержка выталкивающего импульса, напряжение разрядного импульса). В ходе работы было показано значительное снижение фрагментации ЛОС при разряде в воздухе в сравнении с ионизацией в электронном ударе. Чувствительность для различных ЛОС находилась в диапазоне 100-500 cps/ppm, что позволяет достичь пределов обнаружения на уровне ниже 1ppb. Также в работе проводилось исследование образцов высокочистого гелия на основе ПГС с содержаниями примесей (O₂, N₂, CO, CO₂, Ne, Ar и др.) на уровне 1-10ppm каждый. Была показана возможность анализа чистоты образцов гелия с полученными пределами обнаружения на уровне 1ppb и ниже.

Библиографические ссылки

1. D. Kravtsov, et al. Volatile Organic Compound Fragmentation in the Afterglow of Pulsed Glow Discharge in Ambient Air. // *Molecules*, 2022. V. 27. P. 6864.

2. A.Ganeev, et al. Time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge-A versatile tool in modern analytical chemistry: From elemental and isotopic analysis of solids to determination of VOCs and inorganic compounds in ambient air. // *European journal of mass spectrometry*, 2025, 31(1-2):14690667251328836

Концентрирование примеси кремния в процессах очистки триметилгаллия и триметилалюминия

Лавренов Д.А., Серeda А.В., Кочетков Е.Н., Радьков Ю.Ф.

АО «НПП «Салют», г. Нижний Новгород

Lavrenov_D.A@mail.ru

Триметилгаллий (ТМГ) и триметилалюминий (ТМА) являются одними из главных прекурсоров для выращивания эпитаксиальных структур (ЭС) A^3B^5 методом МОГФЭ, являющихся основой современной электронной компонентной базой для опто- и фотоэлектроники, лазерной, СВЧ- и ИК-техники, оптической связи и систем передачи, хранения и обработки информации.

В процессах МОГФЭ используются ТМГ и ТМА квалификации 5N и 6N. Электрофизические параметры ЭС определяются концентрацией примесей кадмия, магния, цинка (акцепторы) и кремния, олова, свинца, серы, селена, теллура (доноры) в исходных прекурсорах.

Очистку ТМГ и ТМА от вышеперечисленных примесей проводили методом ректификации при пониженном давлении на колонне со средним питающим резервуаром. Измерения массовой доли примесей в ТМГ и ТМА на уровне 10^{-6} – 10^{-8} % масс. выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в соответствии с разработанной и аттестованной методикой.

Установлено, что самой трудноудаляемой и лимитируемой является примесь кремния, концентрируемая в легких фракциях (ЛФ). Зависимости концентраций примеси кремния в отборах ЛФ и ректификате ТМГ от массовой доли отборов в процессе очистки представлены на рис.1. Аналогичной зависимостью характеризуется и процесс очистки ТМА.

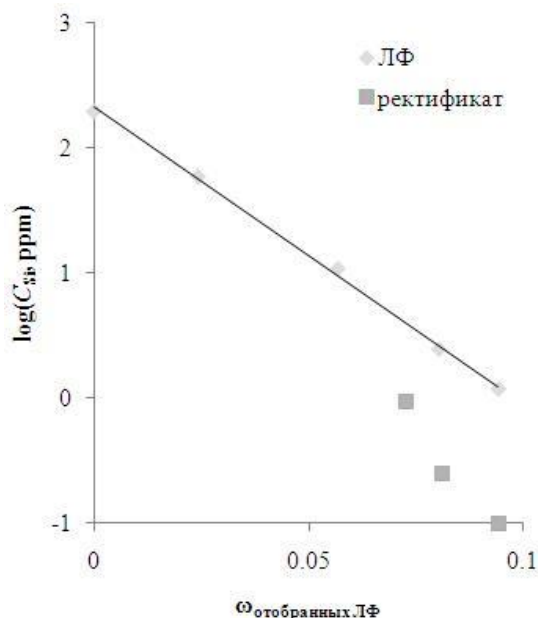


Рис. 1. Зависимости содержания примеси кремния в отборах ЛФ и ректификате ТМГ от массовой доли отборов

Определение кварца в природном песке месторождения «гора Овчиникова» Майкопского района (республики Адыгея)

Лапик Е.Р., Васильева Л.В., Васильев А.М., Филимонова К.М.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

egorlapik01@mail.ru

Выбор природного песка является критически важным аспектом в производстве газоблоков. Ключевую роль играет химический состав песка. Оптимальным является природный песок с содержанием кварца не менее 80%, что обеспечивает необходимую прочность материала. Однако наличие карбонатов или полевых шпатов в природных песках может нарушить процесс автоклавного твердения и привести к нестабильности характеристик готовых блоков, таким как трещины, неравномерная плотность, снижение прочности.

Исследование природного песка месторождения «гора Овчиникова» (Майкопский район, Адыгея) проводили рентгенофлуоресцентным, рентгенофазовым и термическими методов анализа. Элементный состав песка устанавливали с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-8000, который показал содержание общего кремнезема 91,2%.

Минералогический состав определяли с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. На дифрактограммах исследованного песка обнаружены и идентифицированы кварц, ярозит и полевые шпаты (микроклин и альбит). Содержание кварца, установленное способом «внутреннего стандарта», в качестве которого использовать флюорит, составило – 80,6%.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в температурном диапазоне от 30 до 1000°C для изучения фазовых переходов кварца. В ходе нагрева с циклическим температурным режимом наблюдался характерный переход α -кварца в β -модификацию при достижении температуры 572°C с последующим обратным превращением при охлаждении. Анализ термограмм проводился в диапазоне 480–620°C с фиксацией соответствующих тепловых эффектов. В качестве внешнего стандарта использовали природный кварц. Результаты термического анализа показали содержание кварца в песке 80,8%.

Результаты определения кварца рентгенофазовым и термическим методами анализа показывает хорошую сходимость, что позволяет применять один из этих методов при общем содержании кремнезема более 90%. На основании полученные данных природный песок месторождения «гора Овчиникова» Майкопского района, Республики Адыгея рекомендован для промышленного производства газобетона.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Применение системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» в анализе технологических растворов золотоизвлекательного производства для определения глицина

Малышева М.С., Савватеева Т.А., Тюпкина Т.В., Свиренко И.В.

ООО «Полюс Проект», г. Красноярск

MalyshevaMS@polyus.com

В настоящее время в переработке золотосодержащей руды лидирующие позиции занимают технологии с применением цианидов. Данные технологии имеют ряд существенных недостатков, среди которых высокая токсичность реагента, а также не до конца решена проблема разработки высокоэффективной схемы обезвреживания цианидных стоков.

Глицин может использоваться как замена цианиду натрия в процессе извлечения металлов, в частности, золота. Таким образом, разработка метода определения глицина в технологических растворах обусловлена необходимостью обеспечения аналитического контроля технологических исследований в области инновационных способов извлечения золота. Для решения поставленной задачи была применена система капиллярного электрофореза «Капель-105М» производства фирмы «Люмэкс», г. Санкт-Петербург.

Метод капиллярного электрофореза основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. Микрообъем анализируемого раствора ($\sim 2 \text{ нсм}^3$) вводится в кварцевый капилляр, предварительно заполненный подходящим буфером – электролитом. После подачи высокого напряжения (до 30 кВ) к концам капилляра компоненты смеси начинают двигаться с разной скоростью, зависящей от заряда и массы (точнее, величины ионного радиуса), и, соответственно, в разное время достигают зоны детектирования. Полученная последовательность пиков называется электрофореграммой, качественной характеристикой вещества является время миграции, а количественной – высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Подбор оптимальных условий анализа определения глицина осуществляли как на модельных растворах, так и на рабочих пробах технологических растворов со сложной матрицей. Правильность определения глицина контролировали методом добавок. В ходе исследований были получены удовлетворительные результаты контроля, подтверждающие достоверность полученных данных.

Разработанный метод определения глицина успешно внедрен в практику Лаборатории анализа минерального сырья Исследовательского центра ООО «Полюс Проект» и активно применяется при анализе технологических растворов сложного состава с высоким содержанием мешающих компонентов.

Методы концентрирования и разделения при анализе анионных сурфактантов в природных объектах сложного состава

Никонова А.А., Чиндявская А.Н.

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

alenaxis@list.ru

Анионные сурфактанты или анионные синтетические поверхностно-активные вещества (АСПАВ) относятся к основным загрязнителям природных вод. Ряд из них, хотя и обладают низкой летучестью, способны загрязнять атмосферный аэрозоль и атмосферные осадки, которые, в свою очередь, служат дополнительным источником их поступления в водоемы. К таким АСПАВ относят алкилбензолсульфонаты натрия – вещества высокоопасные и опасные для водных экосистем в зависимости от нормативных правовых актов и иных специальных документов по охране окружающей среды. Токсичность этих веществ на гидробионты проявляется при концентрациях $\leq 5\text{--}20$ мкг/л и на их долю приходится до 80% синтеза всех СПАВ в мире.

Общепринятыми методами для контроля в воде суммарного содержания АСПАВ разных классов являются спектрофотометрия, колориметрия и флуориметрия окрашенной ионной пары АСПАВ-краситель при концентрации АСПАВ на уровне 10–400 мкг/л. Целью нашей работы является разработка методов концентрирования и разделения фракции алкилбензолсульфонатов натрия и сопутствующих компонентов природных матриц с дальнейшим разделением на гомологические группы ($C_{10}\text{--}C_{13}$) и изомеры (20 изомеров) и определением методами высоко-эффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием (ВЭЖХ-УФ) и газовой хроматографии с использованием в качестве детектора масс-спектрометра (ГХ-МС) на более низком уровне концентраций – от 16 нг/л до 10 мкг/л и выше (на примере снеговой воды).

Нами предложены принципиально новые пути решения проблемы качественного и количественного анализа алкилбензолсульфонатов натрия как отдельного класса наиболее токсичных АСПАВ, а именно трехстадийная очистка и количественный анализ методом ВЭЖХ-УФ в форме метиловых эфиров алкилбензолсульфокислот, [1]. Трехстадийная очистка включает: 1) фильтрацию водных проб и экстракцию алкилбензолсульфонатов с фильтров этанолом, объединение экстракта с профильтрованной водой (доля спирта в пробе до 10%), твердофазную экстракцию на патронах «Discovery® DSC-18 SPE» (Supelco, США) и элюирование аналитов метанолом; 2) отгонку растворителя из экстрактов с метилированием сухих остатков триметилортоформиадом [1], что значительно меняет полярность аналитов, позволяет перерастворить их в н-гексан с отделением полярных примесей; 3) очистку гексанового экстракта на патронах с силикагелем «Discovery® DSC-Si» (Supelco).

Очищенный таким образом экстракт может быть сконцентрирован до объема 50 мкл, что до 2×10^4 раз меньше по сравнению с объемом исходной пробы и исследован методом ВЭЖХ-УФ. Предел определения – 16.0 нг/л (по пику группы гомологов C_{10}) при анализе на хроматографе Милихром™ А-02 с колонкой Prontosil 120-5 C18AQ Ø 2 мм, L=75 мм, N~5000 т.т. Элюенты MeCN, H₂O; T=80°C; поток 280 мкл/мин; λ 224, 230 нм. Качественный анализ изомеров может быть проведен методом ГХ-МС с использованием квадрупольного масс-спектрометра с электронной ионизацией.

Библиографические ссылки

1. Nikonova A.A., Proidakov A.G., Rokhin A.V., Chindyavskaya A.N. New Analytical Approaches to Determination of Linear Alkylbenzene Sulfonates in Natural Water at ppt Level Using HPLC-UV, NMR Spectroscopy, and GC-MS. Optics and Spectroscopy, 2024. – V. 132. – No. 6–12. – P. 469–482. <https://doi.org/10.1134/S0030400X24700437>.

Извлечение ПАУ из почв с применением техники QuEChERS с последующим хроматографическим определением

Овсеян С.К., Иващенко М.С., Темердашев З.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

suzannadd7@mail.ru

При экологическом мониторинге полиароматические углеводороды (ПАУ) относят к приоритетным загрязнителям ввиду их высокой токсичности и устойчивости в окружающей среде. Одним из природных резервуаров для накопления различных загрязняющих веществ является почва, которая считается центральным депонирующим элементом экосистемы. Определение ПАУ в почве усложняется влиянием тяжелой матрицы, требующей оптимизации пробоподготовки и использования оборудования, позволяющего селективно их идентифицировать с надлежащей чувствительностью.

При разработке методик определения ПАУ в почвах применяются различные подходы к пробоподготовке, среди них статические и динамические варианты твердофазной экстракции (ТФЭ). Наиболее предпочтительным представляется применение методов пробоподготовки, отвечающих концепции «зеленой» химии. Широкое применение при анализе природных матриц получила техника QuEChERS, включающая процедуру дисперсионной ТФЭ. При этом применение твердофазной экстракции направлено на устранение мешающего влияния матричных компонентов.

В данном исследовании изучены возможности использования различных сорбентов (PSA, PSA:C₁₈:MgSO₄ (1:1:6), флорисил, Al₂O₃) для дисперсионной твердофазной экстракции с применением техники QuEChERS при определении ПАУ в почвах. В ходе пробоподготовки оптимизировали состав и объем экстрагента, оценили возможность применения ультразвукового воздействия в условиях различной продолжительности. Хроматографирование экстрактов проводили методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматографа GC-2010 Plus, капиллярной колонки Zebron ZB-5MS (60 м×0,25 мм×0,25 мкм) и моноквадрупольного масс-спектрометрического детектора GCMS-QP2020 (Shimadzu, Япония).

По результатам проведенных исследований предложены различные схемы подготовки почв с использованием упомянутых сорбентов. При анализе высокогумусных образцов почв в оптимальных условиях пробоподготовки степени извлечения «легких» ПАУ составили порядка 100%, «тяжелых» – более 75%. В случае низкогумусных образцов извлечение составило более 90% для всего списка 19 исследуемых ПАУ.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2023-0006, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Анализ нефтепродуктов с помощью методов атомно-эмиссионной спектроскопии

Орлов Н.А., Волженин А.В., Медведев Н.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

volzhenin@niic.nsc.ru

Анализ примесей в нефти и продуктах ее переработки – это важный процесс, который помогает гарантировать качество и безопасность использования нефтепродуктов, выявить и устранить нежелательные примеси, оптимизировать процессы очистки и подготовки сырья. Проблемами при определении примесного состава нефтепродуктов в основном являются различные матричные влияния, а также трудоёмкая пробоподготовка для ряда объектов. Данная работа посвящена улучшению существующих методик анализа с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии, расширению круга определяемых элементов и снижению пределов обнаружения. Образцы мазута (как пример наиболее сложного компонента) и моторного масла были проанализированы с использованием различных способов пробоподготовки: микроволновым разложением с последующим определением в воде или эмульсии методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС); высушиванием на графитовом порошке для последующего вдувания в плазму двухструйного дугового плазмотрона (ДДП-АЭС).

В ходе работы оптимизирована пробоподготовка для ДДП-АЭС и ДПТ-АЭС анализа нефтепродуктов. Оценены ПО аналитов при ДДП-АЭС, они находятся в интервале от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-3}$ % мас. Выполнена оценка возможностей высокоэффективного альтернативного способа ввода проб в плазму – электротермическое испарение (ЭТИ), провели выбор температуры испарения основы пробы, сравнили интенсивности сигналов аналитов в эмульсии и в отсутствии основы. Для расширения круга определяемых примесей и уменьшения эффектов, связанных с тугоплавкими и карбидообразующими свойствами элементов использовали галогенирующий агент – дифтордихлорметан.

Результаты, полученные при микроволновом разложении проб по стандартным методикам анализа нефтепродуктов, были сопоставлены с разработанной методикой ДДП-АЭС анализа мазута и моторных масел и с более упрощенной методикой разбавления проб в керосине и выпаривании на графитовом порошке. ПО составили интервал от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-3}$ % мас. Установленные ПО большинства аналитов на 1–2 порядка ниже, чем в стандартных методиках для КХА анализа нефтей и находятся приблизительно на одном уровне с литературной методикой микроволнового разложения. Разработанные методики протестированы на реальном образце мазута и коррелируют с результатами независимых методов.

Проблемы концентрирования и экспресс определение фенола и его соединений в различных объектах окружающей среды

Пашинин В.А., Сухов Ф.И., Ульянова О.А.

Российский университет транспорта, г. Москва

ksushablagorazumova@mail.ru

Присутствие фенолов в различных средах представляет собой серьезную экологическую проблему. Очень важно бывает провести экспресс обнаружение данного загрязнителя в полевых условиях, а поскольку экспресс обнаружение очень часто представляет собой полу количественный метод, то для большей точности важно иметь информацию о уровне концентраций определяемого вещества.

В связи с тем, что у фенолов достаточно низкий уровень ПДК и он является опасным канцерогенным веществом с целью повышения чувствительности анализа необходимо уделить особое внимание процессам концентрирования, что будет осуществлено в представленной работе.

Будут рассмотрены различные методы определения фенола и его соединений в различных средах, в том числе метод экспресс-обнаружения с помощью аэрозольного устройства. На данный способ авторами получен патент на изобретение № 2823760 «Способ экспресс-обнаружения загрязнения поверхности объекта фенолом». Данный способ позволяет проводить экспресс-обнаружение фенола на различных поверхностях и в воде без концентрирования на уровне $0,1 \text{ мг/см}^2$ (мг/мл.). С применением концентрирования чувствительность обнаружения может быть улучшена до уровня ПДК.

Определение алкилгидразинов в почве методом термодесорбционной газовой хромато-масс-спектрометрии с предварительной дериватизацией *in situ*

*Попов М.С., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В.
ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) университет
им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
markiz.popov@yandex.ru*

Такие алкилгидразины, как метилгидразин (МГ) и несимметричный диметилгидразин (НДМГ), широко используются при запуске ракет-носителей и в различных других отраслях промышленности. Однако его широкое использование приводит к потенциальному загрязнению почвы и водоемов, что создает серьезные риски для экосистем и здоровья человека из-за огромной токсичности гидразинов и их побочных продуктов трансформации. Учитывая эти риски, точная идентификация и количественное определение гидразинов и их продуктов трансформации в объектах окружающей среды имеют важное значение.

Основная проблема при определении гидразинов в почвах заключается в сложности процесса, который обычно требует экстракции растворителем с последующей дериватизацией. Это увеличивает время анализа, снижает воспроизводимость и отрицательно влияет на экологичность метода. Единственный метод без дериватизации включает в себя длительную паровую дистилляцию и требует значительного количества токсичного образца, что делает анализ почвы трудоемким, дорогим и неэкологичным. Поэтому прямое определение в почве с использованием ТД-ГХ-МС представляет собой многообещающую альтернативу. Поскольку подход также требует дериватизации из-за нестабильности алкилгидразинов и их взаимодействия с неподвижной фазой, её можно проводить *in situ* с минимальными объемами образца и дериватирующего агента с последующим анализом ТД-ГХ-МС, что делает этот метод простым, быстрым, дешевым и экологичным. Наиболее перспективными дериватизаторами в этой области являются различные алифатические альдегиды, что обусловлено их доступностью, низкой полярностью образующихся гидразонов и, следовательно, легкостью их извлечения с поверхности песчаных почв, а также простотой их реакции с алкилгидразинами *in situ*.

Разработан подход к определению НДМГ и МГ в образцах почвы методом термодесорбционной газовой хромато-масс-спектрометрии. Количественный анализ проводился в режиме мониторинга выбранных ионов с использованием пентанала в качестве агента дериватизации *in situ*. Были исследованы такие ключевые факторы, как температура и время термодесорбции, а также добавление различных реагентов в почву для улучшения извлечения. Были оптимизированы условия дериватизации. При оптимальных условиях линейный диапазон метода составлял 0,04–500 мг/кг. Предел обнаружения (LOD, S/N=3) составлял 0,012–0,015 мг/кг. Подход использовался для обнаружения МГ и НДМГ в реальных образцах почвы с известной начальной концентрацией. Степень извлечения составила от 74% до 98% с относительным стандартным отклонением (RSD) < 20% при различных уровнях концентрации от 0,5 мг кг⁻¹ до 250 мг кг⁻¹. По сравнению с существующими методами этот метод имеет более низкий или аналогичный предел обнаружения и обладает такими преимуществами, как простота, быстрота, экологичность, небольшое количество опасного образца, требуемого для анализа.

Хроматографический и изотопный анализ газов газонасыщенных осадочных толщ Карского моря

*Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Душенко Н.В.,
Воропаев С.А., Федулов В.С.*

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

В последнее время температура в Арктике повышается в 4 раза быстрее, чем в среднем по планете. Повышение температуры в Арктике вызывает таяние вечной мерзлоты и разложение газогидратов.

Для изучения газового состава морских осадков и их происхождения были отобраны колонки осадков из газонасыщенных осадочных толщ (газовые «трубы») Карского моря. Станции были расположены в области геологических разломов. Концентрации газов измеряли при помощи хроматографа «КристалЛюкс-4000М» (Россия) с капиллярными колонками HP-Plot Q (30 м × 0,53 мм × 40 мкм) и ZB-5 (30 м × 0,53 мм × 5 мкм). Были выделены углеводородные газы (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, n-C₄H₁₀), CO₂, CH₃SCN₃. Изотопный состав углерода углеводородных газов и CO₂ измеряли на масс-спектрометре изотопных отношений Delta Plus XP (Finnigan, Germany), соединенном с газовым хроматографом HP 6890 (метод GC-C-IRMS).

Концентрация CH₄ возрастала с увеличением глубины осадка станции 7444 от 1,2 мкг/л в поверхностных слоях до максимального значения 1,1×10⁴ мкг/л на горизонте 543 см. При этом средняя концентрация CH₄ в осадке станции 7444 превышала среднюю концентрацию в осадке фоновой станции 7441 в 700 раз. В осадке на станции 7441 формирование газовой компоненты в осадке происходило за счет деградации ОВ и притока термогенных газов, а в осадке станции 7444 в результате притока биогенного газа, по-видимому, из многолетнемерзлых пород.

Максимальная концентрация CH₄ в осадках станций 8122, 8123 превышала концентрацию в осадках фоновых станций примерно в 1000 раз. На этих станциях морские осадки были пересыщены газами, что приводило к образованию газовых пузырей на поверхности вскрытых проб. В осадках станций 8122, 8123 концентрация CH₄ плавно повышалась и достигала максимального уровня 4,8×10³ мкг/л на глубине 410 см. При этом наблюдалась высокая концентрация непредельных УВ C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈. Изотопный состав углерода метана δ¹³C(CH₄) в осадке станции 8122 и станции 8123 свидетельствовал о притоке биогенного газа из многолетнемерзлых пород.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН
FMMZ-2024-0035.*

Современные гравиметрические методы определения основных компонентов нефти и нефтепродуктов

*Суховерхов С.В., Струк Д.А., Логвинова В.Б.
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток
svs28@ich.dvo.ru*

Парафины, смолы, асфальтены и масла – это основные компоненты нефти и продуктов её переработки (дизельное топливо, мазут и др.). В настоящее время в России нет современных и эффективных методик определения этих основных компонентов нефти и нефтепродуктов. ГОСТ 11851 по определению содержания парафинов в нефти трудоемкий и устарел, ГОСТ 11858 на определение асфальтенов в данный момент отменен.

Основываясь на различных физико-химических свойствах парафинов, смол, асфальтенов и масел в ИХ ДВО РАН были разработаны и запатентованы простые и эффективные методики гравиметрического определения содержания данных групп органических соединений.

Парафины – это смесь нормальных и изоалканов от C_{16} до C_{60} и выше, содержащихся в нефти и нефтепродуктах в растворенном или, в зависимости от температуры, кристаллическом состоянии. Разработана методика позволяющая используя дешевый растворитель Нефрас и простое оборудование проводить анализ парафинов за 1–2 дня с хорошей воспроизводимостью и погрешностью от 14 до 25% в зависимости от концентрации. На методику получен патент РФ № 2691958.

В нефти наряду с углеводородами присутствуют различные группы высокомолекулярных гетероатомных соединений, объединяемых общим термином «смолисто-асфальтеновые вещества». Количество их в разных нефтепродуктах варьирует в широких пределах – от 1 до 40 %. Асфальтены это органические молекулы с наибольшей молекулярной массой из всех известных компонентов нефти, в их составе содержится большое количество серы и азота. Именно они придают черный цвет нефти и АСПО. При проведении анализа вместо дорогого гептана используются такие дешевые растворители как изопропиловый спирт и Нефрас, анализ проводится за 1 день, методики обладают хорошей воспроизводимостью и погрешность от 10 до 20 % в зависимости от концентрации асфальтенов. На методику получены патенты РФ № 2777764 и № 2780759.

Смолистые вещества (смолы) представляют собой вязкие малоподвижные жидкости либо аморфные твердые тела темно-коричневого или темного бурого цвета. Содержание смол в нефти колеблется от 1 до 25 %, их количество всегда превышает количество асфальтенов. Для определения содержания смол в нефти и нефтепродуктах разработан новый гравиметрический метод анализа. Метод позволяет в течение одного рабочего дня с хорошей воспроизводимостью и погрешностью 5–10 % определять содержание смол в нефти, нефтепродуктах и АСПО с высоким содержанием асфальтенов и парафинов. На методику получен патент РФ № 2799314.

Кроме этого в ИХ ДВО РАН была разработана новая методика гравиметрического определения содержания масел в нефти и нефтепродуктах. Получен патент РФ № 2802284.

Работа выполнена по государственному заданию № FWFN-2022-0002.

Определение аморфных компонентов глинистого сырья Новопетровского месторождения

Филимонова К.М., Васильева Л.В., Васильев А.М., Латик Е.Р.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

avero2105@yandex.ru

Глинистые материалы активно используются в различных сферах, включая медицину, сельское хозяйство, строительство и промышленность. Их популярность объясняется разнообразием химических составов и структур, которые определяют свойства глинистого сырья.

Для изучения глин часто используют рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и термический методы анализа, а также ААС, ИК, АЭС, ИСП-МС и электронную микроскопию. Эти методы позволяют оценить общий состав или содержание кристаллических фаз, но не позволяют определить аморфные компоненты глины, оказывающие значительное влияние на свойства сырья и готового изделия. Определение аморфной составляющей затруднено из-за разрушения кристаллической структуры и глинистых минералов в процессе ее извлечения.

Цель данной работы – определение аморфных компонентов глинистого сырья Новопетровского месторождения (Краснодарский край).

Наличие аморфного железа доказано термогравиметрическим анализом на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Сравнение термограмм, полученных в разных атмосферах (воздух, аргон), позволило разделить пики, соответствующие сгоранию органического вещества и окислению железосодержащих соединений. Установлено наличие в глинистом сырье следующих железосодержащих компонентов – глинистого минерала нонтронита и аморфного ферригидрита.

Аморфные соединения железа из глинистого сырья извлекали двукратной обработкой реактивом Тамма при комнатной температуре. Полученную вытяжку оттитровывали трилоном Б в присутствии сульфосалициловой кислоты.

Содержание аморфного диоксида кремния в глинистом сырье оценивали по результатам исследования 5 и 10 % карбонатной вытяжки. В качестве объектов исследования использовали образцы глинистого сырья и чистого аморфного диоксида кремния. При использовании 10 % Na_2CO_3 наблюдается преждевременное гелеобразование, наиболее оптимальные результаты получали при обработке 5 % раствором Na_2CO_3 в течение 4 часов. Выделенный аморфный кремнезем исследовали энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом анализа на спектрометре Shimadzu EDX-8000, содержание SiO_2 в образце составило 98,3 %.

В результате проведенных исследований изучили особенности определения аморфной составляющей глинистого сырья Новопетровского месторождения и установили диапазоны их содержаний.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Отгонка в потоке газа – универсальный способ концентрирования микроэлементов в жидкофазных веществах

Цыганкова А.Р.^{1,2}, Гусельникова Т.Я.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

alphiya@yandex.ru

Отгонка вещества – широко используемый метод разделения, основанный на различии в составах твёрдого или жидкого вещества и образующегося из него пара. В науке и технике применяют различные виды отгонки: упаривание, дистилляцию (простую, непрерывную, молекулярную, вакуумную), в потоке газа с химическим превращением и без, и др. Цель отгонки заключается в разделении вещества фракции, и/или получения концентрата микропримесей металлов и неметаллов [1].

Важным аспектом процесса синтеза функциональных материалов является контроль чистоты их прекурсоров. Среди прочих прекурсоров можно выделить вещества, существующие в жидкой фазе, которые обладают достаточно высокими давлениями насыщенных паров. Например, спиртовые, кетоновые, эфирные растворители и др. виды соединений. Применение отгонки в потоке газа для подобных веществ является простым и эффективным способом определения микропримесей на низком уровне концентраций. Отметим, что отгонка в проточных кварцевых трубах в токе инертного газа сравнительно легко реализуема и обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования при минимальных загрязнениях [2].

На примере спирта, ацетона, тетрахлорида углерода, трибромида бора и др. соединений были выбраны следующие оптимальные параметры: температура дистилляции – от 50 до 80 °С; поток инертного газа аргона – от 0,2 до 1,0 л/мин. Критерием при выборе оптимальных значений параметров служила полнота концентрирования примесей. Выбранные рабочие параметры обеспечивают сохранность максимального числа микроэлементов при разумной длительности процесса концентрирования – не более 3 ч. При выбранных условиях происходит отделение основного вещества более чем на 99,99%.

В выбранных условиях изучено поведение более 50 микроэлементов. Установлены элементы, которые теряются полностью или частично при дистилляции и/или при переносе концентрата в раствор для анализа. Список теряющихся примесей для каждого объекта меняется, что связано с физико-химическими свойствами анализируемого вещества.

Правильность разработанных методик концентрирования оценивали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Для этого использовали варьирование массы навески и эксперимент «введено-найдено». Удовлетворительной аналитической открываемостью считали значение не ниже 80 % отн. Для каждого анализируемого вещества проводили оценку пределов обнаружения (ПО) микроэлементов по 3s-критерию. ПО находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас.; внутрилабораторная прецизионность не превышает 30 %.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 125021302133-1.

Библиографические ссылки

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Москва, 1973.
2. Guselnikova T.Y. et al. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2022. Т. 197. С. 106544.

Многоэлементный анализ диоксида теллура с предварительным отделением основы пробы реакционной отгонкой

Цыганкова А.Р.^{1,2}, Ошустанова В.А.^{1,2}, Гусельникова Т.Я.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

alphiya@yandex.ru

Диоксид теллура TeO_2 используется в производстве стекол с уникальными свойствами – низкая температура плавления, высокие показатели преломления и диэлектрической постоянной, прозрачность в инфракрасной области. Примесный состав TeO_2 во многом определяет свойства конечного материала. Известно, что присутствие уже $n \cdot 10^{-5}$ % мас. отдельных примесей существенно ухудшает характеристики стекол, поэтому при его анализе необходимо использовать не только методы с лучшими инструментальными возможностями, но и предварительное концентрирование аналитов.

При анализе высокочистого теллура и его оксида для концентрирования примесей ранее использовали соосаждение, хроматографическое разделение, экстракцию и отгонку вакуумной дистилляцией или после химического превращения. Последний метод обладает рядом преимуществ, таких как – полнота концентрирования, минимизация загрязнений, сравнительная простота реализации.

Для отделения основы пробы TeO_2 мы предлагаем хлорирование в проточном реакторе, в качестве хлорирующего агента – газообразный хлор (полученный электролизом соляной кислоты). Температура процесса 240°C , поток хлора 0,2 л/мин. При выбранных условиях происходит отгонка оксида теллура более, чем на 99,99 %. На рисунке представлена установка для реализации отгонки.

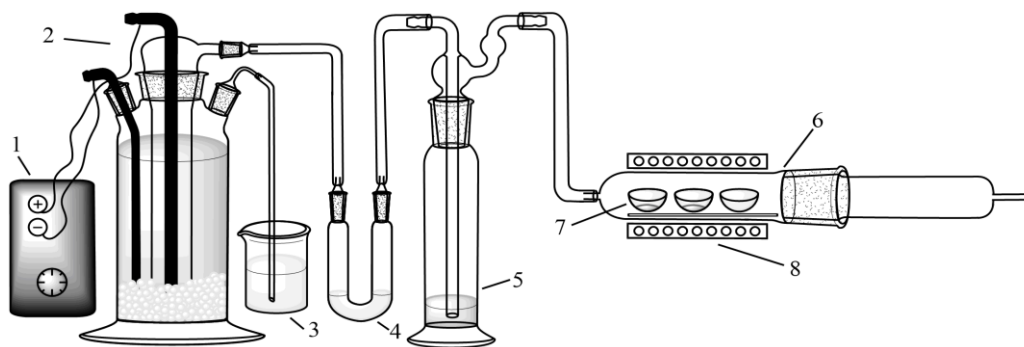


Схема установки: 1 – блок питания постоянного тока, 2 – электролизер, 3 – стакан с дистиллированной водой, 4 – U-образная трубка с H_2SO_4 , 5 – склянка Дрекселя с H_2SO_4 , 6 – кварцевый реактор, 7 – кварцевые чашки с образцами, 8 – трубчатая печь

Изучено поведение 59 примесей, установлено, что As, Au, B, Bi, Cu, Ga, In, Mo, Nb, Pb, Re, Ru, Sb, Se, Sn, Ta, Ti, V, W и Zn теряются полностью или частично; Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Gd, Ir, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, Y, Yb и Zr сохраняется в концентрате более чем на 75%. Правильность методики подтвердили экспериментом введено-найдено и сопоставлением с результатами без отделения основы. Пределы обнаружения находятся в интервале от 2×10^{-8} до 8×10^{-6} % мас., внутрилабораторная прецизионность не превышает 31 %.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 125021302133-1.

IX Методы разделения и концентрирования в анализе пищевых и биологических объектов

Новые катионные полиэлектролиты как модификаторы электрофоретических систем

Адамова А.А., Потапенко Д.А., Фетин П.А., Карцова Л.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, г. Санкт-Петербург
st117588@student.spbu.ru

Капиллярный электрофорез (КЭ) – активно развивающийся метод анализа. Актуальной задачей является поиск и синтез новых модификаторов, способствующих эволюции метода КЭ и расширяющих его аналитические возможности. В этом направлении перспективны многофункциональные катионные полимерные модификаторы, обладающие мицеллярными свойствами и высокой солюбилизационной емкостью. Цель исследования состояла в синтезе таких катионных полимерных мицелл с различными терминальными ионогенными группами (рис. 1) и оценке их аналитических возможностей при электрофоретическом разделении биологически активных веществ (БАВ) гидрофильной и гидрофобной природы.

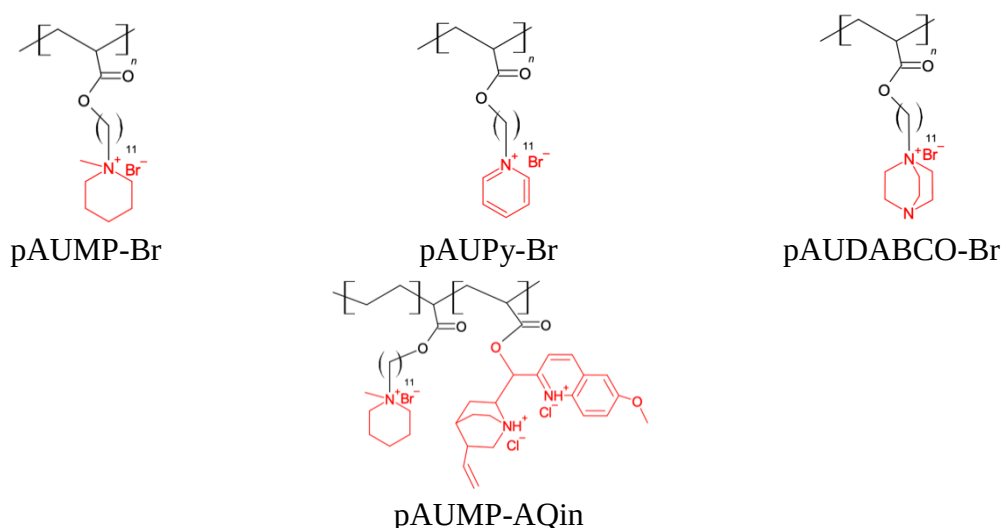


Рис. 1. Структуры исследованных полимеров

Мицеллярные полиэлектролиты поли-11-акрилоилоксиундецил-N-метилпиперидиний бромид (pAUMP-Br), поли-11-акрилоилоксиундецилпиридиний бромид (pAUPy-Br), поли-11-акрилоилоксиундецил-1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан-1-ий бромид (pAUDABCO-Br) синтезировали по методике [1]. С целью выявления возможностей хирального разделения синтезирован также модификатор с хиральной меткой – ацилированным хинином – pAUMP-AQin. Проведенные электрофоретические эксперименты показали, что полимеры модифицируют стенки кварцевого капилляра, обращают электроосмотический поток, препятствуют сорбции основных аналитов, реализуют режимы капиллярной электрохроматографии и мицеллярной электрокинетической хроматографии, и on-line концентрирования; в случае полимера с хромофорным фрагментом обеспечивают возможность косвенного детектирования; хиральный полимер pAUMP-AQin способствует разделению энантиомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00378.

Библиографические ссылки

1. Journal of Molecular Liquids 2022, 357, 119085.

Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа

*Алемасова А.С., Дубровина В.А., Рокун А.Н., Щепина Н.Д.
Донецкий государственный университет, г. Донецк
v.dubrovina@donnu.ru*

Изложен опыт научных сотрудников кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет» по исследованию способов модификации известных и разработке новых аналитических форм в рамках госбюджетной темы кафедры «Новые аналитические формы при эколого-аналитическом мониторинге металлов-токсикантов».

Предложен новый химический модификатор при электротермическом атомно-абсорбционном (ЭТААС) определении следов металлов – суспензия палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия(II). Палладийсодержащий силикагель был использован для улучшения метрологических характеристик ЭТААС методики определения содержания кадмия в гречневой, манной крупах и овсяных хлопьях с использованием техники карбонизации и дозирования в печь суспензии карбонизата.

Модифицированный экстракт на основе двухфазных водных систем использован для разработки экспресс-методики определения палладия в различных объектах. Метод основан на избирательной экстракции изопропанолом иодидных комплексов палладия(II). Исследован механизм экстракционного извлечения галогенидных комплексов Pd(II) экстрагентами ПЭГ-2000 C_2H_5OH C_3H_7OH в присутствии высаливателя $(NH_4)_2SO_4$. Гидратно-сольватный механизм экстракции изучен методами ИК-спектроскопии, спектрофотометрии и доказано, что палладий(II) экстрагируется изопропанолом в виде ассоциатов. Установлено, что экстракционное поведение галогенидных комплексов Pd(II) зависит от константы устойчивости их в водных растворах, энергии гидратации комплексного аниона и лиганда. Проведенные исследования были использованы для разработки селективной экспресс-методики определения палладия в различных объектах.

Разработан новый алгоритм прямого определения ртути в пищевых продуктах, растениях, минеральных удобрениях, углях, техногенно загрязненных почвах, отвалах, илах атомно-абсорбционным методом холодного пара с концентрированием ртути из суспензий проб с ультразвуковой обработкой суспензий и хемосорбционным концентрированием, что позволило исключить использование сертифицированных дорогостоящих стандартных образцов состава, повысить экспрессность, устранить потери ртути при пробоподготовке.

Для внелабораторного определения суммы тяжелых металлов, сурьмы в природных и сточных водах, свинца в припоях и пищевой таре, тетрациклина в пищевых продуктах, глифосата в почвенных вытяжках предложен гибридный подход – сочетание жидкостной микроэкстракции и тонкослойной хроматографии с последующим цветометрическим определением. Разработанные технологии определения токсикантов отличаются простотой, экспрессностью, сниженной себестоимостью, позволяют минимизировать применение дорогостоящих токсичных растворителей, а по метрологическим характеристикам не уступают традиционным, инструментальным способам определения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 124012400348-9).

Изучение гликопептидов как дополнительный инструмент подтверждения биоаналогичности высокогликозилированных белков

Афонин М.Б., Месонжник Н.В., Новикова П.М.

*Научно-технологический университет «Сириус», ресурсный центр аналитических методов, федеральная территория Сириус
afonin.mb@talantiuspeh.ru*

Исследования биотерапевтических белков усложняются с каждым годом, так же, как и увеличивается их роль в качестве лекарственных средств для лечения онкологических, орфанных и аутоиммунных заболеваний. Возрастающая сложность таких исследований связана как с усилением регуляторных требований,^{1,2} так и с усложнением структур молекул, применяемых для терапии. Многие из современных препаратов представляют собой уже не классические белки, как иммуноглобулины или инсулин, а гибридные структуры. Зачастую, у подобного рода белковых конструкций основной вклад в их гетерогенность вносят олигосахариды (N- и O-гликаны). Учитывая возможность присоединения сотен разных гликанов на 1 участок белка, общую гетерогенность, например, эритропоэтина можно оценить четырёхзначным числом вариантов.

Совокупность современных методов изучения профиля гликозилирования белков (ВЭЖХ-МС с различными видами хроматографии, КЭ-МС, ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием и т.д.) позволяет получить разнородные результаты, что зачастую приводит к серьёзным трудностям в их интерпретации. Например, при изучении мест гликозилирования белка и оценке популяции олигосахаридов на пептидном уровне, может быть получена информация, не коррелирующая с получаемыми спектрами нативного белка, а также результатами исследования его субъединиц. Таким образом, интерпретация совокупности данных даже для одного препарата зачастую требует недели работы нескольких аналитических химиков высокой квалификации.

Научный коллектив Лабораторного комплекса НТУ «Сириус» за последние годы разработал робастный ВЭЖХ-МС/РП подход, обеспечивающий надежное определение профилей N- и O- гликозилирования по сайтам для нескольких препаратов из различных семейств высокогликозилированных белков. Комбинации используемых в пробоподготовке ферментов и оптимизированные условия разделения и детектирования гликопептидов позволяют сравнивать гликановые профили биоаналога и оригинального препарата по каждому из сайтов гликозилирования в отдельности, что обеспечивает максимальную информативность с точки зрения сопоставимости гликозилирования.

Библиографические ссылки

1. Решение Совета ЕЭК от 03.11.2016 № 89» Об утверждении Правил проведения исследований биологических лекарственных средств Евразийского экономического союза», 2023. – 788с.
2. Рекомендация Коллегии ЕЭК от 27.12.2022 № 49 «О Руководстве по составлению документации по химическому и фармацевтическому качеству для исследуемых лекарственных средств, применяемых в клинических исследованиях», 2022. – 61с

Много-остаточный хроматографический метод в санитарно-гигиеническом контроле импортируемой сельскохозяйственной плодоовощной продукции

*Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е.
ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи
lydiabondareva@gmail.com*

Пестициды применяются на сельскохозяйственных полях для борьбы с вредителями, болезнями и сорняками или их предотвращения с целью поддержания урожайности. В то время как мировое количество используемых пестицидов оставалось стабильным в течение последнего десятилетия и составляло ~2,6 млн тонн в год, токсичность применяемых пестицидов по отношению к беспозвоночным и растениям значительно возросла. В связи с этим возникает проблема по оптимизации определения перечня пестицидов из одной пробы исследуемого сырья, в данном случае сельскохозяйственной плодоовощной продукции. В Российскую Федерацию импортируется большая часть овощей и фруктов, в том числе и экзотических. Для служб санитарно-гигиенического контроля данной продукции наличие методов много-остаточного определения заявленных и/или незаявленных контаминантов/пестицидов – это важная и своевременная задача.

QuEChERS в сочетании с жидкостной (ЖХ) или газовой хроматографией (ГХ) в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (МС/МС) доказал свою эффективность и простоту с удовлетворительными аналитическими характеристиками. С помощью данного методического подхода разработаны методические указания по определению 42 наименований пестицидов различного класса в цитрусовых и зерновых.

Независимо от используемой методики анализа, тестирование остаточных количеств химических веществ на уровне предела обнаружения требует тщательного подхода при выявлении и последующей количественной оценке остаточных количеств пестицидов. Первоначальный результат, полученный в результате анализа в нашей лаборатории, тщательно оценивался и воспроизводился с помощью второго анализа, включая определение уровня извлечения. И это было особенно важно для незаявленных веществ или тех, которые превышают допустимые нормативы.

Определение буферов Гуда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Боровкова Д.А., Тимина М.С., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.

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

nb.rozhmanova@mail.ru

Буферы Гуда представляют собой цвиттерионные соединения, поддерживающие значения pH растворов, близкими к таковым для биологических сред. Это важно, поскольку pH влияет на электростатические взаимодействия между заряженными группами натуральных белков, и его изменение может привести к их биологической активности. Эти цвиттерионные соединения, описанные и протестированные Норманом Гудом лишь в конце прошлого века, широко используются в микробиологии, биохимии, фармакологии и биотехнологии, в частности для разделения и выделения различных биологических субстанций. Определенную проблему представляет присутствие микроколичеств этой группы соединений в чистых препаратах. Однако, в научной литературе отсутствуют методики простого и надежного способа определения буферов Гуда, что явилось целью настоящего исследования.

Структура молекул и свойства буферов Гуда схожи с аминокислотами. В водных растворах молекулы буферов Гуда являются цвиттер-ионами, то есть обладают способностью протонироваться в кислых и депротонироваться в щелочных средах, поэтому для их разделения можно использовать катионообменный или анионообменный варианты ЖХ. Первоначально, для оценки ионного состояния аналитов и выбора рабочих значений pH были построены диаграммы распределения ионных форм по заряду.

Изучены различные варианты хроматографического разделения 10 различных буферов Гуда на сильно- (C1P, 100x4,6 мм, 5 мкм, Аквилон) и слабокислотном (C12P, Портлаб) катионообменных сорбентах. В оптимальных условиях на колонке с сульфокатионообменником получено разделение модельной смеси из пяти компонентов. Также рассмотрены возможности разделения буферов Гуда на слабоосновном (Zorbax NH₂, 250 × 4,6 мм, 5 мкм, Agilent) и сильноосновном (PRP-X100, 150 × 4,6 мм, 5 мкм, Hamilton) анионообменниках. Наиболее селективное разделение достигнуто при использовании сильноосновной анионообменной колонки PRP-X100 на основе сополимера стирола и дивинилбензола с триметиламмониевыми функциональными группами, на которой при использовании карбонатного элюента получено разделение семи компонентов буферов Гуда.

Были исследованы возможности кондуктометрического и спектрофотометрического детектирования буферов Гуда. Сравнительный анализ спектров поглощения показал более высокую чувствительность спектрофотометрического детектирования в щелочных элюентах, что подтвердило перспективность использования спектрофотометрического детектирования в низковолновой области спектра при 215 нм в щелочных элюентах.

Для трех буферов Гуда (HEPES, TAPS, BICINE) построены градуировочные зависимости, рассчитаны метрологические характеристики, определены пределы обнаружения, составляющие $(1-3) \times 10^{-6}$ моль/л.

Разработка высокочувствительных тест-систем на основе магнитного концентрирования иммунных комплексов и изотермической амплификации для детекции бактериальных патогенов в молочной пищевой продукции

Бызова Н.А., Сафенкова И.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

*Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, г. Москва
nbyzova@inbi.ras.ru*

Нормативы по выявлению патогенных микроорганизмов в молочной продукции требуют обеспечения низкого предела обнаружения, соответствующего единичным клеткам в пробе. Целью работы являлось создание высокочувствительной тест-системы, в которой объединены магнитное концентрирование клеток, изотермическая амплификация специфических ДНК и иммунохроматографическая регистрация ее продуктов. Тест-систему разрабатывали на примере детекции клеток *Salmonella enterica*. Анализ включал: иммунное распознавание клеток, магнитное концентрирование, введение ДНК-зондов, изотермическую амплификацию ДНК-зондов, иммунохроматографическое разделение и детекцию. Общая продолжительность анализа не превышала 1 час. Для иммунного распознавания использовали пару моноклональных антител, специфичных к *S. enterica*, – одно антитело биотинилировали и иммобилизовали на поверхности магнитных частиц, покрытых стрептавидином, а второе метили ДНК-зондом. С помощью функционализированных магнитных частиц осуществляли концентрирование клеток с отделением от компонентов матрикса. В качестве ДНК-зонда использовали аптамер, специфично распознающий Fc-фрагмент иммуноглобулинов G. Для повышения чувствительности анализа проводили изотермическую амплификацию на основе CRISPR/Cas12a, распознавая аптамер в составе иммунного комплекса. В результате Cas12a приобретал транс-нуклеазную активность и разрезал олигонуклеотид-зонд. Далее на тест-полоске происходило концентрирование разрезанного зонда в тестовой зоне, приводящее к окрашиванию для бесприборной регистрации результатов тестирования. Показано, что использование в анализе конъюгата наночастиц золота с аптамером вместо аптамера на 1–2 порядка увеличивает присутствие аптамера в комплексе, тем самым обеспечивая более чувствительный анализ. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности предложенного подхода для выявления бактериальных патогенов в пищевой продукции. Дальнейшие работы будут включать апробацию и валидацию тест-системы в контаминированных пробах молока.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-46-10011.

Окситермография как аналитический метод изучения распределения органического вещества на поверхности кожи человека

Волошина Е.С., Зувев Б.К., Зайцева А.Е., Михайлова А.В.

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

zubor127@yandex.ru

Физические и физико-химические свойства кожного покрова в настоящее время оцениваются с помощью различных неинвазивных методов: акустических, оптических, механических и электрических. Информация, получаемая с помощью этих методов плохо сопоставима, и позволяет характеризовать лишь одну из сторон сложного, динамично изменяющегося объекта. Параметры и характеристики, отражающие физические и физико-химические свойства в норме и при патологии плохо определены, причем на эти измерения влияет площадь контакта. Информация дает весьма приблизительную оценку.

Известно, что узелки воспалительных акне могут быть до 0,5 см в диаметре. Используемые в настоящее время анализаторы имеют контактные окна больших размеров – 1-2 см. В этом случае сигнал о жирности складывается из отклика акне (интересующая зона) и компонентов себума самой кожи. Поэтому необходим аналитический метод исследования небольших участков кожи человека, позволяющий получать информацию, характеризующую «локальную жирность» кожи. Это поспособствует выбору оптимальных методов лечения акне и ухода за такой кожей лица.

Цель работы – оценить возможности метода экспресс-окситермографии для «локального» определения органического вещества (ОВ) и изучения распределения на поверхности кожи лица человека.

Предложен аналитический подход для диагностики органического вещества, находящегося на поверхности кожного покрова человека. Подход основан на сочетании пробоотбора с методом определения – окситермографией. Пробоотборником служит кварцевая палочка с шероховатой торцевой поверхностью, которая прижимается к анализируемому участку кожи человека. Площадь контакта пробоотборника с кожей человека 0,3 см². Определяется количество кислорода, который расходуется на окисление органического вещества, перенесенного с поверхности кожи человека на поверхность пробоотборника. Показатель аналогичный ХПК, который используется для определения суммарного содержания органического вещества в воде. Метод не требует химических реактивов, поскольку окисление органического вещества осуществляется в потоке воздуха. Диапазон определяемых содержаний органических веществ 41-250 мкг О₂/см². При этом относительное стандартное отклонение находится в пределах от 0.01 до 0.05. Предложенный метод анализа состояния кожи человека по показателю «жирность кожи» может быть применим как рутинный контроль в области медицинской косметологии, например, при лечении акне.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было

Разделение и концентрирование фенил- и индолкарбоновых кислот методом капиллярного электрофореза

Ганиева А.Ш., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

st110520@student.spbu.ru

Ковалентные покрытия с реализацией режима капиллярной электрохроматографии играют определяющую роль в обеспечении высокой эффективности и селективности разделения, предотвращая адсорбцию определяемых соединений на стенках кварцевого капилляра. Преимуществом ковалентных покрытий является их стабильность, не зависящая от значений pH фонового электролита (ФЭ), природы анализируемого образца, температуры или концентрации солевых добавок.

Использование катионных модификаторов в электрофоретических системах способствует более избирательному разделению аналитов за счет различных взаимодействий с ними, генерирует стабильный анодный электроосмотический поток (ЭОП) и значительно сокращает время анализа. Одним из таких модификаторов является ковалентное покрытие на основе катиона имидазолия, аналитические возможности которого обсуждаются в данном сообщении.

В работе проведен синтез катионного ковалентного покрытия внутренних стенок кварцевого капилляра на основе имидазолиевого катиона; воспроизводимость по электроосмотическому потоку (ЭОП) составила 99%. Морфология синтезированного покрытия оценена методом СЭМ. Толщина синтезированного покрытия составила 105–160 нм. На модельных системах фенил- и индолкарбоновых кислот (*фенилмолочная, фенил-янтарная, фенилбутановая, индолмолочная, индолпропионовая, индолакриловая, гидроксиминдальная, гомогентизиновая, гомованилиновая, гидроксиндолуксусная кислоты*) – диагностических маркеров аденокарциномы поджелудочной и молочной желез, гипертонии, заболевания почек и других патологий – оптимизированы условия (концентрация и pH ФЭ, природа и объем органической добавки) их разделения методом капиллярного электрофореза: 10 мМ фосфатный буферный раствор pH=4.2 с 10% (объемн.) добавкой ацетонитрила. Результаты сопоставлены с разделением этих же аналитов на немодифицированном капилляре и с применением динамического покрытия на основе традиционно используемого катионного модификатора ЦТАБ, а также ковалентных покрытий на основе алкилзамещенных бутил- и октил-имидазолиевых катионов.

Выявлены возможности внутрикапиллярного концентрирования фенил- и индолкарбоновых кислот с применением синтезированного покрытия. Электростэкинг позволил сконцентрировать аналиты в 106 - 512 раз и снизить пределы обнаружения до 4 – 72 нг/мл. Принципиальная особенность синтезированного ковалентного покрытия на основе катиона имидазолия заключается в том, что на нем можно определять аналиты как кислотной, так и основной природы, что продемонстрировано на примере смеси биогенных аминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-13-00378

Разделение флавоноидов методом ТСХ и их денситометрическое определение с использованием внутренних стандартов

*Горожанкина В.Н., Тертышникова О.А., Карпов С.И.
Воронежский государственный университет, г. Воронеж
karsiv@mail.ru*

Актуальность изучения флавоноидов обусловлена перспективами применения этих веществ в медицине и промышленности, наблюдается непрерывно растущий интерес к исследованию влияния флавоноидов на организм человека и к разработке способов их определения. Для изучения полифенолов применяют спектроскопические (недостаточно селективные) и хроматографические (ВЭЖХ) методы анализа. Методом с удовлетворительной экспрессностью при разделении и определении флавоноидов можно считать хроматографию в тонком слое сорбента. В настоящее время использование денситометрического детектирования расширяет возможности ТСХ для полуколичественного и количественного анализа флавоноидов.

Выбор условий для хроматографического разделения и определения веществ является важной задачей исследования. Изменение состава подвижной фазы наиболее экономичный способ повышения качества хроматографической методики, который влияет на параметры удерживания, хроматографическую эффективность слоя сорбента, разрешение зон аналитов. Изучены системы элюентов на основе амилового спирта и этилацетата как наиболее подходящие с учетом литературных данных.). Установлено, что при составе ПФ1 (амиловый спирт-уксусная кислота-вода (2:1:1)) пятна более размыты, чем для ПФ2 (хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (2:2:1)). Эффективность слоя сорбента при удерживании в тонком слое рутина и нарингина выше при составе ПФ на основе амилового спирта; для кверцетина и (+)-катехина напротив, эффективность выше при элюенте на основе этилацетата.

Проведен анализ денситометрического определения кверцетина с использованием в качестве внутренних стандартов (+)-катехина, нарингина и рутина. Использование указанных флавоноидов в качестве внутренних стандартов дает возможность улучшить метрологические характеристики методики определения флавоноидов методом ТСХ с денситометрическим детектированием, в том числе увеличить линейность градуировочной зависимости при $c = 0,3 - 3,0$ мг/мл и снизить предел обнаружения кверцетина до 0,25 мг/мл (внутренний стандарт – нарингин) и до 0,27 мг/мл (внутренний стандарт – (+)-катехин). Минимальная величина относительного стандартного отклонения S_r при определении концентрации кверцетина с использованием в качестве внутреннего стандарта составляет: $S_r = 0,04$ (вн. ст. – нарингин) и $S_r = 0,09$ (вн. ст. – (+)-катехин). Отмечено, что метод внутреннего стандарта позволяет нивелировать погрешности определения флавоноидов, связанные с пробоотбором, нанесением пробы и особенностями тонкого слоя сорбента. Использование внутреннего стандарта повышает точность и воспроизводимость результатов денситометрического определения кверцетина при разделении методом ТСХ.

Возможности и ограничения биосовместимых глубоких эвтектических растворителей для экстракции биологически активных веществ из лекарственных трав

Давыдова Е.Г., Шишов А.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург
davkat@mail.ru, andrey.shishov.rus@gmail.com*

Природные глубокие эвтектические растворители (ПГЭР), содержащие компоненты биологических систем, например, сахара и аминокислоты, являются экологически безопасными, биоразлагаемыми и биосовместимыми, что открывает новые возможности для их использования в извлечении биологически активных веществ (БАВ) из лекарственного растительного сырья. Эти свойства позволяют не только эффективно экстрагировать БАВ, но и использовать полученные экстракты непосредственно для производства биологически активных добавок, а также для создания медицинских и косметических средств. Таким образом, ПГЭР могут служить одновременно и средством извлечения, и компонентом конечного продукта, что существенно упрощает технологический процесс и снижает его стоимость.

Содержание экстрактивных веществ, согласно фармакопейным статьям, определяется после одно- и многократной экстракции одним или несколькими растворителями. Кроме того, определяется общее количество БАВ и балластных веществ. В первом случае, использование ГЭР позволит сократить временные затраты и расход экстрагентов, а во втором дает возможность селективного выделения и определения разных классов соединений, путем подбора соответствующего ПГЭР. Следует отметить, что ПГЭР на основе сахаров и аминокислот имеют гидрофильный характер, это определяет их избирательность в извлечении БАВ. Сравнительный анализ экстрактов лекарственных трав, различающихся по содержанию гидрофильных и гидрофобных веществ показал применимость ПГЭР на основе аминокислот и сахаров для селективного извлечения первых.

Несмотря на значительный потенциал, использование ПГЭР в данной области сталкивается с рядом ограничений, связанных прежде всего, с подбором способа приготовления для избежания нежелательных реакций, связанных, например, с карамелизацией сахаров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда РФ (24-43-02023). Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре СПбГУ, в подразделениях: «Методы анализа состава вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»

Разделение и концентрирование в биосенсорных системах

Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр

«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, г. Москва

dzantiev@inbi.ras.ru

Большинство биосенсоров, реализующих взаимодействие детектируемых соединений с биологическими рецепторными молекулами (антителами, аптамерами и др.), основано на использовании гетерогенных взаимодействий для формирования специфических комплексов и их последующей регистрации. При этом использование носителей разных типов для проведения таких взаимодействий обеспечивает возможности для минимизации влияния компонентов проб на регистрируемые сигналы (посредством разделения реагирующих веществ) и высокочувствительного обнаружения аналитов (посредством концентрирования аналитов на поверхности носителей). В сообщении будут представлены результаты изучения влияния свойств нанодисперсных и мембранных носителей на характеристики биосенсорных систем с их использованием. Рассматриваются виды биосенсорных систем, в которых реализуются процессы разделения и концентрирования, в том числе возможности их применения для экспрессного внелабораторного тестирования при контроле экотоксикантов.

Изучены конъюгаты, получаемые при иммобилизации антител и аптамеров на поверхности наночастиц разного состава размеров и формы, включая частицы золота и магнетита. Охарактеризована степень сохранения реакционной способности биорецепторных молекул при разных способах иммобилизации, способы снижения их степени инактивации. Рассмотрена динамика связывания низкомолекулярных аналитов при взаимодействии с диспергированными конъюгатами. Описаны возможности применения магнитных сорбентов для быстрого выделения целевых соединений из разных видов матриц тестируемых проб.

Представлены результаты математического описания взаимодействий аналитических реагентов в проточных мембранных биосенсорных системах. Для иммунохроматографического определения низко- и высокомолекулярных соединений рассмотрены факторы, лимитирующие их пределы обнаружения и способы обеспечения высокочувствительного тестирования, включая схемы с разделением стадий взаимодействия и агрегацией функционализированных нанодисперсных носителей.

Показано применение рассмотренных закономерностей для выявления аналитов разных классов – пестициды, антибиотики, микотоксины и др. Предложенные подходы, сохраняя экспрессность тестирования – не более 20 мин., позволяют снизить пределы обнаружения на 1-2 порядка. Рассмотрены характеристики количественных мембранных тест-систем с прямой регистрацией окрашенных маркеров и с разными вариантами нанозимного усиления. Предложенные системы характеризуются степенью выявления целевых аналитов от 85% при среднем отклонении результатов измерений не более 15%, что определяет их конкурентный потенциал для контроля сельскохозяйственной продукции и экологического мониторинга.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 25-14-00421).

Микроволновая пробоподготовка образцов тканей молочной железы малой массы в реакционных мини-сосудах – способ концентрирования элементов для МС/АЭС-ИСП анализа

Догадкин Д.Н.¹, Громяк И.Н.¹, Тюрин Д.А.¹, Зайчик В.Е.², Колотов В.П.¹

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

²*Медицинский радиологический научный центр, г. Обнинск, Калужская обл.*

denisnd@mail.ru

Определение содержания макро- и микроэлементов в биологических образцах малой массы (от 10 мг) имеет огромное значение для развития металлопротеомики и диагностики состояния биосистемы живых организмов и растений. Так, для понимания происходящих изменений в физиологии и биохимии молочной железы, а также для выявления признаков патологии ткани по содержанию химических элементов, необходимо представлять, как меняется содержание важных для жизнедеятельности элементов при возникновении злокачественной опухоли. Элементный анализ такого рода образцов методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП), которые наилучшим образом подходят для одновременного определения большого количества макро- и микроэлементов, требует предварительного перевода проб в раствор. Кислотная минерализация в микроволновой системе позволяет эффективно осуществлять растворение биологических образцов, однако стандартный объем автоклавов (50-120 см³) далеко не всегда подходит для их количественного анализа. Необходимость значительного разбавления получаемых растворов заметно ухудшает метрологические характеристики определения элементов на уровне мкг/г и ниже в образцах массой 10-50 мг.

Разработанное в нашей лаборатории конструктивное решение позволяет разместить на одном уровне в нижней части стандартного автоклава микроволновой системы MARS-5 три мини-сосуда (с внутренним объемом 3 см³), изготовленные из фторопласта. Крышки сосудов снабжены трубками, обеспечивающие разложение проб в общей газовой атмосфере мини-сосудов и основного автоклава без перетока паров, благодаря одновременному нагреву всех объемов системы. Использование мини-сосудов дало возможность существенно уменьшить объем получаемого для анализа раствора и понизить пределы обнаружения элементов почти в 10 раз по сравнению с автоклавами объемом 100 см³.

Таким образом, оказалось возможным провести сравнение элементного состава в более чем 80 образцах гистологически подтвержденных здоровых и злокачественно перерожденных тканях молочной железы. Обнаружено значительное (иногда более чем на порядок) увеличение содержания ряда элементов, в частности Mg, Cu, Zn, Rb и др., по сравнению со здоровой тканью. Наблюдаемый феномен может быть связан с нарушениями механизмов внутриклеточного транспорта и метаболизма элементов, которые возникают при малигнизации железистых клеток. Такие нарушения могут привести к изменению проницаемости клеточных мембран и чрезмерному накоплению ряда элементов в клетках. Обнаруженный эффект многократного увеличения содержания некоторых химических элементов в злокачественных опухолях молочной железы может быть использован для разработки метода ранней диагностики раковых заболеваний и контроля эффективности терапевтического лечения.

Разработка иммунохроматографических тест-систем для экспрессного выявления стимуляторов роста в мясных продуктах

Зверева Е.А., Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр

«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, г. Москва

zvereva@yandex.ru

Незаконное использование агонистов бета-адренорецепторов (бета-агонистов) для увеличения конверсии кормов и стимуляции роста является серьезной проблемой в животноводстве из-за негативного действия этих соединений на здоровье потребителей. Поэтому востребованы простые и быстрые аналитические методики для внелабораторного тестирования мясной продукции на наличие в ней бета-агонистов. Перспективным средством для первичного широкого скрининга мясной продукции являются иммунохроматографические тест-системы (ИХТС). Однако их применение эффективно лишь в сочетании с простой и быстрой пробоподготовкой.

Нами разработаны ИХТС распространенных бета-агонистов – кленбутерола и рактопamina, в которых в качестве маркеров используются наночастицы золота (НЧЗ). Показаны преимущества замены обычно используемых конъюгатов НЧЗ со специфическими антителами на комбинацию немодифицированных специфических антител и конъюгатов НЧЗ с антивидовыми антителами. Проведено сравнение различных протоколов подготовки образцов мяса для тестирования с помощью разработанных ИХТС. Условия подготовки проб оптимизированы для сокращения продолжительности при сохранении высокой степени извлечения бета-агонистов. Выбранная схема пробоподготовки включала стадии гомогенизации образца, экстракции ацетонитрилом, выпаривания и растворения полученного экстракта в рабочем буфере для иммунохроматографии. Калибровочная кривая иммунохроматографического определения кленбутерола в мясных экстрактах характеризовалась инструментальным пределом обнаружения 0.025 нг/мл. При тестировании образцов мяса, содержащих кленбутерол, показана высокая степень извлечения аналита – 86–104%.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности и конкурентоспособности разработанных тест-систем и методик пробоподготовки для первичного контроля бета-агонистов в мясной продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-26-00214).

Применение ионной жидкости в качестве нового дериватизирующего реагента для ВЭЖХ-МСВР определения стероидных гормонов в моче

Зорина М.О.¹, Темердашев А.З.¹, Коншина Дж.Н.¹, Коншин В.В.¹, Фэн Ю.-Ц.²

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

²*Уханьский текстильный университет, г. Ухань*

zorinaamaria@gmail.com

Стероидные гормоны являются маркерами различных заболеваний, вследствие чего их высокочувствительное и селективное определение в биологических жидкостях имеет важное значение для целей клинической диагностики. Одним из распространенных этапов пробоподготовки при определении стероидных гормонов является дериватизация гидроксиламином, позволяющая значительно повысить чувствительность ВЭЖХ-МС определения стероидов. Несмотря на очевидные преимущества, данный реагент обладает рядом недостатков, среди которых можно отметить формирование изомеров (син- и анти- форм), длительное время пробоподготовки и возможную деградацию аналитов вследствие жестких условий реакции. Кроме того, в настоящее время существует потребность в разработке новых подходов к пробоподготовке, отвечающих критериям зеленой химии. Одним из возможных решений может являться применение ионных жидкостей в качестве реагентов для дериватизации.

В представленной работе рассмотрено применение новой ионной жидкости 3-(2-гидразинил-2-оксоэтил)-1-метил-1Н-имидазол-3-ия хлорида для дериватизации стероидных гормонов. Проведена апробация предложенного подхода на реальных образцах мочи с их последующим ВЭЖХ-МСВР анализом. Сравнительное исследование характеристик новой ионной жидкости и гидроксиламина, включающее условия реакции дериватизации и чувствительность определения аналитов, показало перспективные результаты для дальнейшего изучения нового реагента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 24-43-00003) и NSFC (22361132526), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Новые дериватирующие реагенты для ВЭЖХ-МСВР определения стероидных гормонов в моче

Зорина М.О.¹, Темердашев А.З.¹, Доценко В.В.¹, Киндон В.К.¹, Афонин М.Б.², Фэн Ю.-Ц.³

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

²*Научно-технологический университет «Сириус», федеральная территория «Сириус»*

³*Уханьский текстильный университет, г. Ухань*

zorinaamaria@gmail.com

Определение стероидных гормонов в биологических жидкостях человека проводят в целях клинической диагностики различных заболеваний. В этом случае возникает необходимость в исследовании стероидного профиля человека, которое позволяет получить более полную картину течения заболевания для дальнейшей корректной постановки диагноза пациенту. Однако, возможность одновременного ВЭЖХ-МС определения стероидных гормонов, относящихся к различным классам, затруднена, поскольку эффективность ионизации некоторых эстрогенов и кортикостероидов значительно выше в режиме регистрации отрицательных ионов. Решением данной проблемы может являться дериватизация реагентами, являющимися производными гидразина. Полученные дериваты способны эффективно ионизироваться в режиме регистрации положительных ионов, что приводит к увеличению чувствительности определения аналитов.

В данной работе изучается применимость 2-гидразинил-1,3-бензотиазола 4-амино-4Н-1,2,4-триазола и 2-гидразинил-1Н-бензимидазола в качестве новых реагентов для дериватизации стероидных гормонов. Проведено сравнительное исследование новых реагентов и широко используемого для дериватизации стероидов реагента гидроксилamina, включающее характеристики чувствительности и результаты ВЭЖХ-МСВР анализа реальных образцов мочи. Обсуждаются достоинства и недостатки новых реагентов, а также возможности применения для рутинного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-43-00003) и NSFC (22361132526), с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Электрофоретическое определение аминокислот с предварительным концентрированием сульфэтилированными аминополимерами

*Ильин В.А., Петрова Ю.С., Лебедева Е.Л., Голота А.А., Пестов А.В.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
vladislav.ilin@urfu.ru*

Аминокислоты (АК) участвуют в ключевых процессах биосинтеза и обеспечивают физиологическую деятельность организмов. Важной задачей является контроль за содержанием свободных АК в продуктах питания, биологических жидкостях и окружающей среде для оценки состояния здоровья и качества питания.

Ранее нами разработана методика разделения и определения 12 АК методом лигандообменного капиллярного электрофореза (ЛОКЭ), однако данная методика не позволяет разделить все аминокислоты во время анализа в оптимизированных условиях. Для решения данной проблемы требуется их предварительное разделение. Использование перспективных сорбционных материалов позволяет селективно разделить АК и, одновременно, повысить чувствительность их определения.

Целью работы является исследование возможности концентрирования АК сульфэтилированными аминополимерами с последующим определением методом ЛОКЭ. В качестве объектов исследования были выбраны следующие пары АК: аланин-серин, гистидин-треонин, триптофан-тирозин.

Установлены закономерности влияния рН аммиачно-ацетатного буферного раствора на сорбцию АК сорбентами на основе сульфэтилированных хитозана, полиэтиленimina и полиаминостирола. Получены интегральные кинетические кривые сорбции АК. Исследована сорбция АК в динамических условиях.

Установлено, что перспективным материалом для концентрирования АК является сульфэтилированный полиаминостирол со степенью замещения атомов водорода 1.5 в медной форме. Удалось добиться разделения гистидина и треонина сульфэтилированным хитозаном в натриевой форме.

Детектирование доксорубина в плазме крови с использованием люминесцентных наносенсоров

*Коганова Д.Г., Цюпка Д.В., Дрозд Д.Д., Пиденко П.С., Горячева О.А., Горячева И.Ю.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
Koganovadara43@gmail.com*

По данным Всемирной организации здравоохранения, онкологические заболевания являются второй ведущей причиной смертности в мире. Основным медикаментозным методом лечения онкологии является химиотерапия. Доксорубин (Докс) - препарат группы антрациклиновых антибиотиков, входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения для борьбы со злокачественными образованиями различного происхождения. Применение Докс имеет ряд недостатков, заключающихся в воздействии на злокачественные и здоровые клетки, а также обладает высокой кардио-, цито- и нейротоксичностью. В связи с этим необходимо постоянно контролировать концентрацию Докс в организме пациентов. Известны несколько методов количественного определения Докс в жидкостях и тканях организма, самым распространенным подходом является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с различными типами детекторов. Несмотря на широкое применение, метод ВЭЖХ имеет ряд недостатков, связанных прежде всего с длительностью проведения анализа, использованием дорогостоящего оборудования и высококвалифицированных специалистов.

В данной работе представлен простой, быстрый метод определения Докс в плазме крови, основанный на тушении люминесценции КТ, что позволит применять для корректировки химиотерапии. Установлено, что эффективность тушения люминесценции КТ в присутствии Докс зависит от различных параметров. Изучено, влияние концентрации КТ в воде и в плазме крови, наибольшая чувствительность к Докс достигается с КТ при оптической плотности 0,05. Для оценки влияния матричных компонентов плазмы крови было изучено несколько разбавлений плазмы. Оптимальное разбавление составило в 25 раз, значение предела обнаружения составило 0,02 мкг/мл, константа Штерна-Фольмера – $5,6 \text{ M}^{-1}$, что сопоставимо со значениями для определения в воде. Результаты определения Докс в образцах крови человека показывают, что разработанный метод имеет хорошую повторяемость и точность. Достоверность предложенного метода была подтверждена сравнением результатов с методом ВЭЖХ-УФ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-00380).

Определение клиохинола и нитроксолина в продуктах питания методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием

Кострикин Н.М.^{1,2}, Пеньков Т.Д.¹, Гончарова Ю.В.², Баиров А.Л.¹, Мелехин А.О.¹

¹Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир

²Российский биотехнологический университет, г. Москва

nikita.kostr1999@gmail.com

Клиохинол и нитроксолин – производные 8-оксихинолина – представляют собой важный класс гетероциклических соединений, широко используемых в медицинской практике с начала XX века благодаря выраженной антибактериальной, противогрибковой и антипротозойной активности. Применение этих веществ в ветеринарии и сельском хозяйстве вызывает обоснованные опасения, связанные с возможностью накопления их остатков в пищевых продуктах, что может представлять потенциальную угрозу здоровью человека. Остаточные количества препаратов в пище могут приводить к серьезным последствиям для здоровья человека, в том числе развитию антибиотикорезистентности. В результате, в некоторых странах эти препараты были запрещены для использования в качестве ветеринарных средств для животных, предназначенных для производства продуктов питания, а в некоторых – для них установлены максимально допустимые уровни (МДУ) в пищевых продуктах. Например, в Южной Корее МДУ нитроксолина в мясе составляет 0.01 мг/кг. Для проведения мониторинга и обеспечения безопасности пищевой продукции необходима разработка надежных и высокочувствительных методов определения этих соединений в пищевых продуктах животного происхождения и кормах.

Цель настоящей работы состояла в выборе условий выделения клиохинола и нитроксолина из пищевых продуктов и проведении сочетания предложенной пробоподготовки с последующим определением аналитов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии–тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС).

Выбраны условия хроматографического разделения и определения клиохинола и нитроксолина методом ВЭЖХ-МС/МС. Разработанная процедура пробоподготовки включала следующие этапы: гомогенизацию образца и взятие навески массой 1.00 ± 0.01 г; добавление внутреннего стандарта (100 мкл, 1 мкг/мл); экстракцию целевых соединений ацетонитрилом (3 мл); добавление подкисленной воды (3 мл, pH 4.0) и хлорида натрия (1 г); центрифугирование и отбор органического слоя; концентрирование экстракта в токе азота; очистку методом твердофазной экстракции (Oasis HLB); элюирование аналитов метанолом; упаривание элюата и перерастворение в подвижной фазе и фильтрование через шприцевой фильтр. Показано, что предложенная процедура позволяет выделять аналиты из меда, молока, мяса, печени, яиц и сливочного масла. Валидация методики была проведена с использованием указанных пищевых матриц на трех уровнях концентраций. Рассчитаны аналитические характеристики методики. Диапазон определяемых концентраций составил от 5 до 500 мкг/кг. Методика отличается хорошей правильностью и воспроизводимостью ($s_r < 0,15$).

Работа выполнена в рамках НИР «Разработка комплекса методик для определения остаточного количества ветеринарных препаратов методом жидкостной хроматографии с масс-детектором».

Экспрессный колориметрический способ определения тиабендазола на поверхности овощей и фруктов

Кочеткова М.А., Смирнова Д.Д., Тимофеева И.И., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

maria.kochetkova@spbu.ru

Широкое использование пестицидов в сельском хозяйстве способствует их накоплению в продуктах питания, что может представлять угрозу для здоровья человека. В качестве средства защиты фруктов и овощей от грибковых заболеваний часто применяется бензимидазольный пестицид тиабендазол. Данный фунгицид обладает высокой устойчивостью и преимущественно находится в кожуре плодов и овощей. Тиабендазол классифицируется как потенциально канцерогенное соединение, способное нарушать функционирование щитовидной железы. В связи с этим мониторинг содержания тиабендазола в пищевых продуктах является важным аспектом обеспечения их безопасности. Традиционные способы определения тиабендазола во фруктах и овощах предполагают трудоемкую пробоподготовку и использование дорогостоящего оборудования. Кроме того, такие способы не позволяют проводить контроль качества продуктов питания во внелабораторных условиях. Поэтому актуальным является создание экспрессного, простого и дешевого способа определения тиабендазола во фруктах и овощах, который позволит проводить анализ *on site*.

В данной работе разработан визуально-колориметрический тест-способ определения тиабендазола на поверхности кожуры фруктов и овощей. Способ основан на изменении окраски экстракционной смеси за счет образования окрашенного комплекса тиабендазола с переходными металлами в среде эвтектического растворителя, состоящего из природного терпеноида и первичного амина. Природный терпеноид обеспечивает контрастное изменение окраски, а амины в составе дизайнерского растворителя создают щелочную реакцию среды, которая способствует протеканию реакции комплексообразования. Концентрацию тиабендазола определяют по изменению окраски экстракционной смеси с помощью камеры смартфона или визуально с использованием цветовой шкалы. Предел обнаружения разработанного способа составляет 0.6 мг/кг. Тест-способ был применен при определении содержания тиабендазола на поверхности кожуры фруктов и овощей методом визуальной и цифровой колориметрии.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 24-13-00118, <https://rscf.ru/project/24-13-00118/>).

Комбинированное хроматографическое определение продуктов деградации в кофейной и хлорогеновой кислотах

Ксенофонтова Т.Д.^{1,2}, Барановская В.Б.^{1,2}

¹НИТУ «МИСИС», г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Ksenofontovat@bk.ru

Гидроксикоричные кислоты занимают важное место в химической, фармацевтической, медицинской и пищевой промышленности. Среди них особое внимание привлекают кофейная и хлорогеновая кислоты — биологически активные соединения с выраженными антиоксидантными свойствами, способными предотвращать окисление липидов и белков. Благодаря этому их рассматривают в качестве перспективных компонентов пищевых добавок и средств для увеличения срока хранения продукции. Однако в процессе хранения данные кислоты склонны к деградации, протекающей по различным механизмам, включая изомеризацию, дегидратацию и окисление [1, 2]. Эти процессы приводят к образованию как изомерных форм гидроксикоричных кислот, так и низкомолекулярных продуктов распада, включая хинную кислоту (вследствие гидролиза эфирной связи в хлорогеновой кислоте) и различные фенольные производные. Накопление подобных соединений может негативно влиять на стабильность и безопасность продукции. Поэтому для обеспечения контроля качества требуется чувствительная аналитическая методика, способная определять исходные соединения и продукты их разложения.

С учётом структурного разнообразия продуктов деградации целесообразно применение комплексного аналитического подхода, сочетающего ВЭЖХ для количественного определения основных веществ и нелетучих примесей, а также ГХ-МС — для идентификации летучих и термостабильных продуктов распада с использованием предварительной пробоподготовки (derivatизации).

В работе продемонстрирована возможность использования хроматографических методов для определения продуктов деградации в кофейной и хлорогеновой кислотах.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Библиографические ссылки

1. Xue M., Shi H., Zhang J., Liu Q.-Q., Guan J., Zhang J.-Y., Ma Q. Stability and Degradation of Caffeoylquinic Acids under Different Storage Conditions Studied by High-Performance Liquid Chromatography with Photo Diode Array Detection and High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Collision-Induced Dissociation Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*. 2016; 21(7):948.
2. Dawidowicz A.L., Typek R. Thermal stability of 5-o-caffeoylquinic acid in aqueous solutions at different heating conditions. *J Agric Food Chem*. 2010; 58(24):12578-84.

Селективное определение основных компонентов природных полипептидных антибиотиков методом спектроскопии ЯМР

Кузьмина Н.Е., Моисеев С.В.

Научный центр экспертизы средств медицинского применения

Минздрава России, г. Москва

kuzminan@expmed.ru

Для ряда природных многокомпонентных антибиотиков фармакопейные требования предусматривают нормирование суммарного содержания нескольких основных компонентов. Это затрудняет переход от микробиологических методов контроля качества антибиотиков к физико-химическим, так как не всегда наблюдается корреляция между суммарным содержанием основных компонентов, установленным хроматографическими методами, и активностью антибиотика, определенной микробиологическими методами. Необходимо более жестко стандартизировать содержание основных компонентов таких антибиотиков. Для селективного определения содержания компонентов, нормируемых суммарно, предложено использовать метод ЯМР, который не нуждается в использовании стандартных образцов при идентификации и количественном определении содержания компонентов в смеси компонентов. Разработаны методики селективного определения методом спектроскопии ЯМР содержания компонентов гентамицина сульфата, капреомицина сульфата и полимиксина В. Результаты измерения с использованием этих методик хорошо согласуются с данными, полученными фармакопейным методом ВЭЖХ.

Методические аспекты количественной оценки короткоцепочечных жирных кислот на основе газовой хроматографии в диагностике заболеваний кишечника и нервно-психических расстройств

Куприянова О.В.^{1,2}, Садыкова Р.Г.², Григорьева Т.В.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² Казанский ГМУ Минздрава России, г. Казань

olgakupr2010@mail.ru

Короткоцепочечные жирные кислоты (далее - КЖК) могут играть значительную роль в развитии дисбиоза кишечника, метаболического синдрома, хронических патологий желудочно-кишечного тракта, а также оказывать влияние на нервную систему. Поэтому их можно рассматривать как важнейший показатель при диагностике воспалительных заболеваний кишечника, например, болезни Крона (далее - БК) [1], нарушений обмена веществ (ожирение) [2], а также различных нервно-психических расстройств (расстройство аутистического спектра (далее - РАС) и др.) [3,4].

В настоящей работе представлены методические аспекты определения количественного содержания КЖК методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Для пациентов, страдающих БК, ожирением, РАС, определены фекальные профили КЖК, создан информационный массив экспериментальных и расчетных данных (18 параметров), включающий абсолютные и относительные значения содержания C_2 - C_6 КЖК, а также значения анаэробных индексов. Оценка состояния микрофлоры кишечника проведена на основании сравнительного анализа профиля КЖК у пациентов и здоровых лиц с проведением возможных корреляций между спектром КЖК и клиническим фенотипом больных. При интерпретации данных у пациентов с БК было выявлено снижение как абсолютного содержания отдельных КЖК (C_2 - C_4 и изокилот), так и суммарного количества всех КЖК, а также уменьшение анаэробного индекса по сравнению с контрольной группой, что может указывать на понижение метаболической активности нормальной микрофлоры и дисбаланс аэробных/анаэробных популяций микроорганизмов.

Разработанный подход на основе количественного определения профиля КЖК методом газовой хроматографии может быть полезен в клинической практике при диагностике ряда заболеваний, а также в выборе персонифицированной терапии.

Работа выполнена в рамках проекта №FZSM-2023-0013 госзадания К(П)ФУ.

Библиографические ссылки

1. Маев И.В. ... Куприянова О.В., Григорьева Т.В. Способ скрининговой неинвазивной диагностики болезни Крона методами метаболомно-геномного профилирования. Патент на изобр. RUS 2797449 C1. Заявка №2022107533 от 22.03.2022
2. Krolenko E.V., Kupriyanova O.V. ... Grigoryeva T.V... Shestopalov A.V. Changes of the Concentration of Short-Chain Fatty Acids in the Intestines of Mice with Different Types of Obesity. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2024. 176(3). 347-353.
3. Kupriyanova O.V., Grigoryeva T.V. Diagnostic Value of Short-chain Fatty Acids in Psychoneurology and Methodological Aspects of Quantitative Assessment. *Personalized Psychiatry and Neurology*. 2024. 4 (2). 3-12.
4. Смолко Н.А., Куприянова О.В., Файзуллина Р.А., Григорьева Т.В. База данных анамнестических, соматических и биохимических показателей детей с расстройством аутистического спектра. Свидетельство о регистрации базы данных 2023622045, 21.06.2023. Заявка № 2023621775 от 09.06.2023.

Совместное определение анионов низкомолекулярных органических и неорганических кислот методом капиллярного зонного электрофореза с косвенным детектированием в биологических жидкостях

Лазаретова А.И., Бессонова Е.А., Карцова Л.А., Кирсанов Д.О.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, г. Санкт-Петербург

Lena_pol@inbox.ru

Низкомолекулярные органические и неорганические кислоты играют важную роль в регуляции кислотно-щелочного баланса и участвуют в различных биохимических процессах. Изменения их концентраций в биологических жидкостях служат диагностическими критериями ряда метаболических нарушений, включая нарушения обмена веществ, воспалительные процессы и онкологические заболевания. Современные методики определения этих аналитов используют в качестве высокочувствительных методов анализа газовую и жидкостную хроматографии. Однако при этом требуется проводить анализ для конкретной группы аналитов в несколько этапов с предварительным получением производных, что время- и ресурсозатратно. Поиск подходов совместного определения этих биологически активных веществ (БАВ) весьма актуален. Альтернативным методом определения высокополярных и ионных биологически активных веществ является капиллярный электрофорез (КЭ), позволяющий разделять как органические, так и неорганические кислоты в форме анионов.

Таким образом, цель исследования – разработка селективного и высокочувствительного электрофоретического определения неорганических кислот и низкомолекулярных карбоновых кислот в одном аналитическом цикле для получения характеристичных профилей аналитов в пробах мочи при различных заболеваниях.

При поиске условий определения анионов решались две задачи: выбор способа детектирования (*прямого* – с УФ детектированием или *косвенного* – с введением в фоновый электролит (ФЭ) поглощающей добавки) и оптимизация селективности разделения аналитов. Изучены факторы влияющие на селективность разделения: состав фонового электролита (природа и концентрация поглощающей добавки, и природа введенного модификатора – ЭДТА, ацетонитрила, метанола и пропанола-2) и направление ЭОПа. В случае объектов со сложной матрицей (образцы мочи) выявлены ограничения в селективности разделения анионов органических и неорганических кислот с применением традиционных подходов капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). Найдены условия совместного определения анионов низкомолекулярных органических (предельные, дикарбоновые и гидроксикарбоновые кислоты) и неорганических кислот (хлорид, бромид, фторид, фосфат, сульфат, нитрат, нитрит) методом КЗЭ с косвенным УФ-детектированием без обращения ЭОП. В качестве поглощающей добавки выбрана бензойная кислота. Предложена схема пробоподготовки образцов мочи в сочетании с *on-line* концентрированием – *стэкингом* с большим объемом вводимой пробы. Степень концентрирования анионов – 77-112. В найденных условиях проведена оценка основных метрологических характеристик. Пределы обнаружения ~ 0.001 – 0.025 мкг/мл. Получены электрофоретические профили анионов органических и неорганических кислот в моче здоровых людей и больных с раком простаты с последующей хеометрической обработкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-13-00378. Выражаем благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Роль физико-химических свойств клеточной стенки в минеральном питании и водном обмене растений

Мейчик Н.Р., Никушин О.В., Николаева Ю.И., Кушунина М.А.

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

meychik@mail.ru

Клеточные стенки (КС) корня – это сложноорганизованная и многофункциональная структура. Они первыми контактируют с наружным раствором и модифицируют его состав за счет реакций обмена между ионогенными группами полимерного матрикса стенок и ионами среды, тем самым регулируя поступление веществ в корни растений. Использование методов химии полимеров для оценки физико-химических характеристик клеточных стенок корней позволило выявить важные механизмы, контролирующие поглощающую способность корней как в нормальных условиях минерального питания, так и при абиотическом стрессе, а также получить информацию о том, какова роль физико-химических свойств КС в минеральном питании и водном обмене растений в изменяющихся условиях окружающей среды.

Полученные в работе физико-химические параметры, характеризующие ионообменные свойства матрикса, дали возможность оценить потенциальную ионообменную способность КС корня разных видов растений, а также оценить максимальный коэффициент концентрирования катионов минерального питания или степень накопления катионов в КС корня в зависимости от ионного состава среды. Установлено, что чем меньше концентрация электролита в исходном растворе, тем выше способность клеточных стенок корня к концентрированию катионов. Показано, что если концентрация катионов или ионная сила (I) в растворе составляет 1 мМ, а pH равно 7, то концентрация катионов в стенках в 20–60 раз выше, чем в среде; если $I = 100$ мМ и $pH = 7$, то это соотношение равно 1,5–2 для всех исследованных видов растений. Эти результаты доказывают тот факт, что (а) клеточные стенки корня – это компартмент, где происходит накопление значительных количеств катионов на первой стадии их поглощения из внешней среды; (б) степень накопления определяется pH, ионным составом внешней среды и составом ионогенных групп в клеточных стенках.

Водный режим в клеточных стенках регулируется через набухание их полимерного матрикса, которое изменяется под влиянием состава внешней среды. Однако главный фактор, который определяет способность к набуханию – это степень сшивки полимерных цепей в матриксе КС. Этот параметр нельзя определить экспериментальным путем, однако есть возможность оценить его непрямым методом. Установлено, что чем выше степень сшивки полимеров, тем ниже коэффициент набухания полимерного материала в воде. В соответствии с этими данными и результатами об измерении коэффициента набухания в воде клеточных стенок можно заключить, что в ряду бобовые, злаки, маревые степень сшивки полимеров в КС шпината и сведы выше по сравнению с другими растениями, т.к. у первых коэффициент набухания в воде в 2 и 4 раза меньше, чем у пшеницы и бобовых соответственно. Определено, что степень сшивки полимеров в КС корней растений не превышает 4 %, так как такие значения этого показателя характерны для синтетических карбоксилсодержащих ионитов с подобными значениями коэффициентов набухания в воде. Таким образом существуют отличия в строении полимерного матрикса клеточных стенок разных видов растений, которые обусловлены, в том числе, разной степенью сшивки полимеров в матриксе КС.

Исследование выполнено в рамках государственного задания в МГУ имени М.В. Ломоносова.

Разработка экологически безопасных процедур химического анализа пищевых и биологических объектов с использованием реакционных глубоких эвтектических растворителей

Мещева Д.А., Крехова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, г. Санкт-Петербург
dariameshcheva@mail.ru

Микроэкстракция является важным аналитическим методом, позволяющим проводить эффективное выделение целевых аналитов из образцов со сложным составом, таких как пищевые продукты и биологические жидкости. В основном процедура микроэкстракции основана на механизме физического распределения, где миграция аналитов между фазами определяется их физико-химическими параметрами, однако этот подход часто сопровождается ограничениями, такими как низкая селективность и длительное время экстракции. Современные тенденции в аналитической химии всё больше уделяют внимание на использование реакционной микроэкстракции в качестве альтернативной замены физическому распределению. В этом случае происходит взаимодействие между аналитом и компонентами экстрагента, что значительно повышает эффективность и селективность выделения даже в сложных матрицах. При этом важным направлением является разработка экологически безопасных экстрагентов, способных, с одной стороны, служить средой для микроэкстракции, с другой стороны, принимать участие в химических реакциях, например, в дериватизации аналитов. В последнее время в качестве эффективных экстрагентов себя зарекомендовали глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляющие собой смесь донора и акцептора водородной связи с температурой плавления более низкой, чем у исходных компонентов. ГЭР характеризуются низкой летучестью, высокой термической стабильностью и негорючестью. Кроме того, благодаря возможности варьирования состава и соотношения прекурсоров ГЭР можно синтезировать растворители с заданными параметрами, в том числе реакционные ГЭР.

В данном исследовании была показана возможность *in situ* образования ГЭР из компонентов матрицы пищевых продуктов для последующего определения в них хлорорганических пестицидов. В этом случае жирные кислоты, входящие в состав пищевых продуктов, образовывали ГЭР с природным терпеноидом – тимолом, что способствовало эффективному извлечению в фазу ГЭР неполярных аналитов. Также был разработан способ дериватизации изониазида и адреналина при участии компонентов ГЭР с последующим выделением производных в фазу ГЭР для их определения в биологических жидкостях. Для этого были получены ГЭР на основе тимола и 4-метоксибензальдегида/о-фенилендиамина, где последние выступали в качестве дериватизирующих агентов полярных аналитов.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ ID 115679504.

Применение жидкого азота на стадии гомогенизации при определении хлорорганических пестицидов в сельскохозяйственных культурах методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата

Мусабилов Д.Э.^{1,2}, Гуськов В.Ю.²

¹*Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека, г. Уфа*

²*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа*

guscov@mail.ru

В настоящее время контроль хлорорганических пестицидов (ХОП) в пищевой продукции остается критически важным аспектом обеспечения продовольственной безопасности. Данные соединения обладают выраженной токсичностью, канцерогенностью и способностью биоаккумуляции, представляя долгосрочную угрозу для здоровья человека. Современные методы анализа позволяют детектировать следовые количества ХОП, но их применение требует усовершенствования имеющихся методов пробоподготовки для повышения точности и воспроизводимости. В Российской Федерации определение ХОП в овощах и продуктах их переработки регулирует межгосударственный стандарт ГОСТ 30349-96. Данный стандарт примечателен низкой степенью извлечения аналита, например, для гамма-изомера гексахлорциклогексана (линдана) степень извлечения варьирует в диапазоне 77–88 %. В связи с этим предлагается усовершенствовать методику пробоподготовки при определении сельскохозяйственных культур газохроматографическим методом, основываясь на межгосударственный стандарт, с целью минимизации потери аналита и матричных эффектов.

Началом данного эксперимента послужило получение модельных образцов сельскохозяйственных культур на примере свеклы и репы. Получение модельных образцов выглядело следующим образом: в отдельные емкости с черноземной почвой были посажены образцы свеклы и репы. На стадии роста растения (8–10 см роста) были нанесены разные объемы (5, 10 и 20 мл) водного раствора образца сравнения (линдана) с концентрацией 2,2 мкг/л. Образцы созревали в течение 80–90 суток, затем происходил сбор, очистка от остатков почвы путем промывания проточной водой и расфасовка в маркированные полиэтиленовые пакеты, которые хранили при температуре – 20 °С до начала анализа.

В данном исследовании были применены 2 методики пробоподготовки: 1. Анализируемый образец был разделен на составные части (ботва, кожура и плод), составную часть образца гомогенизировали с помощью погружного блендера в фарфоровом стакане, взвешивали навеску и трижды экстрагировали 50 мл этилацетата на орбитальном шейкере и ультразвуковой ванне в течение 10 минут на каждом приборе. Экстракт декантировали через слой безводного Na_2SO_4 . Полученный объединенный экстракт упаривали досуха на ротационном испарителе. Сухой остаток растворяли в объеме гексана и в делительной воронке очищали растворенный остаток с помощью концентрированной H_2SO_4 , NaHCO_3 и дистиллированной H_2O . Очищенный экстракт снова упаривали досуха на ротационном испарителе, растворяли сухой остаток в объеме гексана и вводили аликвоту в испаритель ГХ. 2. Вторая методика пробоподготовки полностью идентична первой, за исключением того, что на стадии гомогенизации был применен жидкий азот и образцы, после глубокой заморозки, были механически раздроблены до состояния порошка.

Результаты газохроматографического определения линдана в с/х продукции двумя методами пробоподготовки показали значимые различия. Так, способ подготовки пробы без применения жидкого азота показал среднее значение степени извлечения равной 83 %, в то время как применение жидкого азота позволило повысить среднее значение степени извлечения до 98 %.

Определение глютена в продуктах питания методом ВЭЖХ-МС

Плотников А.В., Родин И.А.

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

andrey.plotnikov.msu@gmail.com

Обеспечение качества производства безглютеновых продуктов требует наличия надежных методик определения глютена в продуктах питания. Существующие методики, основанные на количественном определении маркеров отдельных белков глютена и приравниванию полученного содержания к общему содержанию глютена [1], могут приводить к получению некорректных результатов из-за вариаций соотношения белков глютена в реальных продуктах питания, вызванных генетическим разнообразием растительного сырья [2]. В связи с этим возникает необходимость разработки методики количественного определения глютена, устойчивой к вариациям белкового состава в продуктах питания.

В представленной работе использовался подход на основе протеомики с использованием тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения, совмещенной с высокоэффективной жидкостной хроматографией, обеспечивающий высокую селективность детектирования маркерных соединений в сложной матрице продуктов питания.

Был установлен подход к определению маркерных соединений, необходимых для количественного определения белков глютена. Были продемонстрированы отличия белкового состава объектов, произведенных из разных культиваров пшеницы, а также способ нивелирования данных отличий. Проведены эксперименты, подтверждающие воспроизводимость методики, а также по определению содержания глютена в коммерчески доступных продуктах питания. Разработанная методика демонстрирует приемлемую точность и прецизионность при количественном определении глютена. Нижний предел количественного определения глютена составил 10 миллионных долей. Применение большого числа консервативных маркерных пептидов обеспечивает высокую робастность методики по отношению к вариациям белкового состава продуктов, содержащих глютен различного происхождения.

Библиографические ссылки

1. Engelbrecht M. Gluten quantification methods and their compliance with the food safety legislation of South Africa. – 2023.
2. Hajas L. et al. Variation in protein composition among wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars to identify cultivars suitable as reference material for wheat gluten analysis // Food chemistry. – 2018. – Т. 267. – С. 387-394.

Определение основных анионов и катионов в сыворотке крови методом капиллярного зонного электрофореза

Полякова Е.В.^{1,2}, Нарожных К.Н.³, Скиба Т.В.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

³Новосибирский государственный аграрный университет, г. Новосибирск

titovat@niic.nsc.ru

Электролиты играют важнейшую роль в поддержании гомеостаза в организме, обеспечивая осмолярность плазмы крови, транспорт воды, активацию ферментов, регуляцию рН и множество других физиологических функций. Количественное определение электролитов в биологических жидкостях (сыворотка крови) представляет безусловный интерес для диагностики различных патологических состояний. Например, изменение соотношения внутри- и внеклеточных концентраций калия может приводить к нарушениям сердечного ритма и нервно-мышечной передачи. Концентрация ионизированного кальция в отличие от общего кальция является более информативным показателем для диагностики гиперкальциемических состояний, а магний участвует в сотнях ферментативных реакций. Кроме того, уровень органических кислот, таких как лактат, может служить маркером нарушений метаболизма и развития ряда заболеваний.

Целью настоящего исследования являлась разработка методик определения основных катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , лактат, цитрат) в сыворотке крови здоровых доноров и пациентов с лимфопролиферативными заболеваниями с помощью капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), а также определение референсных интервалов для этих аналитов с учетом пола и возраста и исследование корреляций между ними.

Полученные результаты показали, что содержание большинства аналитов соответствует литературным данным. Однако выявлено, что концентрация Ca^{2+} в возрастной группе старше 50 лет статистически значимо ниже, чем у более молодой группы. Содержание лактата выше, а отношение ионов $\text{Ca}:\text{Mg}$ ниже у больных лиц по сравнению со здоровыми с соответствующими отклонениями данных показателей от нормы. Обнаружены статистически значимые различия в содержании лактата и сульфата среди больных лимфомой Ходжкина и неходжкинскими лимфомами.

Важным результатом исследования является установление референсных интервалов для всех исследуемых аналитов в сыворотке крови с помощью КЗЭ, включая сульфат- и цитрат-ионы, для которых ранее не были определены референсные значения при использовании данного метода. Корреляционный анализ выявил ряд статистически значимых взаимосвязей между аналитами, которые могут отражать сложные взаимосвязи между метаболическими процессами и электролитным балансом.

Предложенные методики характеризуется простотой пробоподготовки (осаждение белков ацетонитрилом), высокой скоростью анализа и эффективностью разделения, низкой стоимостью и малым объемом проб, благодаря чему они могут представлять перспективную альтернативу методу ионной хроматографии для выполнения рутинных клинических измерений. Валидационные характеристики методик (открываемость - 90-111%, относительное стандартное отклонение $\leq 10\%$) свидетельствуют о высокой точности и воспроизводимости полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-25-00366).

Полуколичественное определение мельдония и эмоксипина в моче методом ВЭЖХ–МС/МС после приема однократной терапевтической дозы препарата Брейнмакс® и молока коров, получавших профилактический курс Эмидонола®

Постников П.В., Аскретков А.Д., Полосин А.В., Мочалова Е.С.

*Национальная антидопинговая лаборатория (Институт) Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), г. Москва
drpavelpostnikov@gmail.com*

Эмидонол® – лекарственный препарат ветеринарного назначения, широко применяемый для лечения у крупного рогатого скота патологических состояний, связанных с гипоксией. Продуктом биотрансформации Эмидонола® в организме животных помимо мельдония, входящего в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) в соответствии с п. S4.4 «Модуляторы метаболизма», является антиоксидант и антигипоксант эмоксипин, который может выступать в качестве маркера контаминации продуктов питания вышеуказанным ветпрепаратом.

Проблема контаминации продуктов питания мельдонием чрезвычайно актуальна для спортсменов из-за реального риска сдачи положительного результата допинг-тестирования, учитывая, что он являлся по информации Российского антидопингового агентства (РУСАДА) самым употребляемым допинговым веществом в течение более 15 лет. Ранее уже были опубликованы работы по определению запрещенного модулятора метаболизма как в продуктах питания, так в моче добровольцев после употребления молока коров, прошедших курс ветпрепаратом Эмидонол®, или спайкованного с мельдонием.

Пробоподготовку образцов мочи для определения мельдония проводили посредством подхода «dilute and shoot». Для определения эмоксипина использовали ферментативный гидролиз с β-глюкуронидазой и последующей очисткой методом твердофазной экстракции. Идентификация мельдония и эмоксипина осуществлялась в режиме мониторинга селективных реакций (SRM) методом ВЭЖХ–МС/МС.

В нашей работе проведены пилотные исследования сравнения профилей выведения мельдония и эмоксипина после однократного перорального приема единственного внесенного в Государственный реестр лекарственных средств РФ комбинированного препарата Брейнмакс®, содержащего одновременно оба вещества, и приема большого количества молока коров, получавших профилактический курс Эмидонола®. Предложены варианты идентификации этих веществ-продуктов биотрансформации ветеринарного препарата с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии–тандемной масс-спектрометрии с использованием различного количества SRM-переходов (англ. selective reaction monitoring). Было установлено, что на пике выведения максимальные оценочные концентрации эмоксипина в обоих случаях (употребление контаминированного молока/однократный прием таблетки препарата Брейнмакс®) превышают концентрации мельдония в 3–4 раза спустя примерно одно и то же время спустя 4–10 ч после приема. Однако в случае применения молока спустя 12 ч и далее на протяжении всего времени выведения мельдония (около 42 ч) эмоксипин определялся в концентрациях в 5 и более раз превышающих концентрации запрещенного модулятора метаболизма и выводился более длительное время. Напротив, содержание мельдония в образцах мочи добровольцев спустя 15–18 ч и далее после однократного приема препарата Брейнмакс® в несколько раз выше по отношению к эмоксипину вплоть до его полного выведения (около 90 ч). Также обнаружено, что постоянное соотношение оценочных концентраций мельдония и эмоксипина в чистом препарате Эмидонол® соответствует 1 : 2.

Идентификация мельдония в присутствии большего по сравнению с ним содержания эмоксипина в моче может быть использована для отличия контаминации продуктов питания запрещенным модулятором метаболизма от намеренного приема реального допинга.

Идентификация применения солей кобальта в образцах плазмы крови методом СВЭЖХ-МСВР с целью антидопингового контроля

Постников П.В.¹, Месонжник Н.В.²

¹Национальная антидопинговая лаборатория (Институт) Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), г. Москва

²Ресурсный центр аналитических методов, Научно-технологический университет Сириус, г. Сочи

drpavelpostnikov@gmail.com, mesonzhnik.nv@talantiuspeh.ru

Ионы кобальта Co^{2+} предотвращают деградацию гипоксия-индуцируемого фактора 1-альфа, имитируя в организме состояние гипоксии и увеличивая продукцию эндогенного эритропоэтина. Это приводит к увеличению кислородной емкости крови и выносливости, что дает конкурентные преимущества спортсменам. По состоянию на 2025 год кобальт внесен в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) в соответствии с п. S2 и относится к агентам, влияющим на эритропоэз.

В настоящее время известны несколько подходов по обнаружению неорганического кобальта в биожидкостях человека. В основном для этих целей используется метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), имеющий очень ограниченную доступность в антидопинговых лабораториях. В литературе описаны исследования, основанные на сравнении уровней общего кобальта в образцах плазмы крови, измеренных при помощи ИСП-МС, с концентрациями кобаламина (витамина B12), единственного источника этого металла в организме в форме связанного хелатного комплекса. Также предложены подходы с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии-масс спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) для количественного определения комплексов связанного кобальта. Для косвенного определения микроРНК-маркеров злоупотребления кобальтом применимы и методы ПЦР в реальном времени. Тем не менее, до настоящего времени со стороны ВАДА не существует рекомендаций по методам определения кобальта с целью антидопингового контроля и не установлены значения пороговой концентрации кобальта в образцах биожидкостей спортсменов.

Известно, что N-терминальный участок молекулы ЧА является местом связывания тяжелых металлов – кобальта, никеля и меди. В медицине широко используется тест кобальт-связывающей способности человеческого альбумина (КССА), который является чувствительным маркером ишемии миокарда. В нашей работе используется подход, основанный на связывании Co^{2+} с альбумином плазмы крови человека с образованием комплекса кобальбумина, который детектируется методом СВЭЖХ-МСВР. Данный метод позволит качественно расширить уже имеющийся методологический арсенал антидопинговых лабораторий и получить больше доказательств по выявлению случаев злоупотребления солями неорганического кобальта, риски которых не стоит недооценивать.

Летучие органические соединения и белки как маркеры радиационной обработки биологических объектов

Родин И.А.^{1,2}, Болотник Т.А.¹, Браун А.В.¹, Близнюк У.А.^{3,4}, Борщеговская П.Ю.^{3,4}, Ипатова В.С.⁴, Опруненко А.Ю.¹, Черняев А.П.^{3,4}, Ихалайнен Ю.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

²Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, г. Москва

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

⁴Научно-исследовательский институт ядерной физики

им. Д.В. Скобельцына МГУ, г. Москва

igorrodin@yandex.ru

Обработка ионизирующим излучением позволяет решать широкий круг задач, начиная от ингибирования прорастания корнеплодов при хранении до подавления патогенной микрофлоры пищевой продукции. Воздействие в дозах, соответствующих оптимальному диапазону доз, позволяет инактивировать патогенные микроорганизмы, сохранив при этом окружающие молекулярные структуры. Исследования, проводимые учеными с химического и физического факультета МГУ, направлены на установление маркеров радиационной обработки биологических объектов, концентрации которых могут быть положены в основу выбора критериев оптимального диапазона доз радиационной обработки биологических объектов. По результатам комплекса исследований установлено, что левая граница диапазона радиационной обработки мясной и рыбной продукции определяется содержанием спирта этанола, являющегося показателем развития бактериальных процессов в биообъектах после обработки. Правая граница диапазона определяется уровнем альдегидов, являющихся маркерами окисления липидов и белков. Спектрофотометрический метод расчета концентрации метмиоглобина в биообъектах, содержащих миоглобин, и метод ферментативного гидролиза трипсином нативной структуры белка (бычьего сывороточного альбумина) позволяют количественно оценить степень воздействия излучения в дозах до 10000 Гр на белки в зависимости от физических параметров излучения (доза, мощность дозы, вид излучения).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-63-00075.

ГЖХ триглицеридов и пиролитическая ГХ-МС молочного жира

Рудаков Я.О.¹, Саранов И.А.², Рудаков О.Б.¹, Селеменев В.Ф.³, Рудакова Л.В.⁴

¹Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж

³Воронежский государственный университет, г. Воронеж

⁴Воронежский государственный медицинский университет, г. Воронеж

robi57@mail.ru

Методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным ГХ-ПИД по ГОСТ ISO 17678-2015 определен нативный состав триацилглицеридов (ТАГ) образцов МЖ из молока трех пород коров – голштинской, красно-пестрой и джерсейской. Корреляционный анализ соотношений ТАГ выявил характеристичные естественные корреляции, присущие натуральному коровьему молочному жиру (МЖ). Найденные соотношения могут быть использованы как критерии натуральности сырья и выявления фальсификации молочной продукции. Жиры и масла могут содержать, как известно, триненасыщенные (UUU), диненасыщенные (UUS), мононенасыщенные (USS) и тринасыщенные ТАГ (SSS) (U от англ. unsaturated, а S – saturated). В жидких растительных маслах преобладают ТАГ типа UUU и UUS, твердые при положительных температурах эти масла состоят преимущественно из USS и SSS, которые имеют более высокие температуры плавления, чем ТАГ UUU и UUS. Построение матрицы парных корреляций для соотношений ТАГ в различных образцах МК выявило несколько линейных трендов со значимыми величинами коэффициента детерминации ($R^2 \geq 0.80$) $y=ax+b$, где x и y – содержания ТАГ. Наиболее тесно симбатно или асимбатно взаимосвязаны следующие пары C26/C28, C28/C30, C30/C32, C44/C54. Кроме того, установленные ГОСТ диапазоны для ряда фракций ТАГ оказались слишком узкими по сравнению с найденными, по всей видимости, эти диапазоны следует в ГОСТ расширять, в сторону меньших или больших значений. Это характерно для фракций C24, C30, C42, C44, C46 и C54.

В условиях пиролитической ГХ-МС (400°C печь пиролизера, $t_{\text{исп}}$ 300 °C, деление потока 100:1, расход гелия 120 мл/мин, начальная температура термостата 220°C, выдержка 2 мин, рост температуры 20 град/мин до 320°C, затем выдержка 20 мин, температура интерфейса MSD 300°C) проведен анализ образцов МЖ и пальмового масла. Профили хроматограмм продуктов пиролиза МЖ и пальмового масла отчетливо различаются. В отличие от пиролитической ГХ-ПИД вариант пиролитической ГХ-МС позволяет по библиотеке масс-спектров идентифицировать некоторые пики. Расшифровку масс-спектров провели по базу данных NIST 20. Таким образом, альтернативное применение пиролитической ГХ-МС перспективно для проверки натуральности или фальсификации сливочного масла, что крайне актуально при существующем росте цен на этот продукт. Комплексный подход к хроматографическим данным МЖ позволяет, по-видимому, определить даже породу коровы, из молока которой получено сливочное масло.

Библиографические ссылки

1. Хроматографические подходы в контроле качества пищевой продукции по химическому составу / Я.О. Рудаков, В.Ф. Селеменев, Л.В. Рудакова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 197-208.
2. Комплексный контроль качества сливочного масла с применением ГЖХ, ДСК и химического анализа / И.А. Саранов, В.Ф. Селеменев, О.Б. Рудаков и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2025. – Т. 25, № 2. – С. 153-164

ДНК-сенсоры на платформе полиэлектролитных комплексов с участием супрамолекулярных соединений для дискриминации отклика на ДНК-повреждающие факторы

Стойков И.И., Краснова Т.Н., Порфирьева А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

wefy2009@yandex.ru

Использование подходов, основанных на включении полиэлектролитных комплексов с участием супрамолекулярных соединений, для конструирования электрохимических (био)сенсоров привлекает большое внимание ученых, поскольку позволяет улучшить аналитические и операционные характеристики данных устройств. Полиэлектролитные комплексы формируются посредством множественных ковалентных и электростатических взаимодействий. Органические макроциклические соединения, имеющие несколько разветвленных заместителей вокруг центрального ядра, отлично подходят на роль одного из составляющих полиэлектролитных комплексов благодаря своим уникальным свойствам. Наличие объемных заместителей различной природы вокруг ядра малого размера приводит к формированию полостей, обладающих определенным размером, зарядом и степенью гидрофобности, что открывает широкие возможности для создания электрохимических (био)сенсоров на их основе.

В рамках данной работы показано, что степень разветвленности (генерация) дендримерных макроциклов на основе тиакаликс[4]арена с восемью терминальными аминогруппами оказывала заметное влияние на электростатические взаимодействия с полианионами. В качестве полианиона в составе полиэлектролитного комплекса, собираемого на поверхности стеклоуглеродного электрода, использовали ДНК из различных источников. С ростом генерации дендримера от 0 до 3 увеличивалась эффективность связывания биополимера и улучшались характеристики ДНК-сенсоров на основе данных соединений. Для формирования модифицирующего слоя сенсора на основе полиэлектролитных комплексов были выбраны макроциклические рецепторы третьего поколения в конфигурации *1,3-альтернат*. Было показано, что введение углеродного наноматериала (углеродной черни) в состав ДНК-сенсора улучшало аналитические характеристики изучаемого покрытия. Была проведена оценка влияния источника нативной ДНК на сигнал сенсора. В состав полиэлектролитного комплекса вносили ДНК из молок лосося, трески и сельди, эритроцитов крови цыпленка и тимуса теленка. Продемонстрировано влияние молекулярной массы биополимера на регистрируемый аналитический сигнал, причем максимальное различие наблюдали в случае внесения в состав комплекса ДНК из молок сельди. Разработанные сенсоры были использованы для разделения влияния ДНК-повреждающих факторов. Для этого ДНК-сенсор инкубировали в растворах интеркаляторов антрациклинового ряда или подвергали ДНК термическому/окислительному повреждению. Продемонстрированы возможности разделения влияния термической денатурации ДНК и ее интеркалирования по изменению токов пиков окисления-восстановления феррицианид-ионов, используемых в качестве редокс-зондов.

Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант № 21-73-20067-П.

Влияние магнитного концентрирования на характеристики иммунохроматографической тест-системы для выявления бисфенола А

Таранова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

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

taranovana@gmail.com

Бисфенол А (БФА) используется в качестве отвердителя при производстве пластмасс и высвобождается при их разрушении. Контаминация бисфенолом А объектов окружающей среды и его попадание в продукты питания представляет угрозу для здоровья потребителей. В связи с этим возникает необходимость в простых средствах для широкого мониторинга БФА. Иммунохроматографические тест-системы позволяют эффективно решать эту задачу благодаря высокой специфичности и экспрессности, однако не всегда обеспечивают необходимые пределы обнаружения. В настоящей работе рассмотрены возможности интеграции иммунохроматографии с предварительным концентрированием БФА, реализуемым с помощью иммуносорбентов на основе магнитных частиц (МЧ).

МЧ получали осаждением смешанного оксида при восстановлении Fe^{2+} и Fe^{3+} в присутствии аммиака. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии размер индивидуальных МЧ составил ~10 нм. При этом в коллоидном растворе МЧ преимущественно наблюдались агрегаты МЧ диаметром до 150 нм; гидродинамический диаметр составил 255 ± 20 нм. Адсорбционным методом получены конъюгаты МЧ с поликлональными антителами против БФА. Свободную поверхность частиц блокировали бычьим сывороточным альбумином для исключения неспецифической сорбции при тестировании.

С использованием полученных препаратов реализована иммунохроматографическая тест-система для определения БФА в пробах воды. Визуальный предел обнаружения БФА составил 10 мкг/мл, инструментальный – 55 нг/мл, рабочий диапазон определяемых концентраций – 0,1–10 мкг/мл.

Для снижения предела обнаружения были применены магнитные свойства МЧ. Проверку эффективности магнитного концентрирования проводили для концентрации БФА, равной 0,1 мкг/мл, то есть близкой к инструментальному пределу обнаружения. Рассмотрены варианты с уменьшением объемов тестируемой пробы при магнитном осаждении и ресуспендировании от 10 до 100 раз. Показано, что магнитное концентрирование обеспечивает достоверное выявление БФА по снижению интенсивности окрашивания аналитической зоны. Данный подход позволил уменьшить предел обнаружения БФА в 100 раз. Оценку полноты магнитного иммуноконцентрирования проводили методом иммуноферментного анализа, определяя содержание БФА в надосадочной жидкости. Установлено, что при концентрации 1 мкг/мл с иммуносорбентом связывалось $96 \pm 4\%$ БФА.

Разработанная иммунохроматографическая тест-система апробирована для характеристики проб контаминированной скважинной и питьевой воды. Степень выявления БФА составила 94–106%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 24-23-00523).

Определение биологического поверхностно-активного вещества сурфактина, синтезируемого бактериями

Трефилов В.С., Вирясов М.Б., Линдин Е.Ю., Серебрякова М.В.,

Ксенофонтов А.Л., Кубарева Е.А.

НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, г. Москва

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

kubareva@belozersky.msu.ru

Сурфактин – биологическое поверхностно-активное вещество, молекула которого состоит из гептапептидного циклического фрагмента, этерифицированного остатком жирной кислоты. Высокая поверхностная активность обуславливает широкое потенциальное применение сурфактина – от косметической промышленности до нефтедобычи и нефтепереработки. Однако главной проблемой остается низкий выход микробиологического синтеза сурфактина, трудности в его скрининге и выделении из клеточных сред. Существуют экспресс-методы (например, лизис кровяного агара) и инструментальные методы определения сурфактина. Из последних наиболее часто используется ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС. В ходе нашего исследования были систематизированы методы хроматографического анализа сурфактина. Оптимизирован процесс пробоподготовки сурфактина, продуцируемого штаммом рода *Bacillus subtilis* NCIB 3610, для ВЭЖХ-анализа из клеточной среды, подобраны оптимальные условия хроматографического разделения.

Микроорганизмы производят семейство изоформ сурфактина, отличающихся длиной жирнокислотного фрагмента и консервативными заменами аминокислот пептидного фрагмента. Содержание сурфактина определяют как сумму всех изоформ. При обработке хроматограмм применяли расчеты по групповому компоненту (сумма изоформ сурфактина) в ПО Мультихром для градуировок и последующих количественных расчетов. Собранные фракции изоформ были проанализированы методами ВЭЖХ-МС-МС, МС MALDI-TOF и аминокислотного анализа. Показано, что основной изоформой сурфактина для клеток штамма NCIB 3610 является C₁₅-Glu-Leu-Leu-Val-Asp-Leu-Leu.

Наряду с ВЭЖХ, для контроля динамики изменения содержания сурфактина использовали экспрессный колориметрический метод, основанный на разрушении комплекса рН-индикатора бромтимолового синего с катионным ПАВ хлоридом цетилпиридиния при добавлении к нему раствора сурфактина. Результаты, полученные этим методом и методом ВЭЖХ, демонстрируют хорошую сходимость данных, подтверждая возможность применения экспрессного и простого в исполнении колориметрического метода для определения содержания сурфактина в культуральных жидкостях бактерий рода *Bacillus*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-24-00193. Авторы благодарят сотрудника химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Ташлицкого В.Н. за проведение ВЭЖХ-МС-МС.

Актуальные аспекты применения высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии при решении широкого спектра химико-аналитических задач

Усачёв М.Н., Нерябова Е.С., Ефимова Ю.А., Гончаров В.М.
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
РТУ МИРЭА, г. Москва
usachyov@mirea.ru

Высокоэффективная жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС) является незаменимым инструментом при выполнении широкого спектра химико-аналитических задач. Наибольший интерес применения данного метода поддерживается при проведении таких исследований как идентификация низкомолекулярных соединений, определение продуктов биотрансформации ксенобиотиков, установление структуры и посттрансляционных модификаций природных и рекомбинантных биополимеров, омиксные исследования (метабономика, протеомика) и т.д. Выполнение столь разнообразных исследований в условиях ограниченного парка аналитического оборудования возможно при внедрении в лаборатории комплексных решений, отвечающих современным реалиям.

В докладе приведены подходы, позволившие провести на имеющейся ВЭЖХ-МС системе следующие разнонаправленные исследования: *de novo* идентификацию более 50-ти впервые синтезированных конъюгатов природных порфиринов и их металлокомплексов; *in vivo* установление продуктов биотрансформации активных компонентов противопростудного препарата; установление первичной структуры, посттрансляционных модификаций и молекулярных масс нативных терапевтических белков; оценку изменения протеома клеточной линии «SK-MEL-28» под действием раствора фукоидана, выделенного из бурой водоросли *Fucus evanescens*.

Экспериментальные результаты, представленные в докладе, получены с использованием ВЭЖХ-МС системы, включающей жидкостной хроматограф «Dionex Ultimate RS 3000», оснащённый клапанами переключения потоков подвижной фазы с возможностью одновременной установки до шести хроматографических колонок, совмещённый с гибридным масс-спектрометром высокого разрешения «Q Exactive HF-X». Также был использован набор следующих программных продуктов: «Design Expert 13» – для оптимизации параметров выполнения экспериментов; «Compound Discoverer 3.3» для обработки масс-хроматограмм, полученных при анализе низкомолекулярных соединений; «mzVault» для формирования базы данных спектральных характеристик анализируемых соединений; аналитической платформы «Kpime» для обработки экспериментальных данных с использованием алгоритмов машинного обучения; «BioPharma Finder 5.1» для обработки масс-хроматограмм нативных белковых соединений; «Peaks XI» при анализе гидролизатов белковых соединений.

Особое внимание в докладе сфокусировано на том, что наиболее полное раскрытие потенциала имеющегося ВЭЖХ-МС оборудования во-многом определяется правильно подобранной комбинацией программных продуктов и иных решений. Отмечены наиболее перспективные направления дальнейшего развития метода ВЭЖХ в целом.

Работа выполнена при реализации в РТУ МИРЭА программы стратегического академического лидерства «Программы Приоритет 2030» – «Радиофармпрепараты 2023» и при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00078.

Концентрирование и хроматографическое определение фенольных компонентов в экстрактах полыни кавказской

Чубукина Т.К., Петренко Ю.А., Киселева Н.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

petrenko_01@bk.ru

Среди растений семейства Астровые самым многочисленным родом является Полынь (*Artemisia*), поскольку включает в себя около 500 видов, распространенных по всему земному шару. Биологически активные компоненты, извлекаемые из различных видов полыни, проявляют антиоксидантное, тонизирующее, кровоостанавливающее, антибактериальное действие и успешно применяются для лечения ряда заболеваний. Однако в зависимости от условий произрастания растения их качественный и количественный состав может варьироваться. Полынь кавказская является мало распространенным видом, а отсутствие сведений о ее полифенольном профиле определяет актуальность исследования.

Целью работы является определение биологически активных веществ фенольной природы в экстрактах из полыни кавказской (*Artemisia caucasica* Wild.), полученных различными способами. Полынь кавказская была собрана в Ботаническом саду Кубанского государственного университета в фазу цветения в июле 2024 года.

В рамках данной работы рассмотрены способы извлечения фенольных соединений (ФС) из растительного сырья: утвержденной Государственной Фармакопеей РФ методике, ультразвуковой экстракцией и мацерацией.

Оценивали влияние параметров извлечения на выход целевых компонентов: оптимальное время и мощность УЗЭ, время мацерации с использованием этанола в качестве экстрагента в обоих случаях. Содержание ФС в экстрактах контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Экстракты из растительного сырья анализировали на жидкостном хроматографе LC20 Prominence (Shimadzu, Япония) с аналитической колонкой Luna C18 (100Å, 250×2.0 мм, 5 мкм (Phenomenex, США)) и детектором на основе диодной матрицы SPD-M20A. Для повышения селективности ВЭЖХ-анализа оптимизировали программы градиентного элюирования.

В экстрактах идентифицированы 11 фенольных соединений по идентификационным параметрам – времени удерживания и максимумам УФ-поглощения, литературным и экспериментально полученным данным индивидуальных ФС в оптимизированных условиях хроматографирования. Основными компонентами полыни кавказской были гликозиды апигенина и кверцетина, кофеилхинные кислоты, а также биомаркер эупатилин. Установлено, что надземные части *A. caucasica* Wild. имеют разный качественный состав: в цветках преобладали кверцитрин, хлорогеновая кислота и эупатилин, в листьях – протокатеховая кислота и биапигенин, в стеблях – кверцетагенин-глюкопиранозид и розмариновая кислота.

Исследования проводили при финансовой поддержке РФФИ (проект № 075-Г/З/Х2295/685/2) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Концентрирование и хроматографическое определение фенольных соединений в экстрактах *Stevia Rebaudiana*

Чубукина Т.К., Захаревич С.А., Киселева Н.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

t.chubukina@yandex.ru

Среди представителей растений семейства Астровые особый интерес вызывает стевия медовая, в фитохимическом составе которой помимо обуславливающих гипогликемическую активность экстрактов и возможность использования в качестве сахарозаменителя дитерпеновых стевииолгликозидов присутствуют обладающие различными терапевтическими свойствами фенольные компоненты.

Целью данной работы является концентрирование и ВЭЖХ-ДМД-МС-определение фенольных соединений в различных водно-спиртовых экстрактах стевии медовой (*Stevia rebaudiana* Bertoni).

Исследованы различные способы извлечения фенольных соединений из листьев растения: мацерация, кипячение на водяной бане с обратным холодильником с учетом рекомендаций Государственной Фармакопеи РФ, а также экстракция при воздействии ультразвукового и микроволнового излучений. В качестве экстрагентов использовали водно-этанольные смеси. Проведена оптимизация условий извлечения аналитов: соотношение массы навески сырья к объему экстрагента; время мацерации, кипячения на водяной бане; ультразвуковой экстракции (время, температура, частота и мощность излучения); микроволновой экстракции (время и мощность излучения).

Фенольные компоненты стевии медовой идентифицировали по полученным УФ-спектрам поглощения и масс-спектрам с учетом литературных данных и аналогичных параметров стандартных образцов индивидуальных соединений на жидкостном хроматографе LC20 Prominence (Shimadzu, Япония) с аналитической колонкой Luna C18 (100Å, 250×2,0 мм, 5 мкм (Phenomenex, США)) и детекторами на основе диодной матрицы SPD-M20A и масс-спектрометрическим LCMS2010EV в оптимизированных условиях анализа. В составе экстрактов идентифицировали неохлорогеновую и хлорогеновую кислоты, рутин, гликозиды кверцетина, дикофеилхинные кислоты, апигенин-7-О-глюкозид.

В оптимизированных условиях ВЭЖХ-ДМД-МС-анализа получены данные о суммарном содержании фенольных соединений в ультразвуковых экстрактах стевии медовой разных производителей: «Ларец Алтай» (Алтай, высота 180 м над уровнем моря) – 131±7 мг/г, «Родные травы» (Крым, высота 45 м над уровнем моря) – 137±8 мг/г, «ФитоКонтинент» (Алтай, высота 172 м над уровнем моря) – 163±5 мг/г.

Содержание и качественный состав фенольных соединений зависят как от генетических факторов, так и от условий произрастания. Агроклиматические факторы (инсоляция, температурный режим, влажность), тип почвы и агротехнические технологии могут влиять на биосинтез фенольных соединений в растениях.

Исследования проводили при финансовой поддержке РФФИ (проект № 075-Г/З/Х2295/685/2) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Определение содержания элементных примесей в радиофармацевтических препаратах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Шукин В.М., Кузьмина Н.Е.

Научный центр экспертизы средств медицинского применения

Минздрава России, г. Москва

schukin@expmed.ru

Одним из важных показателей качества радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) является содержание в них элементных примесей. Оценку негативного действия элементных примесей в РФЛП проводят с учетом как их токсичности, так и способности влиять на качество радиомечения и химические процессы производства РФЛП. Определение элементных примесей на низком уровне концентраций диктует необходимость использования при анализе самых современных и чувствительных спектральных аналитических методов, основанных на атомизации элементов в индуктивно-связанной плазме. Особенностью данных препаратов является высокое содержание матрицы вспомогательных веществ.

Целью работы является оценка содержания нерадиоактивных элементных примесей в различных типах РФЛП отечественного производства для определения перечня нормируемых элементов. Анализировали уровень контаминации элементами, подлежащими контролю в лекарственных препаратах в соответствии с риск-ориентированной стратегией контроля качества (Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Tl, Au, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Se, Ag, Pt, Li, Sb, Ba, Mo, Cu, Sn, Cr), а также элементы, чье присутствие обусловлено технологическими процессами (Be, Al, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Nb, W, Bi). Использовали уровень концентраций, рекомендованный для препаратов внутривенного введения. В ходе исследования установлено, что состав элементных примесей существенно зависит от способа производства и типа РФЛП.

Х Экстракционные и сорбционные методы выделения и разделения радионуклидов

Применение экстракционной хроматографии для выделения медицинских радионуклидов из облучённых мишеней

Алиев Р.А., Фуркина Е.Б., Кормазева Е.С., Фазлиев Т.М., Миронова Д.А.
НИИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
ramiz.aliev@gmail.com

Выделение радионуклидов из облученных мишеней отличается рядом особенностей. Как правило, речь идет о разделении соседних элементов, зачастую близких по химическим свойствам. При этом количество элемента, оставляющего основу материала мишени может достигать граммов, тогда как выделяемый продукт реакции содержится в лучшем случае в микрограммовых количествах. Поэтому к радиохимическим методикам выделения медицинских радионуклидов предъявляются следующие требования: 1) высокий выход, желательно $>90\%$; 2) высокий коэффициент разделения $>10^5-10^6$, 3) быстрота реализации, желательно в пределах от одного часа до нескольких, 4) возможность исключения ручных процедур и автоматизации процесса. В наибольшей степени этим требованиям соответствуют хроматографические методы, причем наибольшее разнообразие возможностей обеспечивает метод экстракционной хроматографии, поскольку позволяет сочетать достоинства жидкостной экстракции и колоночной хроматографии. Разнообразие существующих на рынке сорбентов позволяет предложить методы решения многих радиохимических задач. В работе применялись экстракционно-хроматографические сорбенты, произведенные компанией TrisKem. Было исследовано разделение 1) соседних редкоземельных элементов на сорбентах LN и DGA (рис. 1), 2) металлов платиновой группы на сорбенте ТК-200, 3) иттрия, циркония и ниобия на сорбентах TEVA и UTEVA.

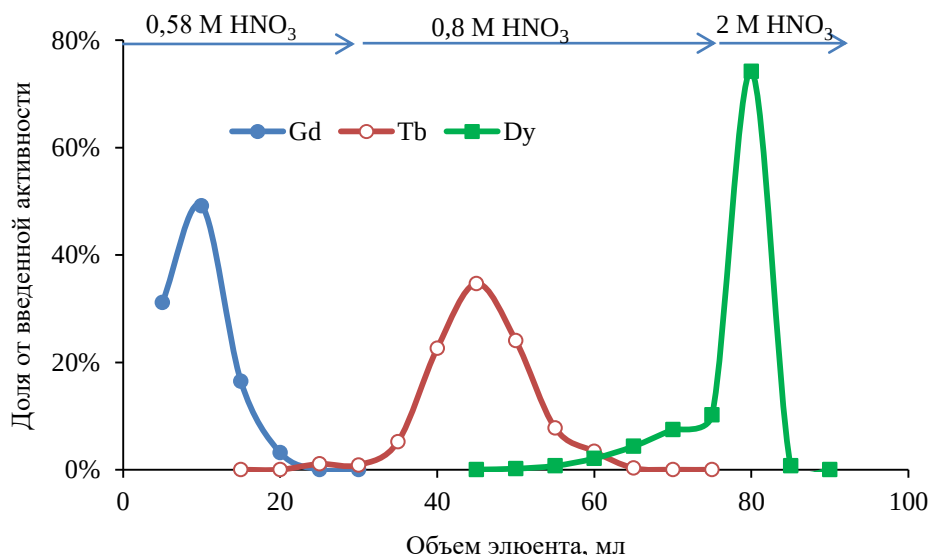


Рис.1. Разделение Gd, Tb и Dy на сорбенте LN Resin, 20 мг Gd на 1 г LN

Селективные экстракционные системы для выделения и разделения актиноидов в карбонатных средах

Бояринцев А.В.

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

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

boiarintsev.a.v@muctr.ru

Параллельно с совершенствованием и модификацией традиционной водно-экстракционной PUREX технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), сегодня активно развиваются альтернативные карбонатные и щелочные водно-химические схемы переработки ОЯТ, различных видов жидких и твердых радиоактивных отходов (РАО) в Японии (JAERI), США (LANL, PNNL), Южной Кореи (KAERI) и КНР (CIAE).

В России разработана оригинальная карбонатная водно-экстракционная схема (КАРБЭКС-процесс) включающая выделение и очистку урана и трансураниевых элементов из карбонатных растворов окислительного растворения ОЯТ с использованием экстракционных смесей на основе четвертичных аммониевых оснований (ЧАО).

Применение экстракционных процессов на аффинажных стадиях делящихся материалов в КАРБЭКС-процессе, обеспечивает достижение высоких коэффициентов очистки урана и плутония, на уровне 10^6 – 10^8 , и получение их кондиционных соединений, пригодных для изготовления смешанного оксидного или нитридного уран-плутониевого ядерного топлива.

В работе систематизированы результаты научных исследований и представлены достижения в области разработки и совершенствования карбонатных систем для переработки ОЯТ и РАО, повышения селективности выделения, эффективности разделения и очистки урана, плутония, минорных актиноидов и продуктов деления в карбонатных экстракционных системах с использованием солей ЧАО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-782.

Библиографические ссылки

1. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V. Nucl. Eng. Technol., 2022, 54(7), 2339.
2. Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Kostikova G.V., Zhilov V.I., Safiulina A.M., Tsivadze A.Yu. Nucl. Eng. Technol., 2023, 55(2), 391.
3. Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., Frankiv S.O., Stepanov S.I. Radiochemistry, 2023, 65(2), 261.

Изучение поведения радионуклидов платиновой группы металлов Pt, Ir и Au в экстракционно-хроматографических системах на основе четвертичного амина и триоктилфосфиноксида для применения в аналитических и медицинских целях

Велешко А.Н., Фуркина Е.Б., Учкина Д.А., Фазлиев Т.М., Алиев Р.А., Кочкин В.Н., Решетников А.А., Познырев Е.Н.

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

Veleshko_AN@nrcki.ru

Изучение свойств металлов платиновой группы и золота является комплексной задачей, решение которой позволяет наметить пути разделения близких по свойствам химических элементов и их фракционного выделения из различных сырьевых источников, в том числе и вторичных, а также получить методики их аналитического определения и применить радиоактивные ядра в качестве основы при создании препаратов для ядерной медицины.

В настоящем исследовании представлен способ наработки и выделения нуклидов ^{199}Au и ^{192}Ir без носителя и рассмотрено поведение материала мишени – Pt с использованием экстракционно-хроматографических материалов (ЭХМ) на основе четвертичного амина (TEVA) и триоктилфосфиноксида (ТК200). Определено влияние кислотности среды на процесс взаимодействия для каждого элемента. Полученные кинетических характеристик процессов твердофазной экстракции позволили установить минимально необходимое время достижения равновесия, и рассчитать коэффициенты диффузии и критерии Био (Bi), указывающие на область протекания процесса взаимодействия элементов с ЭХМ. Для Pt величины Bi находятся в промежуточной области и достигают 38, что указывает на смешанную область с преобладанием диффузии во внешнем слое ЭХМ, а для Au значения Bi превышают 1000, говоря о быстром поглощении элемента в тонком приповерхностном слое ЭХМ.

Показана возможность выделения целевой фракции ^{199}Au на обоих типах ЭХМ в динамических условиях, где разделение Au и Pt проводилось путём изменения кислотности среды, а селективное выделения Au осуществлялось при введении тиомочевины. На основании изотерм адсорбции определены ёмкости ЭХМ TEVA и ТК200 по отношению к разделяемым элементам, которые составили для Pt 0,71 и 0,26 ммоль/г, а для Au 1,7 и 1,1 ммоль/г соответственно для каждого типа ЭХМ, и химические потенциалы реакции взаимодействия (ΔG). Значения ΔG лежат в диапазоне от -27 до -7 Дж/моль, что указывает на образование соединений между экстрагентом, закрепленном в гранулах ЭХМ, и ионной формой элемента, извлекаемой из водного раствора. Полученные изотермы могут быть описаны в терминах теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Установлена динамическая обменная ёмкость (ДОЕ) ЭХМ TEVA и ТК200 по отношению к платине при пропускании через слой материала раствора Pt с концентрацией $1,0\text{--}1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Так ДОЕ(Pt) для ЭХМ на основе четвертичного амина составила 0,13 ммоль/г, а для ЭХМ на базе триоктилфосфиноксида – 0,22 ммоль/г.

В результате работы получен широкий спектр физико-химические характеристики двух типов ЭХМ, позволяющих рекомендовать их в качестве эффективных систем для фракционного выделения радионуклидов платиновой группы металлов Pt, Ir и Au.

Работа выполнена за счёт средств Госзадания НИЦ «Курчатовский институт», тема 4П.2.

Методика определения валентного урана в оксидах урана

Громов О.Б., Максимова И.М.

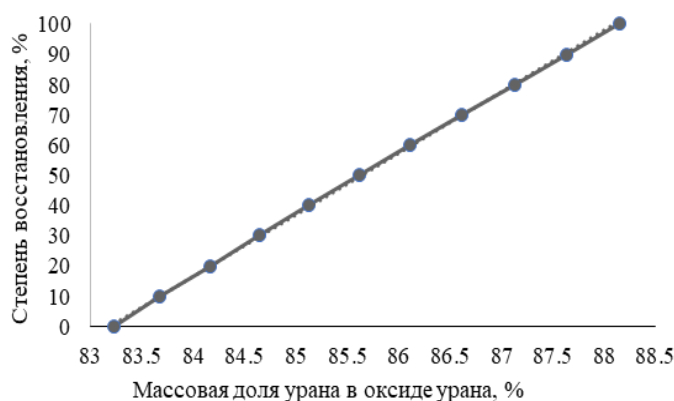
АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», г. Москва

OIBGromov@bochvar.ru

В настоящее время оксиды урана являются стратегическим сырьём для обеспечения ядерным топливом АЭС. Добываемый рудный уран подвергается ряду последовательных переработок, конечным итогом которого является концентрат урана, представляющий преимущественно сложную смесь оксидов урана, содержащих до 0,1 % примесей. В зависимости от дальнейшей переработки с целью получения продукта, удовлетворяющего по содержанию примесей, для его фторирования, важную роль играет степень окисления урана в оксидах. Например, если переработка предназначена для получения UF_4 по гидрометаллургической технологии [1], требуются оксиды урана с максимальным содержанием урана(IV). В случае переочистки концентрата урана с применением растворения в азотной кислоте и экстракцией [2], требуются оксиды урана с преимущественным содержанием урана(VI), в идеале UO_3 , так как для растворения UO_2 в азотной кислоте необходим её значительный избыток, что, в свою очередь, ведёт к высокому содержанию оксидов азота в отходящих газах и необходимости их улавливания и утилизации перед выбросом в атмосферу. А растворение UO_3 в азотной кислоте требует стехиометрического отношения реагентов.

Методики определения урана(IV) и урана(VI) разработаны и применяются в атомной промышленности, но эти методики достаточно сложные, трудоёмкие и высокочувствительные, требующие высококвалифицированного персонала.

АО «ВНИИНМ» предлагает простую методику определения урана(IV) и урана(VI) в оксидах урана на основе результата определения общего урана, для выполнения которой не требуется высококвалифицированного персонала. Как известно, оксиды урана образуют аллотропический ряд от UO_2 до UO_3 [2]. Однако принято, что в этих оксидах уран содержится в двух степенях окисления U(IV) – восстановленный уран, U(VI) - окисленный. Массовые доли урана в UO_2 и UO_3 составляют 83,22 % и 88,15 %. При этом считаем, что степень восстановления урана в UO_3 нулевая, в UO_2 равна 100 % (см. рис.).



Степень восстановления урана СВУ в процентах вычисляют по формуле

$$СВУ = 20,25 \cdot X - 1685,21,$$

где X – массовая доля общего урана, %; 20,25 и 1685,21 – безразмерные константы.

В качестве примера вычислим содержание урана(IV) в закиси-оксида урана или, что то же самое, степень восстановления урана в U_3O_8 . Содержание урана в закиси-окиси составляет 84,8 %.

В соответствии с формулой имеем $СВУ = 20,25 \cdot 84,8 - 1685,21 = 32 \%$.

Полученная величина показывает, что закись-окись урана соответствует брутто-формуле, представленной в виде $2UO_3 \cdot UO_2 \equiv U_3O_8$.

Библиографические ссылки

1. Громов О.Б., Утробин Д.В., Штуца М.Г. и др. Осаждение тетрафторида урана конверсионной плавиковой кислотой. - ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2021. Вып. 1(107). с. 68-73.
2. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978.

Разделение f-элементов с близкими свойствами методом экстракционной хроматографии

Коптяева А.Г.¹, Подрезова Л.Н., Баркова А.В.

¹*АО «ВНИИИМ им. А.А. Бочвара», г. Москва*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*
AGKoptyaeva@bochvar.ru

Концепция фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) рассматривается как важное условие формирования замкнутого топливного цикла. Из всех элементов, которые содержатся в рафинатах первого экстракционного цикла, относящихся к классу ВАО, именно минорные актиниды (в частности, Am и Cm) обладают наибольшей радиотоксичностью [1]. Выделение изотопов этих элементов и последующее их разделение позволяет не только упростить обращение с такого рода отходами, но и открывает возможность использования в составе смешанного ядерного топлива с целью дожигания в реакторах на быстрых нейтронах [2].

Методы фракционирования, по большей части, основаны на трех процессах: экстракции, хроматографии и осаждении. Наибольшую популярность в настоящее время приобретают экстракционные и хроматографические методы фракционирования (подбор селективных экстрагентов или реэкстрагентов; ионообменная, комплексообразовательная и высокоэффективная жидкостная хроматография, использование твердых экстрагентов) [3]. Отдельного же внимания заслуживает экстракционная хроматография, сочетающая в себе преимущества экстракционной технологии с аппаратным оформлением хроматографического процесса.

В работе оценивается принципиальная возможность применения экстракционной хроматографии для разделения Am и Cm на основании теоретического описания метода, а также экспериментальных данных по разделению пары редкоземельных элементов (Nd и Sm) с близкими свойствами, выступающих в качестве имитаторов минорных актинидов. Для осуществления аналитического контроля содержания элементов в ходе проведения процесса разработана методика определения неодима и самария в выходящих потоках с применением оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Кроме того, рассматриваются преимущества предлагаемого метода по сравнению с существующими альтернативами и дается оценка возможности масштабирования предлагаемой технологии.

Библиографические ссылки

1. Бергельсон, Б.Р. и др., Атомная энергия, 2001, 90, 31.
2. Косякин Д. А. и др. Исследование зависимости эффективности трансмутации Am-241 от энергетической структуры плотности нейтронного потока. – Обнинск: АО «ГНЦ РФ-ФЭИ», 2021. – 38 с.
3. Zsabka, P. et al., Journal of Nuclear Materials, 2023, 581, 15445.

Экстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы синергетными смесями на основе нитрата метилтриоктиламмония

Королева Е.О.¹, Лозовая Е.А.¹, Бояринцева Е.В.¹, Степанов С.И.¹

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

koroleva.elena.olegovna@gmail.com

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Одним из методов разделения и выделения в чистом виде РЗЭ является жидкостная экстракция. Данный метод широко используется в технологии поскольку позволяет реализовывать высокоэффективный непрерывный и легко поддающийся автоматизации процесс.

В последние годы для совершенствования процесса экстракции изучается возможность применения смесей экстрагентов. Так, известны работы по применению смесей четвертичных аммониевых солей с нейтральными и кислыми фосфорорганическими экстрагентами. Одной из особенностей синергетных смесей на основе солей четвертичных аммониевых оснований является их способность экстрагировать РЗЭ из растворов с низким содержанием азотной кислоты. Данная особенность позволяет использовать смеси экстрагентов на основе нитратов ЧАО для проектирования экономически рентабельных производств РЗЭ в РФ.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию экстракции редкоземельных элементов среднетяжелой группы (Sm, Gd, Tb, Dy) из низкокислотных нитратных растворов смесями нитрата метилтриоктиламмония (ТОМАН) и аммониевых солей фосфорорганических кислот (Д2ЭГФК, Суапex272). Установлены области синергетной экстракции. Показана принципиальная возможность разделения РЗЭ по линии Gd/Tb с коэффициентами разделения более 1,5. Сделаны предположения о составе экстрагируемых комплексов.

Библиографические ссылки

1. Металлургия редкоземельных металлов / Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
2. Stepanov, S.I., Hoa, N.T.Y., Boyarintseva, E.V., Boyarintsev, A.V., Kostikova, G.V., Tsivadze, A.Y. Separation of Rare-Earth Elements from Nitrate Solutions by Solvent Extraction Using Mixtures of Methyltri-n-octylammonium Nitrate and Tri-n-butyl Phosphate. *Molecules* 2022, 27, 557. <https://doi.org/10.3390/molecules27020557>.
3. Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И. Разделение РЗЭ среднетяжелой группы из нитратных растворов синергетными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты// Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология: Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции, Новомосковск. Тула: Аквариус, 2022. С. 272.

Роль комплексообразователей в процессах сорбции U(VI) на слоистых двойных гидроксидах из водных растворов

Красавина Е.П.¹, Кулюхина И.В.², Кулюхин С.А.¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

²НПП «Фильтросорб Технологии», Москва

kulyukhin@ipc.rssi.ru, kulyukhin@mail.ru

Одним из радиоактивных элементов, высокая комплексообразующая способность которого в водной фазе создает определенные затруднения для его извлечения, является U(VI). Несмотря на большое количество различных неорганических и органических сорбентов, предназначенных для извлечения U(VI) из водных растворов, лишь немногие из них сохраняют свою сорбционную способность в отношении U(VI) в водных растворах сложного химического состава. В работе исследована сорбция U(VI) из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах (СДГ) Mg-Al и Mg-Nd в различных формах.

В результате изучения сорбции карбонатных комплексов UO_2^{2+} на СДО-Mg-Al из водного раствора установлено, что $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ слабо захватывается СДГ-Mg-Al, образующейся при контакте СДО-Mg-Al с водой. При этом K_d для U(VI) уменьшается с увеличением концентрации урана в растворе. Для $3.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ через 24 ч контакта твердой и жидкой фаз значения коэффициентов распределения не превышают 1.0 мг/мл при $V/m = 50$. Установлено, что U(VI) плохо сорбируется на СДГ-Mg-Al- NO_3 из водных нитратных растворов. Величина K_d для U(VI) не превышает значения 1.0 мг/мл при времени контакта твердой и жидкой фаз 24 ч и $V/m = 50$. В то же время U(VI) эффективно сорбируется на СДГ-Mg-Al и СДГ-Mg-Nd с CO_3^{2-} и OH^- в межслоевом пространстве из 10^{-3} моль/л водных растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Через 15 мин контакта твердой и жидкой фаз значения K_d для U(VI) составляют величину $>5 \cdot 10^3$ мл/г. С увеличением концентрации UO_2^{2+} до 10^{-1} моль/л K_d для U(VI) существенно снижается и составляет величину <25 мл/г, однако возрастают до ~ 150 мл/г при увеличении времени контакта твердой и жидкой фаз до 24 ч.

Установлено, что коэффициенты распределения K_d для U(VI) на СДГ-Mg-Al-ЭДТА составляют 100-120 мл/г за 15 мин контакта твердой и жидкой фаз при $V/m = 50$ мл/г. В то же время в аналогичных условиях сорбции U(VI) из водных растворов на СДГ-Mg-Al- C_2O_4 не происходит.

Найдено, что сорбция U(VI) из водных растворов, содержащих $\text{H}_2\text{ЭДТА}^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и CO_3^{2-} , на СДГ-Mg-Nd- CO_3 и СДГ-Mg-Al- CO_3 сильно зависит от концентрации комплексообразователей в растворе. Так, для 10^{-3} моль/л водных растворов UO_2^{2+} при повышении $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л K_d для U(VI) снижается с $>5 \cdot 10^3$ до 70 мл/г для СДГ-Mg-Al- CO_3 и с 170 до ~ 0 мл/г для СДГ-Mg-Nd- CO_3 . Установлено, что при наличии в водном растворе CO_3^{2-} в количестве от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л сорбция U(VI) на СДГ-Mg-Nd- CO_3 практически не протекает (K_d не превышают 16 мл/г при $V/m = 50$ мл/г), в то время как на СДГ-Mg-Al- CO_3 она резко уменьшается (K_d снижаются с $>5 \cdot 10^3$ до ~ 0 мл/г при $V/m = 50$ мл/г).

В результате проведенных исследований можно сделать предположение, что в окружающей среде природные минералы гидроталькита состава $\text{Mg}_n\text{Al}(\text{OH})_6[(\text{CO}_3)_{1/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ способны накапливать U(VI) путем сорбции UO_2^{2+} из водной среды.

Стандартные образцы состава растворов ионов редких элементов: приготовление и характеристика

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д., Грубцова К.А.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
margodomb@yandex.ru

В сообщении обобщен опыт АИЦ «Российская арбитражная лаборатория» УрФУ ФТИ по созданию стандартных образцов утвержденного типа (ГСО) растворов ионов металлов, предназначенных для градуировки, поверки и калибровки средств измерения концентрации элементов различными методами, в том числе ИСП-МС и ИСП-АЭ.

На примере создания СО состава растворов ионов Zr(IV), Nb(V), Ta(V), Re(VII), Ru(IV), РЗЭ(III) (Dy, Eu, Sm, Gd, Nd, Pr), Th (IV), U(VI), Hf (IV), Pd(II) и Rh (III) выполнено сравнение различных способов аттестации образцов – путем передачи размера величин от зарубежных образцов; комбинированным методом с установлением содержания элемента в концентрированном головном растворе аттестованной методикой; расчетом метрологических характеристик по процедуре приготовления. Показаны несомненные преимущества двух последних вариантов, особенно для повторных выпусков партий. Для анализа головных растворов ионов РЗЭ, Zr, Hf и Th создана гравиметрическая методика, аттестованная во УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Обоснован выбор исходных веществ, концентрации аттестуемого иона, растворителей и фонового раствора для всех типов СО. Азотно- и солянокислые растворы рекомендовано фасовать в запаиваемые стеклянные ампулы вместимостью 8 см³, что обеспечивает сохранение аттестованного значения до 15 лет. Фторидные растворы фасуют в герметически закрываемые полипропиленовые пробирки вместимостью 8 см³, при условии хранения при температуре 5 °С срок годности экземпляра составляет 5 лет.

Доказана целесообразность представления аттестованного значения в виде массовой доли иона в растворе (%о или мг/г), что позволяет использовать при приготовлении рабочих растворов наиболее точный и простой гравиметрический метод – взвешивание аликвоты раствора на электронных весах. Для использования объемного метода измеряют и приводят в Папporte значение плотности раствора.

Обоснована необходимость выполнения обзорного анализа готовых растворов на содержание примесных компонентов, для чего применены полуколичественные методы ИСП-МС, а также атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением после концентрирования раствора на графитовом коллекторе. Эту информацию представляют в Паспорте СО.

Показано, что при хранении растворов в стеклянной таре необходимо учитывать существенные изменения их общего состава, что может ограничить возможность применения СО по конкретному назначению. Возможно прогнозировать содержание В, Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Mn, Sr и Ba в растворе на момент его использования по ориентировочной скорости накопления, определяемой методом ускоренного старения и также приводимой в Паспорте.

При выпуске повторных партий СО с применением метода ИСП-АЭ проводят процедуру сличения с одновременным подтверждением межэкземплярной однородности, которая может быть нарушена в процессе фасовки материала.

Синтез новых DOTA/DOTAGA-конъюгированных радиофармацевтических лекарственных препаратов на основе скандия-44

Мирошин П.А., Ларенков А.А.

ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, г. Москва

mpa98@yandex.ru

Скандий-44 является многообещающим радионуклидом для позитронно-эмиссионной томографии. Одним из способов получения ^{44}Sc является использование радионуклидного $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ генератора. Генератор характеризуется мобильностью и простотой в эксплуатации, а ядерно-физические характеристики генераторной пары $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ обеспечивают ежедневный доступ к скандию-44. В данной работе ^{44}Sc был получен из радионуклидного $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ генератора на основе твердофазного экстрагента TEVA (Aliquat[®] 336), с загрузкой ^{44}Ti – 50 МБк. Параметры генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$: элюент – 1 мл 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/0,2$ М HCl_{aq} , выход ^{44}Sc – $91\pm6\%$, проскок ^{44}Ti – $1,5\cdot 10^{-5}\%$. Процедура кондиционирования элюата генератора была выполнена по оригинальной технологии, с использованием твердофазного экстрагента Chromabond PSA (силикагель, импрегнированный пропилсульфоновой кислотой) с эффективностью $\geq 80\%$.

Проведен ряд экспериментов по синтезу рецептор специфических радиофармпрепаратов (РФП), таких как $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTATATE}$, $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-PSMA-617}$, $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTAGA-PSMA}$. Синтез РФП (с концентрациями прекурсоров 5, 10, 20 мкг/мл) проводили в ацетатной буферной системе (с концентрациями AcONa 0,3, 0,5 и 1 М и pH 4,5) по стандартной методике (нагрев до 95°C в течение 15 мин). Для всех синтезированных радиофармпрепаратов радиохимический выход (%) составил ≥ 95 , даже при жестких условиях (концентрации AcONa 1 М) и низкой концентрации прекурсора (5 мкг/мл). Также ^{44}Sc в растворах ацетата натрия с концентрациями 0,3, 0,5 и 1 М был использован для синтезов нового радиофармпрепарата $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-FAP-2286}$, с концентрациями прекурсора 5 и 10 мкг/мл. В результате проведенных экспериментов, для синтезированного РФП $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-FAP-2286}$ в 1 М растворе ацетата натрия на всем диапазоне концентраций прекурсора радиохимический выход (%) составил 95 ± 2 . В двух других растворах (0,3 и 0,5 М ацетате натрия) все синтезированные РФП характеризовались количественной радиохимической конверсией ^{44}Sc ($\geq 99\%$).

Также были проведены доклинические исследования, в результате которых была подтверждена функциональная пригодность радиофармпрепаратов $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-PSMA-617}$ и $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-DOTAGA-PSMA}$ на модели CT-26-PSMA и радиофармпрепарата $[^{44}\text{Sc}]\text{Sc-FAP-2286}$ на модели U-87 MG.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФМБА России (НИОКТР №125022502879-3).

Проблемы и перспективы разработки гибридного устройства для контроля актинидов в растворах

Павлюк А.О., Котляревская А.С., Зеленецкая Е.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

Pavlyuk17@tpu.ru

В настоящее время для обеспечения контроля технологических линий производств по переработке ОЯТ существует потребность в средствах измерения, обеспечивающих достаточную точность измерения актинидов в растворах в широком диапазоне концентраций. Гибридные приборы, совмещающие функции рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА) и рентгеновского плотномера, особенно перспективны для решения подобного класса задач.

В работе рассмотрены проблемы и подходы к созданию гибридной измерительной системы, реализующей методы рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской плотнометрии по K -краю поглощения и предназначенной для определения актинидов в высокоактивных технологических растворах.

Представлена разработанная цифровая модель гибридного устройства для измерения концентраций актинидов в растворах «XRF/KED-SPECTRO», созданная в среде Geant4 и осуществляющая имитационное моделирование с применением метода Монте-Карло. Модель позволяет оценить чувствительность реализуемых методов измерения при изменении внутренних параметров или характеристик измерительной системы, включая определение степени влияния на модельные спектры материалов и геометрических размеров измерительной кюветы и детекторов. С помощью модели продемонстрирована принципиальная возможность методики различать два целевых компонента исследуемого раствора (на примере U и Pu).

Также выполнен анализ результатов экспериментальных испытаний макета гибридного устройства, созданного с учетом результатов моделирования, и определены перспективы создания опытного образца.

Извлечение ^{210}Pb и ^{210}Po сорбентами импрегнированного типа на основе фторированных соединений

Разина В.А.¹, Шибецкая Ю.Г.¹, Турянский В.А.¹, Бежин Н.А.¹, Смирнов И.В.²,
Тананаев И.Г.^{1,3}

¹Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

²Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, г. Санкт-Петербург

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты
varazina@mail.sevsu.ru

^{210}Pb является остеотропным радионуклидом, из-за его высокого сродства к костной ткани. Его накопление в организме приводит к внутреннему облучению и повреждению мозга, печени и почек. Попадая в организм человека ^{210}Po накапливается преимущественно в печени, почках, селезенке и приводит к появлению различных заболеваний [1]. Поэтому ^{210}Pb и ^{210}Po считаются особо опасными естественными радионуклидами, которые входят в перечень приоритетных радионуклидов, подлежащих определению в питьевых водах при превышении суммарной альфа-бета-активности. Также ^{210}Pb и ^{210}Po применяют для количественной оценки процессов седиментации взвешенного вещества и потоков взвешенного органического углерода [2]. В связи с этим создание высокоэффективных сорбентов для извлечения ^{210}Pb и ^{210}Po является важным направлением исследований.

В ходе исследований нами был разработан ряд сорбентов, основой которых послужили различные виды носителей (стирол-дивинилбензолные, полиакрилонитрильные, силикагелевые). Носители импрегнировали растворами ДТБДЦГ18К6 во фторированных разбавителях или их смесях с органическими добавками. В качестве разбавителей использовали однокомпонентные негорючие умеренно полярные фторированные соединения (3-нитробензотрифторид F-3, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат ВК-1, бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метан FN-1), основными достоинствами которых можно назвать их химическую стабильность, способность хорошо растворять краун-эфиры, а также хорошие гидродинамические свойства.

Нами был выявлен оптимальный состав сорбента и условия его синтеза. Лучшие результаты по извлечению свинца из 1 моль/л азотнокислых растворов показал сорбент на основе стирол-дивинилбензольного носителя LPS-500, импрегнированного 1 М раствором ДТБДЦГ18К6 в разбавителе ВК-1 ($K_p \approx 5,4 \cdot 10^3$ мл/г). Оптимальные время и температура импрегнирования составляют 1–3 ч при 50–60 °С. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что синтезированные сорбенты превосходят по эффективности извлечения свинца из азотнокислых растворов коммерческие аналоги компании TrisKem (Sr Resin, Pb Resin, TK100 Resin и TK102 Resin).

Дальнейшие исследования будут включать изучение кинетики, динамики, изотермы и селективности полученных сорбционных материалов и проведение их испытаний на реальных образцах природных вод.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-20027, <https://rscf.ru/project/25-73-20027/>.

Библиографические ссылки

1. Бахур А.Е. Po-210 и Pb-210 в объектах окружающей среды. Методы определения / Е.А. Бахур, Л.И. Мануилова, Т.М. Овсянникова // АНРИ. – 2009. – No 1(56). – С. 29–40.
2. Honjo S. Material fluxes and modes of sedimentation in the mesopelagic and bathypelagic zones / S. Honjo // Journal of Marine Research. – 1980. – Vol. 38. – P. 53–97.

Разработка методики измерения ^{222}Ra из волос для определения удельной активности ^{226}Ra в волосах с помощью трекового детектора CR-39

Сайдуллаев Б.Дж.¹, Васидов А.²

¹Алфраганус Университи, г. Ташкент

²Институт ядерной физики АН РУз, г. Ташкент

b.saydullayev@afu.uz

Волосы человека состоят преимущественно из кератина, который представляет собой белок, построенный из аминокислот и богатый сульфгидрильными группами цистеина. Аминокислоты являются строительным материалом для роста здоровых волос и эти аминокислоты с различными микроэлементами и концентрациями, поступают в наш организм с пищей. Состав и вариации микроэлементов в волосах позволяют ученым использовать их как идентификатор показателя физического состояния организма человека. В то же время эти микроэлементы также могут служить индикатором загрязнения окружающей среды из-за наличия тяжелых радиоактивных элементов природного или техногенного происхождения.

В табл. 1 приведены результаты измерения ОА радона-222 (мБк/м³) и удельной активности радия-226 в волосах людей разного возраста, взятые из жителей городов Ташкента и Ангрена.

Таблица 1. Результаты измерения активности радона-222 и радия-226 в волосах

№	Волосы	A – треки за 30 дн, тр/см ²	Rn-222, мБк/м ³	Ra-226, мБк/м ³
Меньше 10 лет				
1	Ташкент	13	646	0,24
2	Ташкент	7	348	0,12
30-70 лет				
3	Ташкент	20	993	0,36
4	Ташкент	31	1540	0,57
5	Ташкент	39	1937	0,71
6	Ташкент	30	1500	0,55
Больше 60 лет				
7	Ангрен	41	2036	0,75
8	Ангрен	71	3527	1,30
9	Ангрен	90	4471	1,65

Как видно из табл. 1, объемная активность радона в волосах, взятых из жителей Ангрена и Ташкента, меняются в интервале от 2036 до 4471 мБк/м³ и от 646 до 1937 мБк/м³, соответственно.

Удельные активности радия-226 в волосах, взятых из Ангрена меняется от 0,82 до 1,80 мБк/г. В то же время, у жителей Ташкента, значения радия меняется от 0,14 до 0,60 мБк/г. Превышение удельной активности радия в 3-4 раза в волосах из Ангрена, дает нам предпосылку, о существовании высоких содержаний тяжелых радиоактивных элементов в этой местности. Также следует учитывать, что степень биологической аккумуляции радия-226 в волосах людей связана с употреблением местной воды и продуктов питания. Что касается, оседания тяжелых естественных радионуклидов в волосах из атмосферы, их количество незначительно.

Исследование примесного состава высокочистого тетрафторида германия методом хромато-масс-спектрометрии

Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород
sorochkina@ihps-nnov.ru*

Высокочистый тетрафторид германия является исходным соединением для разделения изотопов германия и получения в конечном итоге изотопно и химически чистого германия, перспективного для создания новых функциональных устройств и материалов. Такое применение GeF_4 может быть ограничено присутствием в нем примесей различных веществ, содержание которых не должно превышать 10^{-5} – 10^{-6} ат. %.

Методами ИК-фурье-спектроскопии высокого разрешения и газовой хроматографии в GeF_4 различного изотопного состава было обнаружено присутствие примесей углеводородов C_1 – C_4 , фтористых соединений водорода, углерода, кремния, серы, фторгерманов, фторсиланов, оксидов углерода и азота [1]. Перспективным для исследования примесного состава GeF_4 является выделение и концентрирование из него примесей с последующим их определением методом хромато-масс-спектрометрии.

Целью данной работы являлась хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в высокочистом GeF_4 природного изотопного состава.

GeF_4 обладает высокой реакционной активностью к различным веществам и материалам. Для предотвращения попадания GeF_4 в хромато-масс-спектрометр, проводили его удаление из анализируемой пробы [2]. Применение такого подхода позволяло выделять из образца GeF_4 примеси и их концентрировать. Анализ проб-концентратов проводили на установке, созданной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором.

Для разделения примесей использовали капиллярные колонки DB-5MS, GS-GasPro и колонку с адсорбентом политриметилсилилпропином $25 \text{ м} \times 0,26 \text{ мм}$. Разделение примесей вели при следующих условиях: начальная температура колонки – 30°C , затем ее повышали до 130°C . Скорость газа-носителя гелия – 30 см/с . Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли краном-дозатором Valco. Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении $0,1$ – 1 атм .

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) в диапазоне сканирования масс 12 – 350 а.е.м.

Идентификацию примесей проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров с библиотечными из базы NIST, входящей в состав программного обеспечения хромато-масс-спектрометра.

Использование метода хромато-масс-спектрометрии позволило идентифицировать в GeF_4 примеси предельных и непредельных углеводородов C_3 – C_9 линейного, разветвленного и циклического строения, фреонов, алкилфторсиланов, постоянных газов. Всего установлено присутствие 29 примесных веществ, 26 из которых обнаружены впервые.

Библиографические ссылки

1. Сенников П.Г., Буланов А.Д., Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1-4.

2. Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74. № 11. С. 22-26.

Математическое моделирование изотерм экстракции как метод для определения составов экстрагируемых соединений актиноидов и лантаноидов

Степанов С.И., Славинский К.А.

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

chao_step@mail.ru

Экстракционное разделение актиноидов и лантаноидов в процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) базируется на различии химических форм экстрагируемых соединений, характеризующихся различными коэффициентами распределения из водной фазы в органическую. Для повышения эффективности разделения близких по свойствам актиноидов и лантаноидов требуется знание составов экстрагируемых соединений с различными классами экстрагентов или их синергетными смесями.

Традиционно, для определения составов экстрагируемых соединений используют методы, основанные на решении уравнений Закона Действующих Масс (ЗДМ), такие как метод сдвига равновесия, метод насыщения, изомольных серий, химического анализа насыщенных экстрактов, а также различные виды спектроскопий: электронная, ИК- и ЯМР-спектроскопия и т.д. В то же время, такие широко используемые методы, основанные на ЗДМ, как метод сдвига равновесия или насыщения позволяют определять только одно из возможных экстрагируемых соединений в узкой области изменения концентраций распределяемого компонента.

Более эффективным методом определения составов экстрагируемых соединений в широкой области изменения концентраций распределяемого компонента является метод математического моделирования изотерм экстракции (ММИЭ), базирующийся на решении уравнений ЗДМ, записанных в терминах термодинамической активности всех компонентов экстракционной системы. Этот метод позволяет определять составы практически всех экстрагируемых соединений как индивидуальными экстрагентами, так и смесевыми композициями, а также описывать протекающие в органической фазе процессы сольватации, гидратации и диссоциации экстрагентов и экстрагируемых соединений, такими термодинамическими параметрами как термодинамическая константа экстракции, свободная энергия сольватации или гидратации, константа диссоциации, активность воды и др.

В настоящем сообщении рассмотрены многочисленные примеры определения составов экстрагируемых соединений актиноидов и лантаноидов различными классами экстрагентов с использованием метода математического моделирования изотерм экстракции. В качестве экстрагентов использованы нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), фосфорорганические (ФОК) или карбоновые кислоты (КК) и их аммониевые соли (АС-ФОК, АС-КК), соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАС), а также синергетные смеси НФОС и ЧАС, ФОК и ЧАС, АС-ФОК – ЧАС, АС-КК – ЧАС. Для рассмотренных экстракционных систем определены составы экстрагируемых соединений с актиноидами и лантаноидами, рассчитаны и табулированы термодинамические константы экстракции, параметры гидратации, определены сольватные числа и параметры сольватации экстрагируемых комплексов избытком экстрагента. Введены понятия о нестехиометрической сольватации и нестехиометрическом комплексообразовании в экстракционных системах, в которых экстракция протекает по механизмам присоединения, гидратно-сольватном или сольватном механизмах.

Исследование экстракции U(VI), Pu(VI), Am(III), Cm(III) И РЗЭ(III) из карбонатных сред карбонатом метилтриоктиламмония

Франкив С.О.¹, Бояринцев А.В.^{1,2}, Костикова Г.В.², Степанов С.И.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
frankiv.s.o@muctr.ru

В 2008 году предложена оригинальная карбонатная водно-экстракционная схема переработки отработавшего ядерного топлива (КАРБЭКС-процесс), включающая экстракционное выделение и очистку урана и трансурановых элементов из карбонатных растворов окислительного растворения ОЯТ с использованием в качестве экстрагента карбоната метилтриоктиламмония (МТОА).

Применение экстракционных процессов на аффинажных стадиях делящихся материалов по сравнению с осадительными методами, обеспечивает достижение высоких коэффициентов очистки урана и плутония от примесей, на уровне 10^6 – 10^8 , и получение их кондиционных соединений, пригодных для изготовления смешанного оксидного или нитридного уран-плутониевого ядерного топлива.

Актуальной задачей по усовершенствованию схемы экстракционного аффинажа в КАРБЭКС-процессе является разработка способов и определение условий эффективного разделения актиноидов и лантаноидов из карбонатных сред.

В работе представлены результаты по исследованию экстракции урана плутония америция кюрия и РЗЭ из карбонатных сред. Определены коэффициенты распределения и рассчитаны коэффициенты разделения актиноидов и лантаноидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-782.

Библиографические ссылки

1. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V. Nucl. Eng. Technol., 2022, 54(7), 2339.
2. Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Kostikova G.V., Zhilov V.I., Safiulina A.M., Tsivadze A.Yu. Nucl. Eng. Technol., 2023, 55(2), 391.
3. Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., Frankiv S.O., Stepanov S.I. Radiochemistry, 2023, 65(2), 261.

Применение отечественных экстракционно-хроматографических сорбентов для выделения перспективных медицинских радионуклидов

Фуркина Е.Б.¹, Баулин В.Е.², Масалимова А.Р.¹, Никифоров А.В.¹

¹НИИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

²Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка Московская обл.

furkina-k@yandex.ru

Одним из самых распространенных способов выделения радионуклидов для ядерной медицины является экстракционная хроматография. В мировой практике наиболее широко используются сорбенты производства Triskem и Eichrom, однако в настоящее время существует необходимость их замены на отечественные аналоги.

В данной работе представлено исследование сорбции ряда химических элементов на материалах на основе гидрофобизированного силикагеля или сополимера стирола с дивенилбензолом с различными нанесенными экстрагентами (рис. 1а, б).

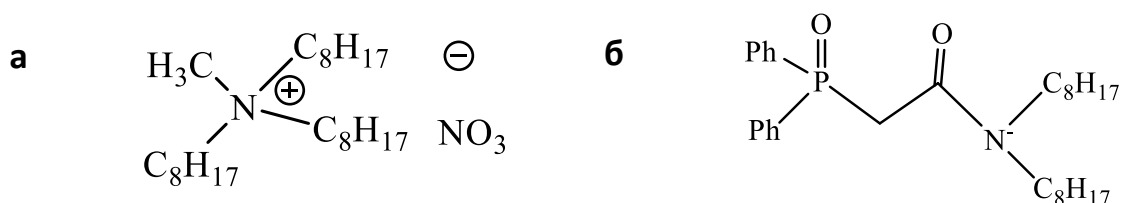


Рис.1. Структурные формулы а) метилтриоктиламмоний нитрата, б) 2-(дифенилфосфорил)-N,N-диоктилацетамида.

Для сорбентов с экстрагентом а) представлены данные по сорбции вольфрама и рения в различных средах, а также предложены методики выделения микроколичеств рения из макроколичеств вольфрама, которые могут быть использованы для выделения перспективного медицинского радионуклида ¹⁸⁶Re из облученных вольфрамовых мишеней.

Для сорбентов с экстрагентом б) получены данные о сорбции ряда редкоземельных элементов в широком диапазоне концентраций азотной и соляной кислот, продемонстрирована возможность разделения легких и тяжелых лантаноидов. Протестировано применение сорбентов на основе данного экстрагента в рамках методики производства ¹⁶¹Tb.

Определение азид-ионов методом ионной хроматографии

Чухланцева Е.В., Татарникова Ю.М.

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Челябинская обл.

cpl@po-mayak.ru

Азотистоводородная кислота (HN_3) образуется в технологическом процессе переработки отработавшего ядерного топлива при взаимодействии $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, используемого для восстановительного разделения U и Pu, с продуктом радиолиза HNO_3 нитрит-ионами (NO_2^-), а также самой HNO_3 . HN_3 является взрывоопасным веществом, поэтому нуждается в постоянном контроле. Используемый на ПО «Маяк» фотометрический метод определения N_3^- характеризуется низкой воспроизводимостью вследствие существенного влияния степени чистоты реактивов (в особенности NaNO_3), высокой погрешностью ($\pm 42\%$) и мешающим влиянием NO_2^- , которое не устраняется в условиях анализа.

В работе в качестве альтернативы предложен метод ионной хроматографии, основанный на хроматографическом разделении анионов по ионообменному механизму на разделительных ионообменных хроматографических колонках, заполненных специфическим анионообменником малой обменной емкости, и последующем кондуктометрическом детектировании анализируемых анионов с предварительным подавлением фоновой электропроводности элюента.

Оптимальные условия выполнения анализа методом ионной хроматографии приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия определения N_3^- методом ионной хроматографии

Параметр	Наименование/значение
Средство измерений	Жидкостной хроматограф с кондуктометрическим детектором и системой подавления фоновой электропроводности
Аналитическая колонка	ICSep AN2
Предколонка (защитная)	ICSep AN2 PEEK Column
Вместимость петли-дозатора	0,020 cm^3
Состав элюента	1 ммоль/ dm^3 Na_2CO_3 или смесь, содержащая 1 ммоль/ dm^3 NaHCO_3 и 0,5 ммоль/ dm^3 Na_2CO_3
Скорость элюирования	1,2 $\text{cm}^3/\text{мин}$
Диапазон массовых концентраций N_3^- по градуировочной характеристике	От 5 до 50 mg/dm^3
Максимально допустимое содержание соотношение концентраций NO_3^- и N_3^-	Не более 20

Методика прошла апробацию на реальных пробах. Оценочная погрешность методики измерений составила порядка $\pm 15\%$.

Селективность волокнисты сорбентов для извлечения ^{137}Cs и естественных радионуклидов

Шибетская Ю.Г.¹, Разина В.А.¹, Турянский В.А.¹, Бежин Н.А.¹, Тананаев И.Г.^{1,2}

¹Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

iuliia.shibetskaia@yandex.ru

Проведено исследование селективности сорбции волокнистых сорбентов, модифицированных диоксидом марганца или гидроксидом железа (III), с последующей пропиткой ферроцианидами переходных металлов. Наглядно видно, что полученные сорбенты эффективно извлекают цезий, коэффициенты распределения достигают значений более 10^5 мг/л. Это связано с соответствием размеров входных окон ферроцианидов переходных металлов и ионов цезия. Также сорбенты CoMn-PAN и FeMn-PAN, имеющие в своем составе оксиды марганца, проявляют высокую эффективность при извлечении Ba^{2+} .

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_p , мл/г) на полученных сорбентах при исследовании селективности сорбции

Элементы		CoFe-PAN	CoMn-PAN	FeMn-PAN
щелочные	Li	< 1	< 1	< 1
	Na	< 1	< 1	< 1
	K	< 1	< 1	< 1
	Rb	$13,1 \pm 2,7$	$3,11 \pm 0,96$	$3,12 \pm 0,87$
	Cs	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^5$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^5$	$(9,5 \pm 0,7) \times 10^4$
щелочноземельные	Mg	< 1	< 1	< 1
	Ca	< 1	< 1	< 1
	Sr	< 1	163 ± 24	159 ± 18
	Ba	$23,0 \pm 4,5$	592 ± 45	561 ± 62
p-элементы	Al	< 1	$18,2 \pm 3,6$	$4,46 \pm 1,22$
	Pb	$(6,4 \pm 0,9) \times 10^3$	$(9,4 \pm 0,3) \times 10^3$	$(9,1 \pm 0,4) \times 10^3$
	Bi	$(7,9 \pm 0,8) \times 10^3$	$(9,2 \pm 0,4) \times 10^3$	$(9,3 \pm 0,2) \times 10^3$
d-элементы	Cr	$16,6 \pm 3,1$	$18,4 \pm 0,9$	$25,6 \pm 4,3$
	Mn	< 1	< 1	< 1
	Fe	$82,8 \pm 7,9$	189 ± 7	353 ± 38
	Co	< 1	< 1	$19,6 \pm 1,0$
	Ni	$2,50 \pm 0,51$	$13,8 \pm 1,5$	$26,0 \pm 1,5$
	Cu	$76,7 \pm 9,6$	124 ± 26	210 ± 22
	Zn	$4,09 \pm 1,12$	$6,65 \pm 0,88$	$6,07 \pm 1,96$
	Cd	$2,65 \pm 0,73$	$4,35 \pm 1,02$	$6,48 \pm 2,32$

Показано, что полученные материалы имеющие в своём составе оксиды марганца и железа(III) проявляют высокую избирательность к ионам свинца, висмута, железа и меди, что сопоставляется с литературными данными для сорбентов на основе оксидов марганца и оксидов железа(III) и свидетельствует о том, что полученные материалы могут быть использованы для извлечения ^{210}Pb и ^{210}Po .

Работа выполнено при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета в рамках проекта № 42-01-09/253/2023-2.

XI Выделение и концентрирование в решении различных радиохимических задач

Решение задач радиохимии и радиозэкологии путем сорбционного концентрирования техногенных и природных радионуклидов из морской воды

*Бежин Н.А.¹, Шибецкая Ю.Г.¹, Разина В.А.¹, Козловская О.Н.¹,
Турянский В.А.¹, Тананаев И.Г.^{1,2}*

¹*Севастопольский государственный университет, г. Севастополь*

²*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты
nickbezhin@yandex.ru*

Концентрирование и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде необходимо для решения задач радиохимии и радиозэкологии. Одной из таких задач является радиозэкологический мониторинг техногенных ^{137}Cs и ^{90}Sr . В отсутствие свежего источника поступления распределение ^{137}Cs и ^{90}Sr в поверхностном слое морской воды однородное, поскольку данные радионуклиды практически не адсорбируются на взвешенное вещество.

Пары природных радионуклидов $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ и $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ используются для определения процессов седиментации и потоков взвешенного органического вещества в океане, которые могут служить инструментом для оценки теплового баланса планеты.

Изотопы радия ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , часто называемые «радиевым квартетом», находят широкое применение при изучении взаимодействия морских и подземных вод в прибрежных районах. Повышенные концентрации изотопов радия наблюдаются в местах поступления пресных вод: точках сброса бытовых вод, устьях рек, очагах субмаринной разгрузки подземных вод.

Космогенный изотоп ^7Be широко используется для изучения процессов вертикального переноса в поверхностном слое океана. Вертикальное распределение ^7Be в целом отражает профиль температуры – концентрация ^7Be в перемешанном слое постоянна и уменьшается по экспоненте в слоях ниже термоклина. Основной областью использования ^{32}P , ^{33}P стало изучение биодинамики фосфора в океане. Короткоживущие изотопы ^{32}P , ^{33}P отличаются периодом полураспада, поэтому в цепочке влажные атмосферные выпадения – морская вода – взвешенное вещество (в том числе различные формы микроорганизмов) отношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ увеличивается, что позволяет определить время и скорость обращения фосфора и судить об экологическом состоянии исследуемой акватории.

Для решения данных задач нами синтезирован ряд сорбционных материалов для концентрирования радионуклидов различной природы из морской воды. Подробно изучены их структурные, сорбционно-селективные и физико-химические свойства. Выполнено масштабирование и оптимизация систем динамического сорбционного концентрирования и количественного определения радионуклидов в морской воде. С использованием разработанных материалов и подходов в ходе морских экспедиционных исследований решен ряд важных задач радиохимии и радиозэкологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета в рамках проекта № 42-01-09/253/2023-2.

Контроль качества радиофармацевтических лекарственных препаратов методами ВЭЖХ и ТСХ и сорбционное увеличение радиохимической чистоты РФЛП

*Вирясов М.Б.^{1,3}, Остроухов А.А.², Рыжикова Т.П.², Дороватовский С.А.²,
Ермилов С.С.⁴, Власова О.П.^{1,2}, Тищенко В.К.²*

¹ФГБУ НМИЦ радиологии МЗ РФ, г. Обнинск

²МРНЦ им. А.Ф.Цыба, филиал ФГБУ НМИЦ радиологии МЗ РФ, г. Обнинск

³НИИ физико-химической биологии им. А.Н.Белозерского, ФГОУВО Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва

⁴ООО «НТЦ Амплитуда», г. Москва

viryasovmb@mail.ru

Для контроля качества (КК) – определения радиохимической чистоты радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП), получаемых в производственных аптеках с правом изготовления РФЛП для диагностики и терапии онкологических заболеваний, используют тонкослойную хроматографию (ТСХ) и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с радиометрическими детекторами. РФЛП содержит радионуклид в комплексе с хелатором, связанный с молекулой-переносчиком, доставляющей препарат к клеткам опухоли. Диагностические РФЛП содержат γ -излучающий радионуклид и хорошо детектируются γ -детекторами; в терапевтических РФЛП применяют короткоживущие β - и α -излучающие радионуклиды и Оже-электроны с большой удельной активностью, позволяющие достичь в целевом объеме высоких поглощенных доз для выраженного терапевтического эффекта. В этом случае использовать самый распространенный гамма-детектор можно только для радионуклидов с существенной долей γ -эмиссии (например ^{177}Lu), а для «чистых» α -излучающих радионуклидов (например ^{225}Ac) во всем мире применяют только ТСХ с последующим детектированием дочерних γ -излучающих радионуклидов.

В работе рассмотрены возможности прямого детектирования β - и α -излучающих радионуклидов в ВЭЖХ и ТСХ. Кроме того, большую актуальность имеет переход на полностью российское оборудование для КК РФЛП. ООО НТЦ Амплитуда разрабатывает ТСХ сканер с α - β - и γ -радиометрическими детекторами и, также, совместно с компанией Sevko&Co, полностью российский ВЭЖХ «Скороход С-1000» с детекторами по радиоактивности. Нами проведено сравнение различных режимов детектирования при контроле РФЛП методами ТСХ и ВЭЖХ.

Для повышения радиохимической чистоты, получаемых в производственных аптеках, РФЛП было предложено сорбировать свободный радионуклид, не связанный с хелатором молекулы-переносчика, на сорбентах Диапак-СМ (мягкий катионообменник) и Диапак-ИДК (комплексообразователь). При пропускании раствора РФЛП через патрон с сорбентом поглощается только свободный радионуклид без изменения состава и концентрации препарата, не требуется добавление органических растворителей, изменение pH и ионной силы раствора препарата в отличие от описанных ранее методик очистки на сорбентах С18 по аналогии с ТФЭ концентрированием. Наиболее эффективно использовать сорбент Диапак-ИДК. Достигается радиохимическая чистота РФЛП более 98-99% с минимальными потерями целевого соединения.

Концентрирование пробы фторидных газов при давлении до 0,7 кПа

Громов О.Б., Медкова М.В.

АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», г. Москва

OlBGromov@bochvar.ru

На заводе по разделению изотопов урана существуют участки передела, в которых абсолютное давление газа не превышает 0,7 кПа, например, в откачных коллекторах КИУ (конденсационно-испарительная установка), при содержании летучих фторидов до 20 % по объёму, чего вполне достаточно для нарушения работы технологического оборудования. Это предопределяет необходимость их обезвреживания [1]. Однако, для определения достаточности таких операций, необходимо точно знать количество фторидов и урана в газе.

Средний состав газа, % по объёму: HF до 14,5, F₂ до 2,5, UF₆ до 1,5, фториды фосфора до 1,7, фториды W, Si, Cr и Mo до 0,6, Ar до 1, воздух 70 - 90 [2]. Парциальное давление составляет, кПа: HF 0,1, F₂ 0,02, UF₆ 0,01, прочие фториды до 0,02. Массовые доли фтора, урана и остальных элементов газа равны соответственно, %: 0,005, 0,002, менее 0,001.

Существующие методики позволяют определять эти элементы с уровня 0,01 %, некоторые элементы от 0,1 %. Таким образом, без предварительной подготовки пробы газа при давлении не более 0,7 кПа удовлетворительное определение активных компонентов газа (фтор, уран, фосфор, вольфрам и др.) практически невозможно, в частности, из-за большой погрешности определения малых количеств определяемого индекса. Однако, если увеличить концентрацию элементов в пробе, их определение становится возможным и достаточно корректным.

В условиях коллекторов КИУ пробоотбор газа для химического анализа ведут путем концентрирования пробы переводом компонентов в твёрдую фазу с последующим гидролизом. В никелевый или фторопластовый пробоотборник вместимостью 0,2 л помещают 10 - 20 мл 2 % водного раствора NaOH и присоединяют его в точке отбора пробы на коллекторе. Пробоотборник охлаждают жидким азотом в течение 2 - 3 минут, откачивают до давления 22 Па (глубина откачки вакуумного насоса), и напускают в него газ при давлении в точке отбора, равного не более 0,7 кПа. Пробоотборник отсекают от технологической линии, размораживают до 25 °С и выдерживают 15 мин для гарантированного взаимодействия фторидов с раствором щелочи. Затем пробоотборник вновь охлаждают жидким азотом, проводят сброс из него инертных неконденсирующихся компонентов, не реагирующих со щёлочью (компоненты воздуха), и повторяют напуск газа из коллектора. Циклы отбора газа повторяют до 10 раз в зависимости от давления в точке пробоотбора. Общий фтор в полученном растворе определяют методом титрования аликвоты 0,002 М раствором Th(NO₃)₄.

Расчёт массы фтор-иона в пробе проводят по формуле

$$m_F = (4C_{Th} \cdot V_{Th} \cdot M_F) / 1000 = 1,52 \cdot 10^{-4} \cdot V_{Th},$$

где m_F — масса фтор-иона в пробе, г; C_{Th} — концентрация раствора Th(NO₃)₄, М; V_{Th} — объём раствора нитрата тория, пошедшего на титрование аликвоты, мл; M_F — атомный вес фтора, г/моль.

Расчёт концентрации фтора (C_F) в пробе проводят по формуле

$$C_F = (101331 \cdot m_F \cdot 100 \%) / (n \cdot V_1 \cdot p),$$

где n — количество напусков в пробоотборник; V_1 — объём пробоотборника за вычетом объёма щелочи, мл; p — давление газа при отборе, Па.

Прочие элементы определяют из гидролизованной пробы известными методами.

Библиографические ссылки

1. Громов О.Б. Химпром сегодня, 2018, № 5, сс. 35-47.
2. Волоснев А.В., Громов О.Б., Корниенко М.Ю. и др. Атомная энергия, 2024, т. 137, вып. 3-4 (в печати).

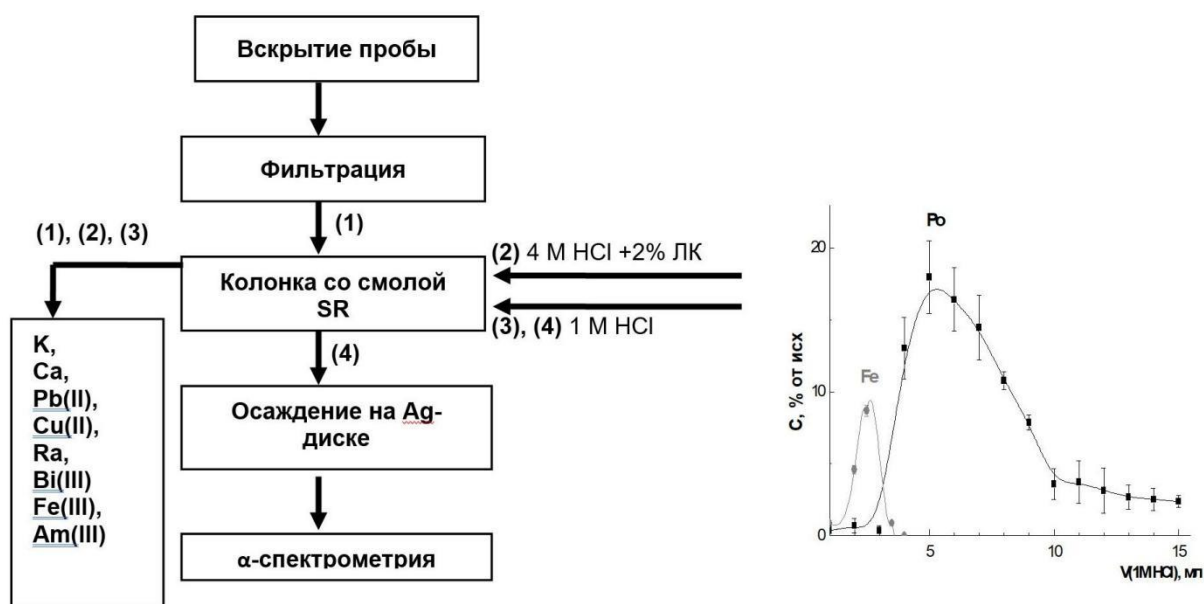
Методика выделения и концентрирования полония для альфа-спектрометрического определения ^{210}Po в природных образцах

Густова М.В., Бубликова Н.С., Бодров А.Ю.

Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна

gust@jinr.ru

Анализ на содержание полония в экологических объектах, которые могут обеспечить попадание данного элемента в организм человека (вода, продукты питания, табак и т.д.), является актуальной проблемой, поскольку полоний-210 – один из наиболее биологически опасных естественных радионуклидов. Массовое содержание этого радионуклида в природных средах чрезвычайно мало: 10^{-15} – 10^{-16} г/г (почвы, горные породы) или г/дм³ (природные воды) [1], поэтому содержание ^{210}Po в природных объектах определяется исключительно по его альфа-излучению после предварительной радиохимической очистки от всех мешающих альфа-излучателей и макрокомпонентов. Схема пробоподготовки образцов для альфа-спектрометрии ^{210}Po представлена на рисунке. Из представленной схемы видно, что необходимой стадией приготовления тонкослойных источников для альфа-спектрометрии при количественном определении ^{210}Po ($E_{\alpha}=5,305$ МэВ) является его концентрирование из раствора после вскрытия пробы и удаление мешающих компонентов, основным из которых является железо, на колонке с экстракционно-хроматографической смолой Sr-resin. От большей части железа удается отделиться при элюировании раствором 15 мл 4М HCl + 2% лимонной кислоты (ЛК), оставшиеся 15% железа вымываются в 3 мл 1М HCl.



Химический выход ^{210}Po , выделяемого из природных образцов по данной схеме составил 90%, что подтверждено модельными опытами.

Библиографические ссылки

1. Бахур А.Е., Мануилова Л.И., Овсянникова Т.М. Po-210 и Pb-210 в объектах окружающей среды. Методы определения // АНРИ. 2009. № 1(56). С. 29-40.
2. Ермолаева В.Д., Куляшова Е. Н. Семенищев В. С. Радионуклидный генератор Po-210 на основе экстракционно-хроматографической смолы Sr-resin // МНИЖ. № 5 (143) S, 2024.

Разработка генераторной схемы большого объема для наработки актиния-225 из раствора выдержанных облученных ториевых блоков

Зубов А.М., Кадочигов К.А., Конников А.В., Логунов М.В.

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Челябинская обл.

cpl@po-mayak.ru

В настоящее время одним из наиболее перспективных α -эмиттеров является ^{225}Ac , который можно использовать как непосредственно в качестве радиофармпрепарата, так и для получения дочернего ^{213}Bi в изотопных генераторах. В качестве материнского изотопа для накопления ^{225}Ac целесообразно использовать ^{229}Th , накопление которого происходит за счёт распада ^{233}U . Изотоп ^{229}Th содержится в облучённых ториевых блоках, которые хранятся на ФГУП «ПО «Маяк» с 1950 годов от выполнения Советского Атомного проекта.

Целью настоящей работы являлась оценка принципиальной возможности экстракционного извлечения Th и U в статических условиях 100 %-ным ТБФ из концентрата, полученного после растворения облучённых ториевых блоков, и реэкстракции накопленного Ac из экстракта Th. Последний предполагается использовать в качестве «жидкого» генератора ^{225}Ac .

В статических условиях исследованы экстракционные характеристики процесса в широком диапазоне концентраций Th и HNO_3 : Th – от 0,1 до 300 г/дм³; HNO_3 – от 0,05 до 9 моль/дм³. Определены условия экстракционного процесса, при которых возможна инверсия фаз. На основании полученных данных установлено, что безопасная равновесная концентрация HNO_3 должна составлять не менее 5 моль/дм³ для исходного раствора с концентрацией Th не более 100 г/дм³ и не менее 7 моль/дм³ для исходного раствора с концентрацией Th более 200 г/дм³.

Для растворов с концентрацией HNO_3 равной 5, 7 и 9 моль/дм³ коэффициенты распределения Th и U будут описываться следующими уравнениями

$$D_{\text{Th}(5\text{M})} = 44,205 \cdot e^{-0,011C_{\text{Th}}}, \quad (1)$$

$$D_{\text{Th}(7\text{M})} = 104,61 \cdot e^{-0,015C_{\text{Th}}}, \quad (2)$$

$$D_{\text{Th}(9\text{M})} = 165,08 \cdot e^{-0,018C_{\text{Th}}}, \quad (3)$$

$$D_{\text{U}(5\text{M})} = 145,57 \cdot e^{-0,009C_{\text{Th}}}, \quad (4)$$

$$D_{\text{U}(7\text{M})} = 160,15 \cdot e^{-0,010C_{\text{Th}}}, \quad (5)$$

$$D_{\text{U}(9\text{M})} = 104,39 \cdot e^{-0,011C_{\text{Th}}}, \quad (6)$$

где $D_{\text{Th}, \text{U}}$ – коэффициент распределения тория, урана при равновесной концентрации азотной кислоты равной 5, 7, 9 моль/дм³;
 C_{Th} – концентрация тория в исходном растворе, г/см³.

Так как коэффициенты распределения Ac во всех экспериментах не превышали 0,05, было предположено и экспериментально доказано, что он будет эффективно реэкстрагироваться азотнокислыми растворами из экстракта Th, U после накопления.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможном разделении Th, U, Ac экстракцией 100%-ным ТБФ. Реализовать предложенный вариант предполагается на неиспользуемых площадях завода РТ-1. Конкретную аппаратную схему можно будет проработать после уточнения характеристик всех возможных для использования в данном проекте аппаратов.

Исследование режимов пробоподготовки и определения кремния в урансодержащих материалах методом фотометрии

Куликова М.В., Санникова П.А., Мосина Н.Г.

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина», г. Снежинск

dep5@vniitf.ru

Кремний является сопутствующим элементом в урансодержащих материалах. В литературе самым распространенным для определения кремния является метод фотометрии [1,2]. В ходе пробоподготовки для данного метода необходимо разделить урановую матрицу и примесные компоненты, в том числе кремний, для чего использовали экстракционно-хроматографическую смолу ТВЭКС-ТБФ.

Из-за необходимости отделения урановой матрицы, пробоподготовка отличалась от уже существующих методик [1,2] тем, что для анализа используется элюат – раствор примесей в азотной кислоте с концентрацией 5 моль/дм³, концентрация кислоты в котором обоснована условиями полного отделения матрицы. Кроме дополнительного количества кислоты использовали гидроксид натрия, для нейтрализации ее избытка и доведения раствора до pH=1,2-1,5, при котором образуется анализируемый комплекс.

Были проведены эксперименты, оценивающие выход кремния через смолу ТВЭКС-ТБФ. В ходе опытов выяснилось, что добавление стабилизирующей кремний добавки HF до разделения задерживает часть кремния на колонке и он присоединяется к следующей пробе, что мешает анализу. Поэтому было решено добавлять HF сразу после разделения, что позволило снизить потери.

Было проведено сравнение трех разных восстановителей кремниево-молибденового комплекса (молибденовой сини) – метол-сульфитной смеси, хлорида олова и аскорбиновой кислоты. Наиболее оптимальным восстановителем выбран последний. Несмотря на то, что хлорид олова дает более яркие окраски, восстановленный им комплекс разрушается значительно быстрее восстановленного аскорбиновой кислотой. Метол-сульфитная смесь из-за особенностей среды данной методики не может быть использована – метол реагирует с азотной кислотой, синий комплекс не образуется.

С использованием градуировочного графика проведены измерения стандартов и модельных проб. Так же оценили влияние сопутствующего молибдена на определение содержания кремния. Было выяснено, что растворенный из металлической формы молибден в азотнокислом растворе (в отсутствии Cl^- и NH_4^+) не влияет на насыщенность окраски растворов, а значит и на точность определения кремния.

Отработан способ растворения образцов для уменьшения возможных потерь кремния при различных операциях, а также для минимизации влияния молибдена в составе урановых материалов на результаты измерений. Для метода фотометрии удалось получить стабильные результаты измерений при определении содержания кремния на уровне около 5-10 мкг в пробе, как для стандартов, так и для модельных проб. Так, для контрольных проб результаты измерений показали отклонения от теоретических значений от 1,0% до 5,1%.

Библиографические ссылки

1. ASTM C 799-99. Standard test methods for chemical, mass spectrometric, spectrochemical, nuclear, and radiochemical analysis of nuclear-grade uranyl nitrate solutions. 1999.

2. ГОСТ 12346-78. Межгосударственный стандарт. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения кремния.

Исследование режимов пробоподготовки и определения фтора в урансодержащих материалах методом фотометрии

Куликова М.В., Санникова П.А.

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина», г. Снежинск,

dep5@vniitf.ru

Фтор является сопутствующим элементом в урансодержащих материалах. Такие распространенные методы анализа, как атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, не подходят для прямого определения фтора. Так, в качестве основного метода измерения массовой доли фтора в уране и его сплавах рассматривался метод фотометрии.

Существующие методики [1,2] предполагают использование предварительного пиролизного отделения фтора от урановой матрицы. Метод предусматривает создание технологически сложной установки с большим количеством стеклянных элементов, соединенных шлифами, резиновыми или полиэтиленовыми трубками, что может влиять на точность результатов. Поэтому было решено попробовать отделять фтор от урановой матрицы с помощью экстракционной хроматографии.

Были проведены эксперименты, определяющие химический выход фтора в процессе отделения урана на двух разных экстракционно-хроматографических смолах: UTEVA и ТВЭКС-ТБФ. Смола UTEVA удерживает больше фтора (выход 72%). Смола ТВЭКС-ТБФ поглощает фтор в меньшей степени (выход 77%), кроме того, более экономически доступна, что позволяет проводить работы с более высокой загрузкой колонки (до 10 г) и дает возможность увеличить массу исходной навески материала и снизить нижнюю границу диапазона измерения массовой доли фтора.

Был проведен подбор режимов разделения и измерения оптической плотности для уменьшения отклонения результатов от теоретических. Путем сокращения времени между пропусканием раствора через колонку и измерением оптической плотности, удалось найти условия, при которых фтор незначительно поглощается в процессе выделения, и может быть определен в пределах отклонения около $\pm 10\%$.

С использованием описанного режима работы проводили анализ модельных проб с известным содержанием урана и фтора с отработкой методов растворения образцов. Данный метод дает удовлетворительные результаты при содержании фтора на уровне 5-10 мкг. При более высоком содержании или увеличении навески исходного материала до 500 мг, становится возможным повысить точность определения.

В контрольных пробах с теоретическим содержанием фтора равным 6 мкг в ходе измерений были определены содержания фтора от 3,67 до 5,11 мкг. Занижения результатов (значения от 3 до 4 мкг) были связаны с загрязнением посуды ксиленоловым оранжевым и влиянием изменения концентрации азотной кислоты при нагревании. После исправления этих ошибок были получены значения содержания фтора от 4,27 до 5,11 мкг, что показывает отклонения от теоретического значения от 14,8% до 28,8%. Дальнейшая работа возможна после исключения всех факторов, влияющих на погрешность.

Библиографические ссылки

1. Аналитическая химия фтора. (Серия «Аналитическая химия элементов»). Н.С. Николаев, С.Н. Суворова, Е.И. Гурович и др. М.: НАУКА, 1970 г., 196 с.
2. ОСТ 95 833-2003. Уран. Методики измерения примеси фтора.

Концентрирование Bi-213 в циркулирующем Ac-225/Bi-213 генераторе для прямого синтеза меченых соединений

Лапшина Е.В., Ермолаев С.В., Халиуллина Д.Р., Васильев А.Н., Скасырская А.К.

Институт ядерных исследований РАН, г. Москва

lapshina@inr.ru

Препараты, меченные α -излучающим радионуклидом ^{213}Bi ($T_{1/2}=46$ мин.), перспективны для таргетной терапии различных онкологических заболеваний. Поскольку ^{213}Bi получают генераторным методом из ^{225}Ac ($T_{1/2}=9.9$ дн.), для его медицинского применения нужны большие количества материнского радионуклида. Наиболее производительный на сегодняшний день способ получения ^{225}Ac состоит в облучении тория протонами средних энергий. Образующийся ^{225}Ac содержит около 0,2% долгоживущего изотопа ^{227}Ac ($T_{1/2}=21,8$ лет), что не препятствует его использованию в качестве материнского радионуклида в $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генераторе.

Применяемые сейчас в клинических испытаниях генераторы работают по прямой схеме, в которой материнский ^{225}Ac удерживается катионообменной смолой, а образующийся из него ^{213}Bi извлекают йодид-содержащим раствором. Так как ^{225}Ac распадается в ^{213}Bi через ^{221}Fr ($T_{1/2} = 4.9$ мин), нами предложена схема, в которой ^{213}Bi получают с помощью отделения и распада промежуточного ^{221}Fr . Сначала ^{221}Fr непрерывно вымывают из первой колонки с ^{225}Ac , удерживаемым экстракционно-хроматографической смолой Actinide Resin. Образующийся ^{213}Bi накапливается на второй колонке, а выходящий из нее раствор направляется на вход первой колонки. В результате замкнутая система достигает состояния, когда ^{213}Bi находится в равновесии с материнским ^{225}Ac , но пространственно от него отделен. Затем ^{213}Bi быстро извлекается из генератора небольшим объемом раствора для дальнейшего применения.

Данная схема испытана в двух модификациях. В первой – колонки были соединены друг с другом непосредственно, при этом вторая колонка обеспечивала не только накопление ^{213}Bi , но и удерживание ^{221}Fr в течение времени, достаточного для распада в ^{213}Bi . Получены коэффициенты распределения ионов Fr (I) для катионообменных смол Dowex 50×8, AG MP-50 и сорбентов, содержащие специфичные к ионам тяжелых щелочных металлов соединения ферроцианид никеля-калия и фосфомолибдат аммония.

Во второй модификации для распада ^{221}Fr использовали промежуточный сосуд с раствором между двумя колонками. ^{213}Bi концентрировали на колонке, заполненной гелем сшитого полимера декстрана (Sephadex G-25) [1], который широко применяется для разделения и очистки высокомолекулярных биологически активных веществ методом эксклюзионной хроматографии. В модельных экспериментах изучено влияние геля Sephadex на связывание долгоживущего изотопа висмута ^{207}Bi с биоконъюгатами DTPA-Nimotuzumab и DOTA-Substance P. Моноклональное антитело Nimotuzumab проявляет высокую специфичность к белку-рецептору эпидермального фактора роста (EGF-R) и эффективно для лечения опухолей эпителиальных тканей. Substance P – короткий пептид, состоящий из 11 аминокислот, применяемый для синтеза препаратов против агрессивных видов рака мозга – глиомы и глиобластомы. Продемонстрирована возможность получения меченых биоконъюгатов в нейтральных буферных растворах непосредственно на выходе из $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора. Длительность синтеза определялась временем пропускания раствора биоконъюгата через колонку Sephadex и составляла 5-7 минут. Благодаря одновременной гель-фильтрации получаемые препараты обладали высокой радиохимической чистотой (РХЧ > 90%).

Библиографические ссылки

1. S.V. Ermolaev et al. $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ generator for direct synthesis of ^{213}Bi -labeled bioconjugates // Nuclear Medicine and Biology. 2025. Vol. 140–141. P. 108975.

Альфа-спектрометрический метод определения концентрации плутония во фторидных расплавах на основе LiF-NaF-KF

Мосина Н.Г., Санникова П.А.

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина», г. Снежинск

dep5@vniitf.ru

Характеристики жидкосолевого реактора-сжигателя минорных актинидов существенно зависят от физико-химических свойств топливной композиции, в частности от концентрации актинидов в солевом растворителе, в качестве которого рассматривается LiF-NaF-KF [1]. Целью работы является исследование возможности определения концентрации плутония в расплавах на основе LiF-NaF-KF альфа-спектрометрическим методом с предварительным выделением плутония.

Определение массы плутония в затвердевших пробах расплава массой 10...20 мг проводилось путем регистрации спектров изотопов плутония с энергиям альфа-частиц 5,156 МэВ (0,73), 5,168 МэВ (0,73), 5,499 МэВ (0,71) с использованием лабораторного альфа-спектрометра [2]. Концентрация фторида плутония в исследуемых образцах составляла 5 % мол., 10 % мол. и 15 % мол.

Альфа-спектрометрический метод требует приготовления радиохимически чистого тонкослойного образца. Селективное отделения плутония от америция и урана (при его наличии) проводилось методом ионообменной хроматографии с использованием анионита марки СПС-SBA(4)-150 и стабилизации валентного состояния плутония до Pu (IV) или Pu (VI) с помощью нитрита натрия. Счетные образцы готовили по методике количественного определения объемной активности изотопов плутония [3], согласно которой проводится электроосаждение урана на подложку-диск из нержавеющей стали. В качестве радиоизотопного индикатора использовался образцовый радионуклидный раствор ^{242}Pu , наличие которого позволяет исключить погрешность, связанную с неопределенностью химического выхода плутония в процессе сорбции и электролитического осаждения. По результатам измерения активности счетного образца рассчитывалась масса плутония в пробе, и затем молярная концентрация трифторида плутония в расплаве на основе LiF-NaF-KF.

В ходе работы определено, что применение смолы анионита марки СПС-SBA(4)-150 способствует отделению мешающих радионуклидов. Предложенный альфа-спектрометрический метод измерений обеспечивает в пределах погрешности $\leq 10\%$ контроль содержания фторида плутония в пробе расплаве соли LiF-NaF-KF в диапазоне его концентрации до 15 %, мол. Измеренные значения концентрации фторида плутония в пределах погрешности совпадают с приготовленной концентрацией.

Библиографические ссылки

1. Лизин А.А., Томилин С.В., Гневашов О.Е. и др. Растворимость PuF_3 , AmF_3 , CeF_3 , NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF. – Атомная энергия, 2013, т. 115, вып. 1, С. 11-16.
2. Мануилова Л.И., Бахур А.Е., Назарова О.Б., Зуев Д.М., Стародубов А.В., Машин Д.М. *АНРИ*, 2019, № 3 (98). – С. 19-28.
3. МИ № 24-13-3Г185. – М.: АСИЦ ФГУП ВИМС, 2013. 15 с.

Разделение компонентов имитатора нерастворимого осадка PUREX-процесса

Осипенко А.А.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты Мурманская обл.

vida1995@yandex.ru

В составе нерастворимого осадка присутствуют благородные металлы и 5f-элементы [1]. Выделение актинидов снизит радиотоксичность отходов, а благородных металлов может снизить стоимость переработки [2, 3]. Экспериментально определена термодинамика образования хлоридов палладия, рутения и родия в расплаве LiCl-KCl-CsCl в температурном диапазоне 300 – 650°C. Построена модель разделения благородных металлов и актинидов.

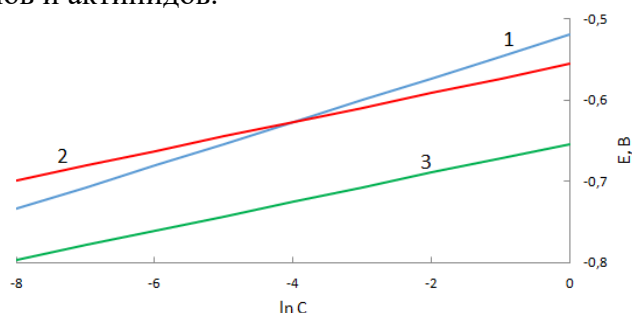


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала от содержания хлорида элемента в расплаве LiCl-KCl-CsCl при температуре 350°C: 1- палладий, 2-рутений, 3 – родий.

Имитатор нерастворимого осадка был растворен в хлоридном расплаве LiCl-KCl-CsCl хлорированием при температуре 350°C. Проведен электролиз расплава, содержащего хлориды палладия, урана, рутения и родия.

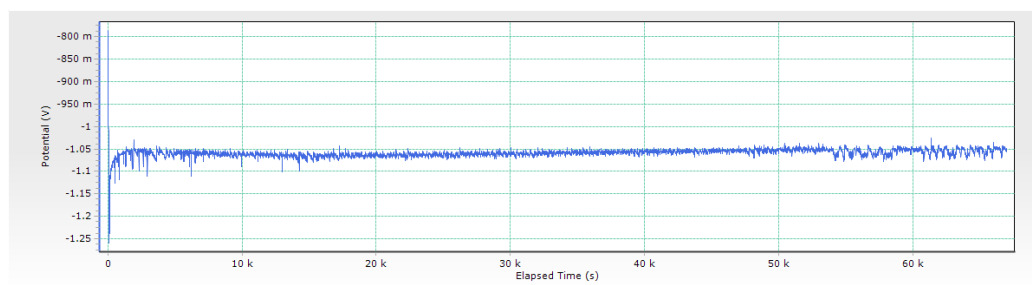


Рис. 2. Зависимость напряжения на ванне от времени. Гальваностатический электролиз. $I = -50\text{mA}$. $T = 350^\circ\text{C}$

Содержание урана в катодном осадке благородных металлов составило менее $8 \cdot 10^{-7}\%$.

Библиографические ссылки

1. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. Определение состава и массы осадков, образующихся при растворении облученного оксидного топлива реактора ВВЭР// Радиохимия. – 2010. – 52, № 4. – С. 342-345.
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А., Выделение минорных актинидов из высокоактивных отходов – современные тенденции, Успехи химии, 2016, 85 (9), 943–961.
3. Беляев А.В., Химико-технологические проблемы платиновых металлов при переработке отработанного ядерного топлива, Журнал структурной химии, 2003, 44 (1) 39–47.

Прогнозирование миграции ^{129}I через глинистый буфер, содержащий бентонит, модифицированный хлоридом серебра

Тюпина Е.А.¹, Прядко А.В.¹, Козлов П.П.¹, Соболев Д.А.², Болдырев К.А.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, г. Москва
tk1972@mail.ru

Материалы на основе бентонитовых глин, сочетающие в себе свойства малой водопроводимости и высокой сорбционной активности в отношении ряда радионуклидов, рассматриваются в качестве одного из инженерных барьеров безопасности пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО), проектируемого на участке «Енисейский» (Красноярский край) [1]. Однако бентониты практически не обладают сорбционной активностью по отношению к ^{129}I [2-4], являющемуся одним из наиболее мобильных и радиологически опасных компонентов отходов классов 1 и 2. Включение в состав ИББ сорбента на основе AgCl , характеризующегося наиболее высокой селективностью и необратимостью фиксации I может быть рассмотрено как одно из решений удержания ^{129}I в пределах ПГЗРО [3,4].

Целью данного исследования является оценка противомиграционных свойств AgCl -содержащего бентонита в отношении к задержке миграции ^{129}I . Бентонит месторождения 10-й Хутор был модифицирован AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы навески породы в две стадии: нанесение Ag по методике [4] с последующим воздействием на материал раствора $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. При изучении сорбции ^{131}I в дистиллированной воде определены K_d : $(6 \pm 3) \cdot 10^1$ и $(3 \pm 1) \cdot 10^3$ мл/г на природном и AgCl -содержащем бентоните соответственно. Методом сквозной диффузии I ($C_0(\text{I}) = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в модельном растворе подземной воды участка «Енисейский» определены D_e : $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ и $(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$ м²/с для природного и AgCl -содержащего бентонита соответственно. На основании экспериментальных данных в ПО PhreeqC осуществлён прогноз миграции ^{129}I сквозь бентонитовый ИББ, показывающий, что включение в состав бентонита AgCl -содержащего сорбента позволит повысить противомиграционные свойства более чем на порядок в отношении ^{129}I .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №22-29-00607).

Библиографические ссылки

1. Крупская В.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский» // Радиоактивные отходы, 2023. – № 2 (23). – С. 98-112.
2. Lee C. P. et al. An improved speciation method combining IC with ICPOES and its application to iodide and iodate diffusion behavior in compacted bentonite clay // Materials, 2021. – Vol. 14. – № 22. – P. 7056.
3. Блохин П. А., Богатов С. А., Болдырев К. А., Соболев Д. А. Влияние сорбции на выход иода-129 из ближней зоны ПГЗРО // Радиоактивные отходы, 2024. – № 1 (26). – С. 57-68.
4. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // Сорбционные и хроматографические процессы, 2021. – Т. 21. – №1. – С. 26-32.

Влияние углеродных материалов на физико-химические свойства и водоустойчивость магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов

*Фими́на С.А., Белова К.Ю., Чалы́шева Н.Д., Винокуров С.Е., Мясо́едов Б.Ф.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
kulikova.sveta92@mail.ru*

Актуальность работы обусловлена проблемой обращения с высокоактивными отходами (ВАО), которые образуются при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением ВАО рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиозэкологическую безопасность для окружающей среды. Ранее нами было показано, что компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая образуется при комнатной температуре и является аналогом природного минерала К-струвит, является перспективным материалом для иммобилизации различных типов ЖРО, в том числе ВАО [1]. При этом осталась актуальной задача улучшения некоторых показателей качества МКФ компаунда для иммобилизации ВАО: механической прочности, теплопроводности и водоустойчивости. Таким образом, настоящая работа состояла в исследовании влияния углеродных материалов на физико-химические свойства и водоустойчивость МКФ компаунда.

Синтезированы образцы МКФ компаунда, в том числе содержащие углеродные материалы: детонационные наноалмазы марки DND-STP (ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург), углеродные нанотрубки марки Таунит (ЗАО «Нанотехцентр», Тамбов) и нефтяные игольчатые коксы (образцы предоставлены ПАО Газпромнефть). Кроме того, исследовано влияние волластонита CaSiO_3 (FW-200, Nordkalk, Финляндия) на свойства образцов компаунда, содержащих углеродные материалы. Получены образцы компаунда, содержащие до 5 масс.% углеродных материалов и до 20 масс.% волластонита. Изучен фазовый состав, структура, прочность на сжатие, теплопроводность полученных образцов, а также их водоустойчивость в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003.

Показано, что прочность на сжатие и на изгиб компаунда повышается при введении до 1 масс.% УМ и 20 масс.% волластонита. Отмечается, что для улучшения свойств матрицы углеродные материалы необходимо вводить в виде суспензии. В то же время теплопроводность компаунда при введении 1 масс.% углеродных материалов повышается незначительно. Показано, что добавление углеродных материалов в компаунд приводит к снижению скорости и степени выщелачивания Pu, Am, Np и U в несколько раз; при этом лучшие свойства наблюдались для компаунда, содержащего нефтяной игольчатый кокс и наноалмазы.

Таким образом, введение 1 масс.% исследованных углеродных материалов в МКФ компаунд повышает его устойчивость к выщелачиванию радионуклидов. Кроме того, показана перспективность дальнейшей разработки способов концентрирования радионуклидов из растворов различного состава на углеродных материалах с последующим отверждением в компаунд с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00430 (<https://rscf.ru/project/24-13-00430/>).

Результаты испытаний по разработке технологии получения актиния-225 циклотронным способом

*Хасанов Р.Н., Логунов М.В., Крылов А.И., Ворошилов Ю.А., Конников А.В.,
Денисов С.В., Лукин С.А.*
ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Челябинская обл.
qwert378@yandex.ru

Таргетная альфа-терапия с использованием короткоживущих изотопов ^{225}Ac (9,9 сут) и дочернего ^{213}Bi (46 мин) в настоящее время является одним из наиболее многообещающих и динамично развивающихся методов лечения онкологических заболеваний. Данный изотоп актиния обладает привлекательными характеристиками для использования в ядерной медицине: оптимальный период полураспада, приемлемая энергия альфа и бета-частиц его продуктов распада.

Одним из основных коммерческих способов наработки ^{225}Ac это его выделение из продуктов распада выдержанного ^{233}U , но в виду сложного получения и ограниченных запасов ^{233}U , а также большого периода полураспада ^{229}Th , требуется использование больших количеств выдержанного урана для производства значимых количеств ^{225}Ac .

Получение напрямую ^{225}Ac или материнского радионуклида ^{229}Th также возможно облучением различных стартовых композиций в ядерных реакторах или на ускорителях частиц. Наиболее реализуемой является реакция $^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{225}\text{Ac}$ (сечение реакции около 0,7 барн при $E_p = 15$ МэВ). Согласно данной реакции мишень с ^{226}Ra облучают на циклотроне протонами с энергией около 15 МэВ. В настоящее время существует возможность облучения ^{226}Ra в ФГУП «РФЯЦ - ВНИИТФ», на площадке которого имеется компактный циклотрон СС-18/9. На ФГУП «ПО «Маяк» возможно осуществить радиохимическую переработку уже облучённой композиции.

В ходе исследований была разработана конструкция герметичной мишени, с учетом конструкционных и физических особенностей циклотрона СС-18/9. Предложен способ нанесения ^{226}Ra на циклотронную мишень и разработана технология переработки облученной композиции. Также обоснована математическая модель облучения, позволяющая прогнозировать наработку ^{225}Ac .

Нанесение ^{226}Ra на циклотронную мишень проводили из безводных растворов электрохимическим способом. Затем данную мишень облучали в течение 5 ч протонами с начальной энергией 18 МэВ и ионном токе около 14 мА. Далее облученную мишень вскрыли и провели ее радиохимическую переработку для выделения фракции ^{225}Ac и регенерации активного материала мишени.

По произведённым оценкам, при реализованных параметрах облучения мишени доля активности наработанного ^{225}Ac составила около 4 % по отношению к общему количеству загруженного ^{226}Ra на момент прекращения облучения в циклотроне. Также в ходе облучения происходит наработка изотопов ^{226}Ac ($T_{1/2} = 1,2$ сут) и ^{224}Ac ($T_{1/2} = 2,4$ ч), а их доля активности по отношению к активности ^{226}Ra составила соответственно 14 % и 200 %.

В целом, результаты радиохимической переработки мишени подтвердили образование ^{225}Ac при облучении ^{226}Ra , выход ^{225}Ac при реализованных параметрах облучения составил более 90 % от теоретического.

Определение удельной активности ^{135}Cs в высокоактивных отходах ФГУП «ПО «Маяк»

Чухланцева Е.В., Степанова О.В., Диченко О.Ю., Джевелло К.А., Татарникова Ю.М.
ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Челябинская обл.

cp1@po-mayak.ru

При переработке отработавшего ядерного топлива основной задачей является приведение радиоактивных отходов (РАО) в оптимальную форму для долговременного захоронения посредством простых, надежных и экономичных способов. Для разработки и обоснования выбора технологических решений по кондиционированию отходов, необходима их предварительная точная характеристика.

Значимой характеристикой РАО является удельная активность нуклидов, обладающих высокой мигрирующей способностью и большим периодом полураспада. Одним из таких нуклидов является ^{135}Cs .

В работе представлен метод анализа РАО, разработанный на ПО «Маяк» для определения удельной активности ^{135}Cs . В качестве объекта анализа использовали остеклованные высокоактивные отходы и накопленные высокоактивные отходы. Навеску образца РАО предварительно растворяли в азотной кислоте при нагревании. Проводили статическую сорбцию Cs на фосфорномолибденовокислом аммонии. Десорбировали Cs раствором нитрата аммония, который затем термически разлагали. В полученном растворе проводили измерение изотопного состава Cs методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для уменьшения мешающего влияния ^{135}Ba использовали реакционный газ N_2O . Удельную активность ^{135}Cs вычисляли с учетом удельной активности ^{137}Cs в исходной пробе, предварительно измеренной гамма-спектрометрическим методом.

Библиографические ссылки

1. Чухланцева Е.В., Степанова О.В., Диченко О.Ю., Ю.М. Татарникова, Джевелло К.А. и др. Определение радионуклидного состава цезий-стронциевой фракции высокоактивных отходов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива // Вопросы радиационной безопасности, 2024. – № 4. – С. 35-46.

Финансовая поддержка симпозиума

Российская академия наук

<https://www.ras.ru/>, <https://new.ras.ru/>



ООО «ФизЛабПрибор»

<https://fizlabpribor.ru>



Компания «ЭЛЕМЕНТ»

<https://element-msc.ru/>



ООО «Группа Ай-Эм-Си»

<https://imc-systems.ru/>



ГК «Лабконцепт»

<https://labconcept.ru/>



ГК «Люмэкс»

<https://www.lumex.ru/>



ООО «НПО «СПЕКТРОН»

<https://spectronxray.ru/>



ООО «Химмед»

<https://chimmed.ru/>



ООО «Диаэм»

<https://www.dia-m.ru/>



ООО «Гринвэн»

<https://green-van.ru/>



ИП Севко

www.sevko.net



А

Абакумов А.Г. 71, 176, 177
Абакумов П.Г. 71, 204
Адамова А.А. 228
Азарян А.А. 90, 171, 192
Алекберова П.Э-К. 72
Алемасова А.С. 229
Алиев Р.А. 267, 269
Алюшина Т.И. 153, 154
Ананьева И.А. 125
Андреев О.И. 110
Анисимов С.С. 194
Аношин О.С. 134
Антонова А.А. 34
Апьяри В.В. 11, 15, 62, 85, 89, 91, 100
Арасланова А.Т. 75
Арбенин А.Ю. 197
Арзуманова К.Г. 51
Асеева К.А. 103
Аскретков А.Д. 256
Аснин Л.Д. 33, 155, 158, 164
Атаев Д.Р. 63
Атапатту С.Н. 171
Афзалетдинов Р.Д. 107
Афонин М.Б. 194, 230, 242

Б

Бабаин В.А. 189
Бабинцева М.В. 108, 115, 206
Байгильдиев Т.М. 178
Баиров А.Л. 91, 245
Балаева Ш.А. 72
Балахнина М.Н. 33
Барановская В.Б. 247
Барбаянов К.А. 109
Бардина М.Н. 205
Баркова А.В. 271
Батуева Т.Д. 24, 28
Баулин В.Е. 282
Бежи Н.А. 67
Бежин Н.А. 277, 284, 285
Бейлинсон Р.М. 147
Белова К.Ю. 296
Белозерова А.А. 205
Белоногов Э.В. 30, 73
Белоносова В.А. 156
Беяков М.В. 157
Беякович Д.И. 74
Бессонова Е.А. 75, 118, 250
Бехтерев В.Н. 12
Близнюк У.А. 125, 258
Блинова М.Н. 99

Богомоллов А.Ю. 179
Бодров А.Ю. 288
Бойченко Е.С. 180
Болдырев К.А. 295
Болотник Т.А. 125, 258
Бомчук А.Ю. 51
Бондарева Л.Г. 231
Борисов Р.С. 167
Боровкова Д.А. 232
Бородин Е.В. 42, 54
Бородулин В.Б. 160
Борщеговская П.Ю. 125, 258
Бочко Т.Н. 181, 184
Бояринцев А.В. 268, 281
Бояринцева Е.В. 272
Браун А.В. 125, 258
Брежнева Ю.В. 176
Бржезинский А.С. 211
Брыксин А.С. 60
Бубликова Н.С. 288
Будников Г.К. 151
Буйко О.В. 54
Буланов А.Д. 279
Булатов А.В. 23, 76, 107, 109, 121, 130, 172, 246, 252
Булатова Е.В. 25
Булкатов Д.П. 77, 78, 94
Бурмистрова Н.А. 59, 182
Бурылин М.Ю. 213
Буткалюк И.Л. 110
Буткалюк П.С. 110
Бухбиндер Г.Л. 61, 183
Бухмалец К.Д. 77, 78
Бызова Н.А. 233

В

Вакина У.В. 204
Вандышева Е.С. 206
Васидов А. 276
Васильев А.М. 216, 225
Васильев А.Н. 292
Васильева А.А. 199
Васильева Л.В. 216, 225
Вебер Н.Э. 79
Велешко А.Н. 269
Виницкий Л.А. 123
Винокуров С.Е. 13, 296
Вилясов М.Б. 262, 286
Владимирова Н. И. 184
Власова О.П. 286
Вокуев М.Ф. 80, 173
Волгина Т.Н. 37

Волженин А.В. 220
Волкова А.А. 142
Волкова Н.Е. 108
Волошина Е.С. 234
Воронов И.С. 81
Воропаев С.А. 82, 223
Ворошилов Ю.А. 297
Вошкин А.А. 83
Выборный А.Ю. 26, 44

Г

Гавриленко М.А. 37
Гавриленко Н.А. 88
Гадельшина К.И. 27
Ганеев А.А. 186, 214
Ганиева А.Ш. 235
Гармонов С.Ю. 107
Гафиатова И.А. 140
Гашимова Э.М. 84, 90, 95, 96, 192
Гедмина А.В. 151
Гендриксон О.Д. 240
Герасимова В.С. 150
Гипич Е.Ю. 176, 177
Глориозов И.П. 5, 125
Гоголишвили В.О. 28, 29
Гойда А.И. 149
Голота А.А. 243
Голубина Е.Н. 111
Гончаров В.М. 263
Гончаров Н.О. 11, 85, 100
Гончарова Ю.В. 245
Гонюкова А.Д. 49
Горбовская А.В. 68
Горбунова М.Н. 24
Горбунова М.О. 93, 102
Гордеев А.В. 51
Горло В.Д. 182
Горожанкина В.Н. 236
Горохов В.Ю. 38
Горшков Н.И. 48, 191
Горячева И.Ю. 36, 203, 244
Горячева О.А. 185, 203, 244
Григорьев А.А. 89
Григорьева Т.В. 249
Гринева В.В. 163
Громов О.Б. 270, 287
Громяк И.Н. 40, 69, 82, 239
Грубцова К.А. 274
Груздев И.В. 79
Груздева А.Н. 22
Грязнова М.В. 158, 164
Губаль А.Р. 186, 214

Губанова В.Р. 112
Губин А.С. 65, 113
Гузняяева М.Ю. 208, 210
Гусев В.Ю. 29
Гусельникова Т.Я. 226, 227
Густова М.В. 288
Гуськов В.Ю. 30, 253
Гутенев К.С. 31

Д

Давлетбаева К.Н. 131
Давыдова Е.Г. 237
Данилов Д.А. 156
Данилова Т.В. 56
Данилова Э.В. 170
Дегтерев М.Б. 159
Денисов С.В. 297
Деревеньков И.А. 160
Джевелло К.А. 298
Джигола Л.А. 32
Дзантиев Б.Б. 233, 238, 240, 261
Дидух-Шадрина С.Л. 54, 66, 74, 92
Диченко О.Ю. 298
Дмитрева Е.В. 96
Дмитриева Ю.Н. 33
Дмитриенко С.Г. 11, 15, 62, 85, 89, 100
Добрынина Ю.П. 140
Догадкин Д.Н. 40, 69, 82, 239
Долбня И.В. 34
Долгих И.Ю. 35
Домбровская М.А. 165, 274
Дороватовский С.А. 286
Дорожко Е.В. 141, 148
Доронин С.Ю. 135, 138
Доценко В.В. 242
Дрозд Д.Д. 36, 203, 244
Дубинин И.А. 55
Дубров Е.Н. 48
Дубровина В.А. 229
Дудник А.С. 32
Душенко Н.В. 82, 223
Дюбо П.В. 25

Е

Елькин Е.С. 37
Емельянов А.Е. 114, 133
Еремин А.В. 191
Ерина А.А. 160
Ермилов С.С. 286
Ермолаев С.В. 292
Ермолин М.С. 207, 211
Ефимова Ю.А. 263

Ж

Жаркова В.О. 51
Жаркова М.А. 208, 210
Жердев А.В. 233, 240, 261
Жилкина А.В. 69

З

Заболотных С.А. 28, 38
Завалюева А.С. 27, 39, 47
Загладкина Е.В. 161
Зайцев Н.К. 146
Зайцева А.Е. 209, 234
Зайчик В.Е. 239
Закирова К.Р. 208, 210
Занозин И.Ю. 108, 115
Занозина И.И. 108, 115, 206
Захаревич С.А. 265
Захаров Ю.А. 187, 188
Захарченко Е.А. 40, 45, 69
Заходяева Ю.А. 83
Зверева Е.А. 240
Зеленецкая Е.П. 276
Землякова Е.О. 35
Зиангирова Э.Р. 41
Зильберг Р.А. 142
Зименс М.Е. 167
Зиятдинова Г.К. 143, 144
Золотов Ю.А. 15
Зорина М.О. 171, 241, 242
Зубов А.М. 289
Зубричева Д.В. 116
Зуев Б.К. 209, 234
Зыкова А.И. 42, 43
Зяблов А.Н. 26, 44, 101

И

Ивансеев А.И. 211
Иваненко Н.Б. 186
Иванов С.А. 97
Иванова Ю.А. 99, 139
Иващенко М.С. 219
Ильин В.А. 243
Ильичева П.М. 59
Ипатова В.С. 125, 258
Ирисов Д.С. 187, 188
Ихалайнен Ю.А. 173, 258
Ихсанова В.В. 35
Ищенко А.А. 160

К

Кадочигов К.А. 289
Казакова В.Д. 162
Казанина Д.А. 189

Казин В.И. 40, 45, 69
Калинин Б.Д. 46
Калмыков С.Н. 13
Калмыкова А.Д. 144
Каминский Е.Ю. 46
Капралова Ф.Т. 152
Каратеева Е.Д. 117
Кариев И.Р. 24
Карпицкий Д.А. 118
Карпов С.И. 27, 39, 47, 52, 163, 236
Карцова Л.А. 41, 75, 118, 228, 235, 250
Каспарова М.А. 63
Катасонова О.Н. 86
Каунова А.А. 204
Качанова Д.С. 163
Кель П.В. 58
Кизим Н.Ф. 111
Киндоп В.К. 242
Кириллов А.С. 48, 191
Кирсанов Д.О. 106, 180, 184, 189, 197, 250
Киселева М.Г. 137
Киселева Н.В. 103, 139, 264, 265
Климова Я. А. 158, 164
Коганова Д.Г. 244
Козлов И.А. 212
Козлов П.П. 295
Козлова Е.К. 125
Козловская О.Н. 285
Койфман М.И. 119
Колесниченко Д.Л. 190
Колесниченко И.Н. 190
Колобова Е.А. 41
Колотов В.П. 13, 16, 40, 45, 69, 239
Комарова А.С. 87, 127
Конников А.В. 289, 297
Коншин В.В. 213, 241
Коншина Дж.Н. 213, 241
Копкова Е.К. 120
Коптяева А.Г. 271
Кормазева Е.С. 267
Коробицына А.Д. 58
Королева Е.О. 272
Коротков В.А. 61
Короткова Е.И. 141, 148
Корытная О.П. 120
Корягина Н.Л. 153
Костанян А.Е. 83
Костикова Г.В. 281
Кострикин Н.М. 245
Костюченко Е.С. 213
Косырева И.В. 117
Косяков Д.С. 81, 104, 105, 122, 170, 222

Котков А.П. 134
Котляревская А.С. 276
Кочетков Е.Н. 215
Кочеткова М.А. 246
Кочкин В.Н. 269
Кравцов Д.В. 186, 214
Красавина Е.П. 51, 273
Красиков В.Д. 48, 191
Краснова Т.Н. 260
Кременецкая И.П. 120
Крехова Ф.М. 121, 252
Крылов А.И. 297
Крылов В.А. 17, 134
Крылова Т.А. 18
Ксенофонтов А.Л. 262
Ксенофонтова Т.Д. 247
Кубарева Е.А. 262
Кубрина Е.Д. 274
Кудинов А.В. 33
Кузнецов В.В. 98
Кузнецова Д.Е. 88
Кузнецова К.Я. 49
Кузнецова О.В. 223
Кузьмина Н.Е. 248, 266
Кулемин В.В. 50
Куликова М.В. 290, 291
Кулинич Я.А. 89
Кулюхин С.А. 50, 51, 273
Кулюхина И.В. 273
Кулямзина П.Б. 111
Кунжуева К.Г. 63
Куняшова О.Д. 32
Куприянова О.В. 249
Кураева А.Е. 52
Курбатова В.Д. 53
Кушнир А.А. 65, 113
Кушунина М.А. 251

Л

Лабаев М.Ю. 128
Лавренов Д.А. 215
Лазаретова А.И. 250
Лапик Е.Р. 216, 225
Лапшина Е.В. 292
Ларенков А.А. 275
Латкин Т.Б. 122
Лебедев А.Т. 104, 170
Лебедева Е.Л. 243
Лебедева Л.М. 114
Лексина Ю.А. 145, 150
Линдин Е.Ю. 262
Лисаков Ю.Н. 61

Лисиенко Д.Г. 165, 274
Лисицын Л.А. 186, 214
Литвинов В.В. 33
Логвинова В.Б. 224
Логунов М.В. 289, 297
Лозовая Е.А. 272
Лопатко Н.Ю. 147
Лосев В.Н. 42, 43, 54, 66, 70, 74, 92
Лукин С.А. 297
Лукьянов А.А. 177

М

Майорова А.В. 205
Макаров С.В. 160
Макотченко В.Г. 53
Максимов Г.С. 55
Максимова В.В. 56, 124
Максимова И.М. 270
Маланина А.Н. 149
Малахова И.И. 191
Малицкая Т.Ю. 84, 90, 95, 96, 192
Малышева М.С. 217
Мартынов К.В. 51
Мартынов Л.Ю. 146
Марютина Т.А. 19, 86, 198
Масалимова А.Р. 282
Матвеев П.И. 119
Матюшин Д.Д. 178, 202
Матяш М.В. 15
Медведев Н.С. 53, 193, 220
Медкова М.В. 287
Медянцева Э.П. 147
Мейчик Н.Р. 251
Мелехин А.О. 62, 85, 91, 94, 100, 245
Меркулова Д.В. 92
Месонжник Н.В. 194, 230, 257
Метелица С.И. 54
Мещева Д.А. 252
Милехин А.О. 77, 78
Мирзаева Х.А. 126
Миронова Д.А. 267
Мирошин П.А. 275
Михайлова А.В. 234
Михновец П.В. 186, 195
Моисеев С.В. 248
Мокшина Н.Я. 112, 129
Мосина Н.Г. 290, 293
Москвин Л.Н. 57
Мосягин П.В. 123
Моходоева О.Б. 56, 124
Мочалова Е.С. 256
Мурадымов М.З. 186

Мусабилов Д.Э. 253
Муханова И.М. 128
Мухутдинов Д.Р. 25
Мясоедов Б.Ф. 296

Н

Нарожных К.Н. 255
Науменко И.Н. 129
Наумкина В.Н. 93
Немченко Т.Н. 209
Нерябова Е.С. 263
Нестеренко П.Н. 162, 166, 171, 232
Неудачина Л.К. 49
Никитченко А.Д. 125
Никифоров А.В. 282
Николаева Ю.И. 251
Николаенко Е.В. 159
Никонова А.А. 218
Никушин О.В. 251
Нифталиев С.И. 112
Новиков И.Д. 188
Новикова И.В. 137
Новикова П.М. 230
Нужина Е.К. 38

О

Овсепян С.К. 219
Опруненко А.Ю. 125, 258
Орлов Н.А. 220
Осинова Е.С. 94
Осипенко А.А. 294
Осипов А.Л. 196
Османова М.М. 126
Остроухов А.А. 286
Ошустанова В.А. 227

П

Павлова В.М. 57
Павлова В.Ф. 127
Павлюк А.О. 276
Панчук В.В. 106, 197
Панюкова Д.И. 198
Патласова С.Е. 141, 148
Пахомова О.А. 129
Пашинин В.А. 212, 221
Пелин И.А. 62
Пеньков Т.Д. 245
Перескокова Е.В. 147
Перунов Д.В. 84, 90, 95, 96, 192
Пестов А.В. 35, 49, 243
Петренко Ю.А. 264
Петрова Ю.С. 35, 49, 243
Петрова Ю.Ю. 25

Печищева Н.В. 58
Пиденко П.С. 59, 182, 244
Платонов И.А. 60, 128, 190
Плотников А.В. 254
Подживотов А.С. 84, 90, 95, 96, 192
Подолова Е.А. 97
Подрезова Л.Н. 271
Познырев Е.Н. 269
Половков Н.Ю. 167
Полосин А.В. 256
Полтева А.В. 129
Поляков И.С. 84, 90, 95, 96, 192
Полякова Е.В. 255
Попов А.Ю. 89
Попов М.С. 222
Порфирьева А.В. 149, 152, 260
Порханов В.А. 84, 90, 95, 96, 192
Пославская Е.С. 61
Постников П.В. 256, 257
Потапенко Д.А. 228
Почивалов А.С. 107, 130
Пресняков К.Ю. 59
Прокопенко Ю.Р. 98
Прядко А.В. 295
Пурыскин И.Д. 62
Пушкарёв Г.В. 134
Пьянкова Л.А. 34

Р

Радьков Ю.Ф. 215
Разина В.А. 67, 277, 284, 285
Рамазанов А.Ш. 63, 72
Репина А.С. 108
Решетников А.А. 269
Родин И.А. 80, 125, 146, 173, 178, 254, 258
Родинков О.В. 20, 57, 131
Рожманова Н.Б. 232
Рокун А.Н. 229
Рудаков О.Б. 259
Рудаков Я.О. 259
Рудакова Л.В. 259
Русанова Т.Ю. 117, 132, 182
Рыжикова Т.П. 286

С

Савватеева Т.А. 217
Савельев М.Ю. 197
Савельева Е.И. 153, 154, 157, 161, 168, 175
Савонина Е.Ю. 198
Садомцева О.С. 64
Садыкова Р.Г. 249
Сайдуллаев Б.Дж. 278
Сайфулин М.Ж. 169

Салимова А.Д. 199
Самохин А.С. 202
Санникова П.А. 290, 291, 293
Сапрыкин А.И. 53, 193
Сараева И.В. 63
Саранов И.А. 259
Саранчина Н.В. 88
Сафенкова И.В. 233
Свиренко И.В. 217
Севастьянов В.С. 82, 223
Селеменев В.Ф. 39, 47, 52, 259
Серебренникова П.А. 165
Серебряков К.В. 37
Серебрякова М.В. 262
Середа А.В. 215
Синельникова Н.Г. 97
Скасырская А.К. 292
Скиба Т.В. 255
Скрипниченко Д.М. 171
Скроцкая О.В. 79
Славинский К.А. 280
Слуковская М.В. 120
Смирнов И.В. 277
Смирнова Д.Д. 246
Смирнова С.В. 114, 133
Соболев Д.А. 295
Созин А.Ю. 134, 279
Соколова Т.А. 135
Соловьева Е.В. 41
Соломоненко А.Н. 141, 148
Сорочкина Т.Г. 279
Сотников Д.С. 97
Ставрианиди А.Н. 200
Старкова Ж.Е. 167
Степанищенко Е.С. 26
Степанов С.И. 272, 280, 281
Степанова О.В. 298
Стойков И.И. 260
Струк Д.А. 224
Сусанов Я.М. 197
Суханов П.Т. 65, 113
Сухов Ф.И. 212, 221
Суховерхов С.В. 224
Сыпалов С.А. 170
Сыпалова Ю.А. 136
Сыпко К.С. 65, 113

Т

Табачная Д.Г. 115
Талипова И.И. 68
Тананаев И.Г. 13, 284, 285
Таранова Н.А. 261

Татарникова Ю.М. 283, 298
Темердашев А.З. 84, 90, 95, 96, 171, 192, 241, 242
Темердашев З.А. 71, 99, 103, 139, 177, 204, 219
Терес Ю.Б. 142
Тертышникова О.А. 236
Тимина М.С. 232
Тимофеева А.А. 66, 92
Тимофеева И.И. 109, 172, 246
Титова А.С. 116
Тихова В.Д. 116
Тихомирова Т.И. 11, 126
Тихонова А.Е. 140
Тищенко В.В. 94
Тищенко В.К. 286
Ткачев А.В. 116
Ткаченко Е.А. 82
Толмачева В.В. 11, 15, 62, 85, 89, 91, 100
Торрес Д.Ф. 49
Трефилов В.С. 262
Трунова В.А. 201
Туров Ю.П. 208, 210
Турянский В.А. 67, 277, 284, 285
Тюпина Е.А. 295
Тюпкина Т.В. 7, 217
Тюрин Д.А. 40, 45, 69, 239

У

Ужель А.С. 68
Ульянова О.А. 221
Ульяновский Н.В. 81, 122, 136, 170, 222
Усанова Е.Д. 91
Усачёв М.Н. 263
Утеева Ж.Д. 30
Уфлянд И.Е. 93, 102
Учкина Д.А. 269

Ф

Фазлиев Т.М. 267, 269
Фалёв Д.И. 81, 136
Фалёва А.В. 136
Фам Тхи Бик Нгок 101
Фам Тхи Гам 101
Федорова Н.Е. 231
Федотов П.С. 21, 211
Федулов В.С. 223
Федулова В.Ю. 223
Фетин П.А. 228
Филимонова К.М. 216, 225
Фимина С.А. 296
Франкив С.О. 281
Францина Е.В. 208, 210

Фролов А.С. 186
Фролова А.В. 173
Фролова А.О. 53
Фуркина Е.Б. 267, 269, 282
Фурлетов А.А. 15
Фэн Ю.-Ц. 171, 241, 242

Х

Хайбуллин Р.Р. 187, 188
Хайруллина Д.Ю. 145, 150
Халафян А.А. 177
Халашевская Д.Д. 137
Халиуллина Д.Р. 292
Халявин И.А. 94
Хамизов Р.Х. 13, 22
Ханина М.А. 97
Хасанов Р.Н. 297
Хасин Ю.И. 186
Хлуднева А.О. 40, 45, 69
Хрисанфов М.Д. 202
Хрисанфова А.О. 55, 174
Худина Е.А. 36, 203

Ц

Цизин Г.И. 11, 15, 31
Цыганкова А.Р. 226, 227
Цыгулёва Э.И. 138
Цюпка Д.В. 36, 203, 244

Ч

Чалышева Н.Д. 296
Чаш-оол Н.Н. 70
Чеканова Л.Г. 38
Челнокова И.А. 140, 145, 150
Человечкова В.В. 87
Черная Л.С. 139
Чернобровкина А.В. 55, 174
Чернова О.Ю. 279
Черноморова М.А. 102

Черняев А.П. 258
Чиндявская А.Н. 218
Чубукина Т.К. 103, 264, 265
Чурюкина С.В. 212
Чухланцева Е.В. 283, 298
Чучина В.А. 214

Ш

Шабельников С.В. 186
Шаврина И.С. 104, 105
Шайбакова А.А. 73
Шайдарова Л.Г. 140, 145, 150, 151
Шакирова В.В. 64
Шамагсумова Р.В. 152
Шарипова Ф.М. 73
Шачнева М.Д. 161, 175
Шершнева А.И. 32
Шибецкая Ю.Г. 67, 277, 284, 285
Широкая А.А. 120
Шишов А.Ю. 23, 106, 118, 121, 181, 184, 237, 252
Шкинев В.М. 19, 56, 124
Шолохова А.Ю. 178
Шпигун О.А. 55, 68, 174
Шунайев К.Ю. 58

Щ

Щеголихина А.А. 151
Щепина Н.Д. 229
Щукин В.М. 266

Ю

Юськина Е.А. 106

Я

Явор М.И. 186
Яковлев Д.В. 197

Группа компаний «Люмэкс» – ведущий российский разработчик и производитель аналитических приборов.

Для своих клиентов ГК «Люмэкс» предлагает комплексные решения:



сертифицированный прибор

Высокотехнологичные приборы собственной разработки и производства:

- оригинальные технические решения
- собственное программное обеспечение
- все приборы сертифицированы и включены в Госреестр средств измерений РФ и реестры ряда стран ЕАЭС



аттестованная методика

Уникальные методические решения собственной разработки:

- аттестованные методики измерений
- национальные стандарты
- межгосударственные стандарты



сервисная поддержка

Оперативная сервисная поддержка:

- разветвленная сеть сервисных инженеров и региональных представительств на всей территории России и в странах ЕАЭС
- техническая, методическая, информационная поддержка в гарантийный и послегарантийный период

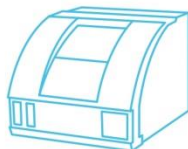
Более 30 лет эти комплексные решения с успехом применяются:

- в экологическом, санитарном и ветеринарном контроле;
- в контроле качества, безопасности и питательной ценности пищевых продуктов, напитков и продовольственного сырья;
- в производстве кормов, комбикормов и комбикормового сырья;
- в переработке и утилизации отходов;
- в электро- и теплоэнергетике;
- при добыче и переработке нефти и газа;
- в химической промышленности;
- в фарминдустрии;
- в научных исследованиях.

Основная приборная линейка



Люминесцентно-фотометрические анализаторы и спектрофлуориметры

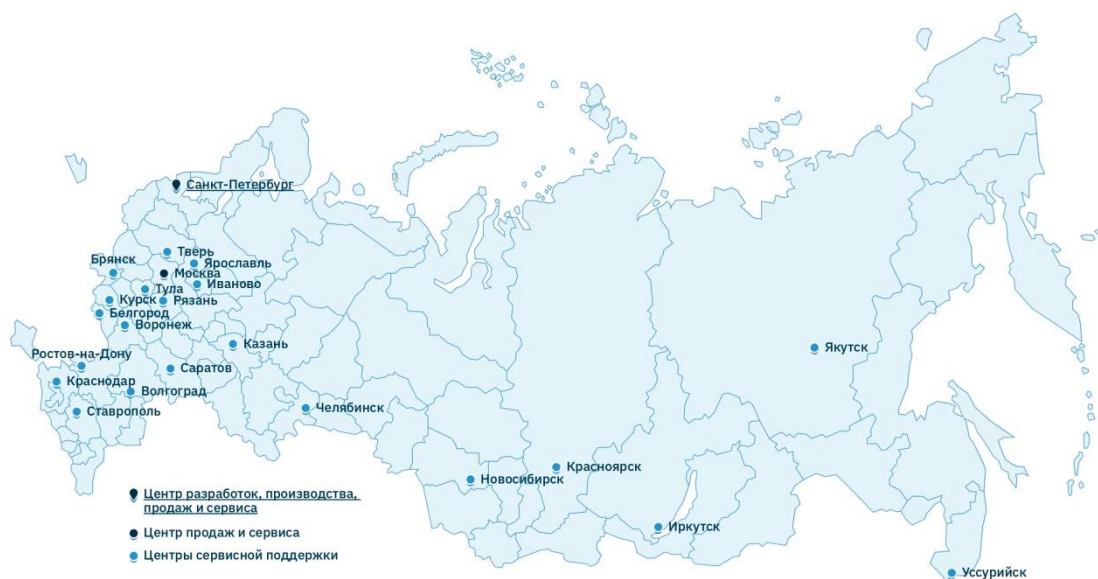


Системы капиллярного электрофореза



Жидкостные хроматографы

Центры сервисной поддержки «Люмэкс» в регионах России

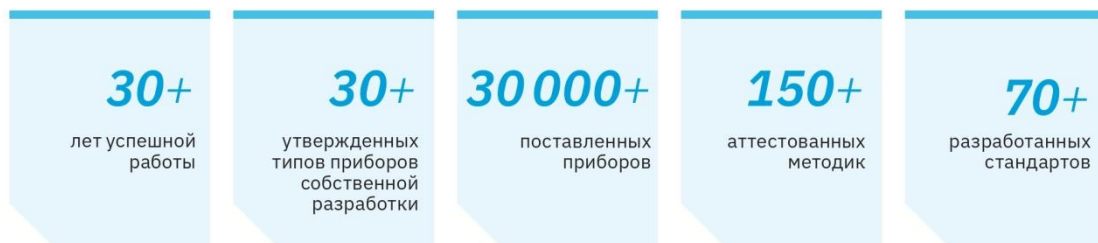


20+
центров
сервисной поддержки

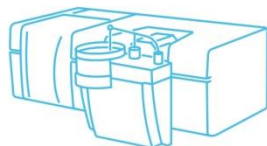
100+
российских
и зарубежных партнеров

110+
стран-покупателей

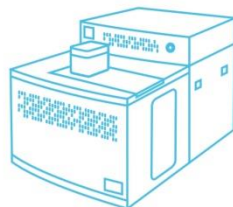
Цифры и факты



Подробную информацию обо всех приборах и методических разработках вы можете найти на сайте lumex.ru.



Атомно-абсорбционные
спектрометры



Анализаторы ртути



ИК-фурье-спектрометры
и БИК-анализаторы

КОМПАНИЯ «ЭЛЕМЕНТ» БОЛЕЕ 20 ЛЕТ НА РЫНКЕ
АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ



Подбор оборудования
под задачи пользователя



Запуск оборудования в эксплуатацию,
обучение пользователей



Прямые поставки оборудования
от производителей



Гарантийное и постгарантийное
обслуживание, ремонт

ПРОБОПОДГОТОВКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ



Системы микроволнового разложения проб

- 4 модели в линейке
- загрузка от 6 до 42 сосудов
- имеется модель с вертикальной загрузкой
- загрузка без извлечения ротора

СЕРИЯ ХТ



АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РАБОТЫ С ЖИДКОСТЯМИ

Система добавления кислот
в сосуды для микроволнового
разложения проб любых
производителей



- 8 каналов для реагентов
- высокоточные перистальтические насосы
- максимальная вместимость до 48 сосудов
- автоматическое определение типа сосуда
- высокая стойкость к коррозии



8 (800) 250-34-64
element-msc.ru
info@element-msc.ru

RayKol

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ

ПРОБОПОДГОТОВКА ОРГАНИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ

ЭКСТРАКЦИЯ

ОЧИСТКА

УПАРИВАНИЕ

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ



СЕРИЯ АН



СЕРИЯ HPFE



СЕРИЯ FOTESTOR



СЕРИЯ EVA



СЕРИЯ MPE

ГОМОГЕНИЗАТОРЫ

- проведение полного цикла гомогенизации образцов с одновременной экстракцией
- измельчение, добавление растворителей, чистка ножей
- штативы с возможностью охлаждения
- максимальная загрузка до 36 проб

СИСТЕМА ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

- одновременная экстракция до 6 образцов
- экстракционные ячейки объемом 11, 22, 34 мл
- автоматическая герметизация экстракционных ячеек (без заворачивающихся крышек)
- широкий выбор ёмкостей для сбора экстракта

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ТФЭ

- весь процесс полностью автоматизирован (от активации картриджей до сбора экстракта и промывки системы)
- одновременная экстракция от 2 до 8 образцов
- картриджи ТФЭ 1, 3, 6, 12, 20 мл
- пробирки для сбора экстракта от 15 до 80 мл

АВТОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ УПАРИВАНИЯ В ТОКЕ АЗОТА

- 6 моделей в линейке
- параллельное упаривание до 80 образцов
- равномерный нагрев всех пробирок
- упаривание из луночных планшетов, пробирок от 2 до 300 мл

ВАКУУМНЫЕ УПАРИВАТЕЛИ

- одновременное концентрирование до 36 проб
- перемешивание образцов во время упаривания
- использование пробирок от 60 до 800 мл
- упаривание до заданного объема (0,5 или 1 мл)
- система рекуперации растворителя

ООО НПО «СПЕКТРОН»

Российский производитель спектрометров
и анализаторов с 1989 года



ООО «НПО «СПЕКТРОН» разрабатывает и серийно производит более 300 лабораторных и промышленных спектрометров и анализаторов в год для разных организаций в России и за рубежом.

На предприятии работает более 200 сотрудников, в том числе 40 высококвалифицированных специалистов в отделах разработки приборов и методик измерений. Наша задача — создание готового аналитического комплекса: прибор, аттестованные методики, стандартные образцы, вспомогательные материалы, оборудование для подготовки проб и другое.



■ СПЕКТРОСКАН IS-T

Рентгено-абсорбционные промышленные анализаторы серы в потоке нефти и нефтепродуктах



■ СПЕКТРОСКАН CLSW, SW-D3, MSW

Волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные анализаторы хлора, серы, металлов в нефти и нефтепродуктах



■ СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM

Рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные спектрометры для определения любых элементов от натрия (Na) до урана (U)



■ СПЕКТРОСКАН SE

Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные анализаторы серы в нефти и нефтепродуктах



■ СПЕКТРОСКАН МАКС-G

Волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры для определения любых элементов от кальция (Ca) до урана (U)



■ СПЕКТРОСКАН МЕТА

Анализаторы серы и азота в нефти и нефтепродуктах, газах и сжиженных газах методами УФ-флуоресценции и хемилюминесценции



ООО «НПО «Спектрон»

190020, Россия, г. Санкт-Петербург
ул. Циолковского, д. 10А
помещение 203

тел. +7 (812) 325-81-83
факс +7 (812) 325-85-03
info@spectronxray.ru
www.spectronxray.ru



ООО НПО «СПЕКТРОН»

Российский производитель спектрометров и анализаторов с 1989 года



ООО «НПО «СПЕКТРОН» полностью обеспечивает собственные потребности в основных узлах спектрометров и анализаторов, таких как — детекторы, кристаллы анализаторы, высоковольтные источники питания, которые изготавливаются на высокотехнологичных участках предприятия (чистая зона лаборатории детекторов, лаборатория синтеза монокристаллов, и др.).

Детекторы газовые пропорциональные

с газовыми смесями Xe-CO₂, Xe-CH₄, Ne-CH₄ состава

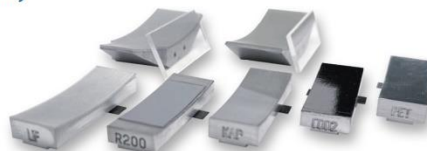
Диапазон анализируемых энергий	(1 - 30) кэВ
Энергетическое разрешение на линии Mn Ka 5,9 кэВ	не более 18,5 %
Рабочее напряжение	не более 1,5 кВ
Масса	не более 110 г



Кристаллы анализаторы изогнутые

для рентгенооптических схем по Иогансону и Иоганну

Кристалл-анализатор	hkl	2d, Å
Фтористый литий LiF	(200)	4.03
Графит С	(002)	6.71
Пентаэритрит РЕТ	(002)	8.75
Бифталат калия KAP	(001)	26.6
Бифталат рубидия RbAP	(001)	26.2



Высоковольтные источники питания

для рентгеновских трубок БХВ 17, БХ7, БХ9

Напряжения питания	220 В, 50 Гц
Выходное напряжение	5 - 40 кВ
Максимальная мощность	160 Вт
Ток трубки	0,05-4 мА



ООО «НПО «Спектрон»

190020, Россия, г. Санкт-Петербург
ул. Циолковского, д. 10А
помещение 203

тел. +7 (812) 325-81-83
факс +7 (812) 325-85-03
info@spectronxray.ru
www.spectronxray.ru



ООО «НПО «СПЕКТРОН»

Российский производитель спектрометров
и анализаторов с 1989 года

Настольные рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН» широко применяются для экологического мониторинга и контроля. Спектрометры внесены в Государственный реестр СИ (№58305-14, №22525-07) и освобождены от радиационного контроля. Спектрометры обеспечивают определение элементов в различных материалах (твердых, жидких и порошкообразных) в широких диапазонах содержаний — от нижнего предела количественного обнаружения до 100 %.

ООО «НПО «СПЕКТРОН» является разработчиком следующих аттестованных методик количественного химического анализа для экологических исследований с применением WDXRF-спектрометров СПЕКТРОСКАН МАКС:

- Воздух рабочей зоны и вентиляционные выбросы (ФР.1.31.2014.17344, ФР.1.31.2011.09285)
- Растительные материалы и продукты питания (ФР.1.31.2014.17343)
- Отходы минерального происхождения (ФР.1.31.2015.20702)
- Экологический мониторинг химического анализа почв и донных отложений (ФР.1.31.2018.32143)
- Природные, питьевые и сточные воды (ФР.1.31.2011.09287)

СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM

от Na до U



СПЕКТРОСКАН МАКС-G/GF

Ca — U
+ EDX каналы (Mg — Ca)



ООО «НПО «Спектрон»
190020, Россия, г. Санкт-Петербург
ул. Циолковского, д. 10А
помещение 203

тел. +7 (812) 325-81-83
факс +7 (812) 325-85-03
info@spectronxray.ru
www.spectronxray.ru



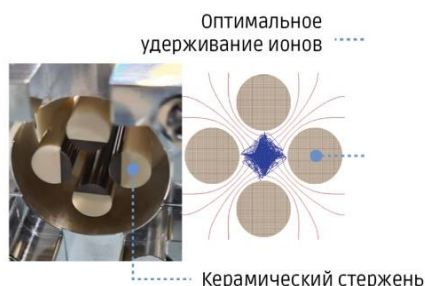
ГАЗОВЫЙ ТАНДЕМНЫЙ ХРОМАТО-МАСС- СПЕКТРОМЕТР АТОМІ X



АТОМІХ – разработка многопрофильного холдинга ХимМед совместно с компанией Интерлаб.
При финансовой поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации.

НОВИНКА 2025 ГОДА

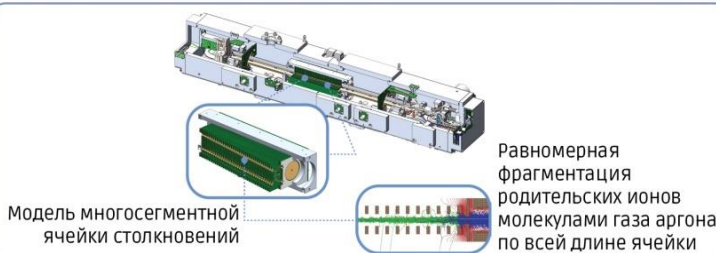
Отечественный tandemный газовый хромато-масс-спектрометр



Новое решение в области квадрупольной технологии – высокоточные керамические квадрупольные стержни. Керамический материал обеспечивает стабильность геометрических размеров квадруполя в широком диапазоне температур.

Специальное покрытие позволяет стержням оставаться абсолютно инертными к любым химическим загрязнениям.

Прибор разработан на базе инновационных технологических решений как в области хроматографического приборостроения, так и ионно-оптических подходов для оптимальной фокусировки и трансмиссии ионного пучка.



Многосегментная гексапольная ячейка столкновений. Такая конструкция обеспечивает равномерный градиент электрического поля вдоль оси ячейки, что значительно сокращает время её очистки между MRM-переходами, а также позволяет осуществлять трансмиссию ионов с минимальными потерями.

Большое преимущество многосегментного решения – патентная чистота. Позволяет говорить об открытых возможностях для дальнейшего усовершенствования ячейки столкновений, а также внедрении новых инженерных решений в будущем.

Москва, 115230, Каширское шоссе, д. 3,
корп. 2, стр. 4/9,

+7 (495) 640 4192
+7 (499) 682 6555

chrom@chimmed.ru

Аналитическое оборудование

Многопрофильный холдинг Химмед является поставщиком широкого ассортимента сложного аналитического оборудования. Выбирая нас, Вы получаете возможность заказать эксклюзивное оборудование, сервис и методическую поддержку для вашей лаборатории.



Thermo Fisher Scientific Orbitrap
Exploris 240 Mass

ВЭЖХ-МС/МС:

- Agilent: 6475, LC/MSD;
- Shimadzu: 8040, 8050, 8060;
- Thermo Fisher Scientific: TSQ Quantis plus, TSQ Fortis plus, TSQ Altis plus;
- Thermo Fisher Orbitrap Exploris 240 Mass Spectrometer; Thermo Fisher Orbitrap Exploris 480 Mass Spectrometer.

Agilent 1260



ВЭЖХ системы:

- Agilent LC: 1260, 1290;
- Shimadzu LC: Nexera-series, i-series, Prominence;
- Thermo Fisher Scientific LC: Vanquish Core, Flex Horizon.

Газовые хроматографы:

- Agilent 8860, Agilent 8890;
- Shimadzu Nexis GC-2030, GC-2010 Pro.

ГХ-МС:

- Agilent 5977C GC/MSD; 7010C Triple Quadrupole GC/MS; 7000E Triple Quadrupole GC/MS;
- Shimadzu GCMS-TQ8040 NX; Shimadzu GCMS-TQ8050 NX;
- Shimadzu GCMS-QP2020 NX.

Shimadzu GCMS-TQ8050 NX



SCIEX PA 800 Plus



Системы капиллярного электрофореза:

- Agilent 7100 CE;
- SCIEX PA 800 Plus.



Agilent ICP-OES 5900



Атомно-абсорбционные спектрометры:

- Agilent Flame Absorption: 240FS AA, 280FS AA;
- Agilent Furnace Absorption: 240Z AA, 280Z AA;
- Shimadzu Flame and Furnace Absorption: AA-7000.

Спектрометры с индуктивно-связанной плазмой:

- Agilent: 5800, 5900;
- Shimadzu: 9800;
- Thermo Fisher Scientific: iCAP 7400, iCAP 7600.

Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой:

- Shimadzu: 2030, 2040;
- Agilent: 7900, Triple Quadrupole 8900.

Agilent ICP-MS 7900



Shimadzu UV1900i



Спектрофлуориметры:

- Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer;
- Shimadzu RF-6000;
- Hitachi F-7100.

ИК спектроскопия с преобразованием Фурье:

- Agilent Cary 630;
- Shimadzu IRTracer-100;
- Thermo Fisher Nicolet iS50;
- Thermo Fisher Nicolet iS50R.

Спектрофотометры:

- Agilent Cary 60, Cary 3500, 4000, 5000, 6000, 7000;
- Shimadzu UV 1280, 1900i, 2600i, 2700i, 3600i Plus;
- Thermo Fisher Genesys, Thermo Fisher Evolution.

SALD-7500nano



Анализатор общего углерода и азота:

- Shimadzu: TOC-L;
- Teledyne Tekmar: Lotix, Torch, Fusion.

Лазерный анализатор размера частиц:

- Shimadzu: SALD-2300, SALD-7500nano;
- Fritsch: Analysette-22.

TOC-L



Москва, 115230, Каширское шоссе, д. 3, корп. 2, стр. 4/9, тел.: +7 (499) 682 6555, e-mail: chrom@chimmed.ru
Санкт-Петербург, 195248, просп. Энергетиков, д. 19, оф. 314, тел.: +7 (812) 605 0061, e-mail: spb@chimmed.ru
Казань, 420073, ул. Гвардейская, д.16Б, пом. 7, тел.: +7 (843) 273 6761, 272 9786, e-mail: kazan@chimmed.ru
Новосибирск, 630090, просп. Ак. Лаврентьева, 6/1, оф. 100, тел.: +7 (383) 335 6102, e-mail: sibir@chimmed.ru
Екатеринбург, 620014, ул. Чернышевского, 7, оф. 431, тел.: +7 (966) 022 1766, e-mail: ural@chimmed.ru





ПРОДУМАННЫЕ РЕШЕНИЯ
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ОБЩЕЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

2025



LABCONCEPT.RU

ГРУППА КОМПАНИЙ «ЛАБКОНЦЕПТ»

Группа компаний «Лабконцепт» – официальный дистрибьютор зарубежных и российских производителей аналитического и общелабораторного оборудования, мебели и расходных материалов. Собственные производственные площадки группы компаний расположены в Санкт-Петербурге. На одной из них производится узловая сборка высокоэффективных жидкостных хроматографов под торговой маркой LicArt, на другой – разработка и производство лабораторной весоизмерительной техники, а также оборудования для пробоподготовки. В 2023 году для комплексного решения задач лабораторий в состав ГК «Лабконцепт» вошла IT-компания, специализирующаяся на разработке программных решений для управления аналитическим оборудованием и обеспечения безопасности его функционирования.

Коллектив группы компаний состоит из опытных разнопрофильных специалистов, компетенции которых позволяют решать широкий круг задач для лабораторий различной направленности. Все, чем бы мы не занимались, от подбора оборудования и подготовки коммерческого предложения до процесса пуска наладки и постановки методик на приборах в интересах заказчика, наша компания осуществляет профессионально и ответственно, так же как и свои внутренние исследовательские и производственные процессы.



НАШИ ВОЗМОЖНОСТИ

- Оснащение лабораторий оборудованием и мебелью: комплексные решения в разных ценовых сегментах (премиум, среднеценовой, бюджетный).
- Пусконаладка, сервис и ремонт оборудования разных производителей. Большой штат собственных сервис-инженеров, обученных и сертифицированных производителями оборудования.
- Быстрые сроки поставки за счет наличия товара на складе в Санкт-Петербурге.
- Аналитическая лаборатория, оснащенная современным оборудованием, позволяющая проводить полное тестирование приборов, оперативно работать с собственными и клиентскими методиками, а также организовывать практическое обучение наших заказчиков.
- Собственное производство полного цикла высокоточного весоизмерительного оборудования и оборудования для пробоподготовки (Госметр), а также узловая сборка хроматографического оборудования (LicArt).
- Разработка и внедрение отечественного программного обеспечения Space CDS.
- Учебный центр (образовательная лицензия № 035-01271-78/00176625) для подготовки персонала лабораторий заказчиков: начальное, углубленное, обучение по индивидуальным программам, теоретическое и практическое.
- Поставка расходных материалов и комплектующих к оборудованию.
- Быстрая и грамотная техническая поддержка: профессиональные консультации по любым вопросам, связанным с нашими поставками.
- Возможности по доработке и адаптации приборов, в том числе сторонних производителей под специализированные задачи заказчиков.
- Компетентные специалисты в каждой из областей нашей деятельности.
- Проведение мастер-классов, вебинаров, семинаров, участие в конференциях и выставках.

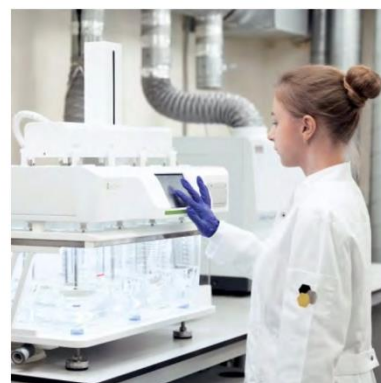
ЛАБОРАТОРИЯ

Лабораторный центр в Санкт-Петербурге

Действующий научно-практический лабораторный комплекс, где создаются и реализуются полноценные решения аналитических задач разной сложности. Количество сотрудников – 15 чел., общая площадь – 420 м², более 100 ед. оборудования. Выполнение аналитических исследований различной степени сложности. Демонстрация возможностей аналитического оборудования. Разработка, аттестация и адаптация методик анализа под задачи заказчика. Проведение мастер-классов и консультаций.

Совместная лаборатория с ДВФУ во Владивостоке

Современная аналитическая лаборатория, организованная на базе Дальневосточного федерального университета и Передовой инженерной школы для решения научных задач университета и нашей группы компаний, а также и обучения молодых специалистов.



УЧЕБНЫЙ ЦЕНТР

Лицензия на образовательную деятельность № Л035-01271-78/00176625

Индивидуальные и групповые обучения базового и углубленного уровня по широкому списку образовательных программ в очной и дистанционной форме, таких как:

- Высокоэффективная жидкостная хроматография;
- Газовая хроматография;
- Атомно-абсорбционный анализ;
- Инфракрасная спектроскопия;
- Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- Хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС, ВЭЖХ-МС);
- И другие программы под задачи заказчика.



По завершении курсов обучающиеся получают удостоверения о повышении квалификации.

СОБСТВЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ



В Санкт-Петербурге ГК «Лабконцепт» располагает собственной производственной площадкой, на которой с 2022 года запущено и успешно функционирует участок крупноузловой сборки ВЭЖХ LicArt 62, а также, совместно с техническими специалистами ООО «НПП Госметр» и IT-компании, разработка собственных решений для жидкостной хроматографии (блок постколоночной дериватизации, решения для полупрепаративной хроматографии, весовой модуль контроля расхода растворителей).



1 июля 2025 года предприятие «Госметр» отмечает свое 100-летие. Как в годы создания завода (и весостроительной отрасли в СССР в целом), так и в наши дни, на фоне возникших вызовов для экономики России, «Госметр» призван быть лидером в области разработки и производства весоизмерительного оборудования.

На сегодняшний день, каждые третьи высокоточные весы, приобретаемые в России – это весы «Госметр».



ПОДДЕРЖКА НАУКИ

Помимо производственной и коммерческой деятельности, мы стремимся внести свой вклад в поддержку и развитие науки и образования в России, способствуя развитию прикладных навыков молодых ученых по всей стране. В качестве основных мер по содействию в реализации научных задач совместно с крупнейшими вузами разработаны программы стипендиальной поддержки студентов и аспирантов.



Санкт-Петербургский
государственный
университет



УНИВЕРСИТЕТ
ЛОБАЧЕВСКОГО



ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

СКОРОХОД – УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ УНИКАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ

✓ **ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ** (СФД и ДМД) с двойным температурным контролем. ДРЕЙФ: 3×10^{-4} Е.О.П./Ч

✓ **АВТОДОЗАТОР ПРЯМОГО ДОЗИРОВАНИЯ ПРОБЫ ИЗ ИГЛЫ «SPLIT-LOOP»** (ЕДИНСТВЕННЫЙ В РФ)

✓ **НАСОСЫ КОРОТКОХОДОВЫЕ БЕЗПУЛЬСАЦИОННЫЕ**

SEVKO

ПРОИЗВОДИМ, А НЕ СОБИРАЕМ



ЛУЧШЕЕ ДЛЯ СВОИХ

SKOROHOD

✓ **СТОЙКОСТЬ** КО ВСЕМ ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЯМ, $\text{pH} = 1-14$

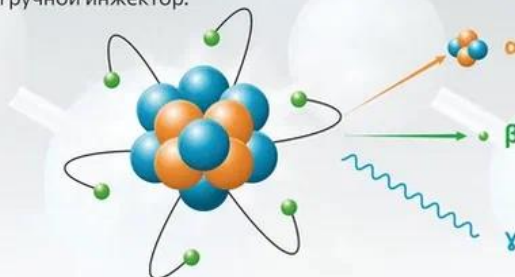
✓ **КОМПАКТНОСТЬ** (НА 35-50% МЕНЬШЕ МОНОБЛОКОВ ЗАПАДНОГО ПРОИЗВОДСТВА)

✓ **СООТВЕТСТВИЕ ПО 21 CFR PART 11. ПРЯМОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСЕМИ МОДУЛЯМИ ЭКОСИСТЕМЫ «СКОРОХОД»**

Уникальное отечественное решение для ВЗЖ радиофармпрепаратов: хроматограф «Скороход» с γ -радиометрическим детектором



- Регистрация в реальном времени γ -спектра радионуклида с возможностью построения 3D-хроматограммы.
- Настраиваемая геометрия детектора для работы в аналитическом и препаративном режимах.
- Быстрая смена детекторов γ - и β -излучения. Детектор для α -излучающих радионуклидов.
- Автодозатор прямого дозирования (split-loop) для ввода самых малых объемов без перерасхода пробы или полуавтоматический ручной инжектор.



SKOROHOD

+7 (926) 142-95-12

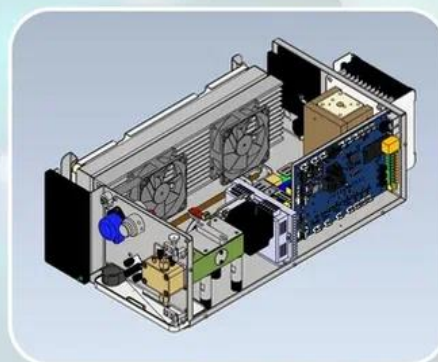
nan@sevko.net

SEVKO

Модуль постколоночной дериватизации из серии ВЭЖХ "Скороход". Готовые решения, проверенные временем

Анализ аминокислот

- Оригинальная разработка на основе отечественной компонентной базы.
- Единственный модуль постколоночной дериватизации в РФ: более 10 лет успешной работы с хроматографами разных марок.
- Инертное исполнение ВЭЖХ-системы.
- Лоток для бутылей с системой подачи инертного газа.
- Катионообменные колонки собственного производства.
- Набор реагентов для определения аминокислот в комплекте.
- Демонстрация методики на вашей площадке.

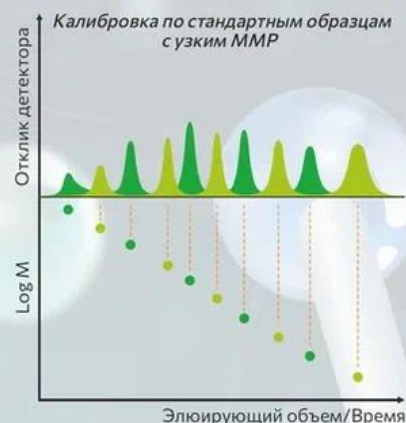


Альтернативные применения постколоночной дериватизации

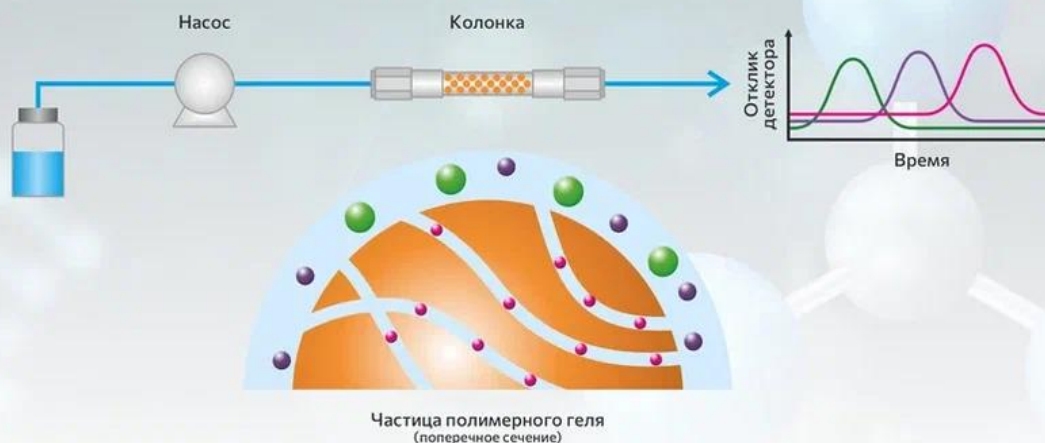
- Биогенные амины.
- Монезин, наразин и салиномицин.
- Мадурамицин аммония, семдурамицин натрия, гидрат гадодиамида.
- Редуцирующие и фосфорилированные редуцирующие сахара.
- Анионы переходных и тяжелых металлов.
- Водорастворимые витамины В1, В2, В6 (ГОСТ 32903-2014).
- Афлатоксин В1 (ГОСТ 32251-2013, ЕН-12955) и сумма афлатоксинов В1, В2, G1 и G2 (ЕН-12955).

ХРОМАТОГРАФ «СКОРОХОД» ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГПХ

Каскад колонок



- Единое ПО Мультитром для управления прибором и обсчета данных ГПХ.
- Непревзойденные повторяемость (0,06% ОСКО) и точность ($\pm 0,15\%$) потока подвижной фазы, а также стабильность поддержания температуры ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) гарантируют отсутствие ошибок при определении ММ полимеров.
- Стойкость к ТГФ, ДМФА, ДМСО, ДМАА, ГФИП, хлорированным растворителям.
- Вместительный термостат для работы с каскадами колонок.
- Широкий температурный диапазон (до 99°C).
- Плавное увеличение скорости потока подвижной фазы во избежание повреждения частиц полимерного геля.
- Разнообразие концентрационных детекторов (РФД, СФД, ДМД, СРД).
- Инертное исполнение для работы с биомолекулами.



SKOROKHOD

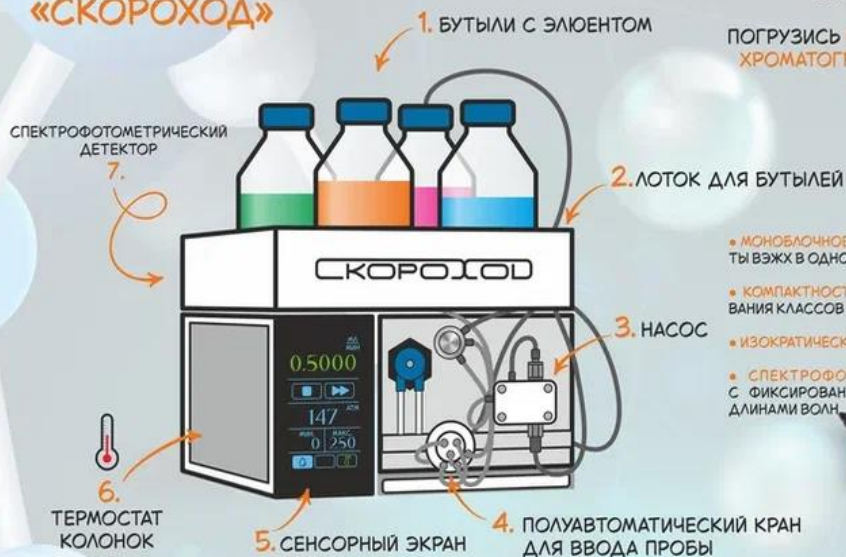
+7 (926) 142-95-12

nan@sevko.net

SEVKO

УЧЕБНЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ «СКОРОХОД»

УЧЕБНЫЙ ВЭЖХ «СКОРОХОД»



СОВЕРШАЙ ОТКРЫТИЯ
ВМЕСТЕ СО СКОРОХОДОМ!

ПОГРУЗИСЬ В УВЛЕКАТЕЛЬНЫЙ МИР
ХРОМАТОГРАФИИ ВМЕСТЕ С НАМИ!

- **МОНОБЛОЧНОЕ ИСПОЛНЕНИЕ** – ВСЕ КОМПОНЕНТЫ ВЭЖХ В ОДНОМ КОРПУСЕ
- **КОМПАКТНОСТЬ** – ПОДХОДИТ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ КЛАССОВ И АУДИТОРИЙ
- **ИЗОКРАТИЧЕСКИЙ ИЛИ ГРАДИЕНТНЫЙ РЕЖИМЫ**
- **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР** С ФИКСИРОВАННЫМИ ИЛИ ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМИ ДЛИНАМИ ВОЛН

ПРЕПАРАТИВНЫЕ И ПОЛУПРЕПАРАТИВНЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ «СКОРОХОД»



- Насосы производительностью 150 мл/мин, 40 мл/мин и 10 мл/мин.
- Автоматический коллектор фракций, гибко конфигурируемый под любые приемные сосуды, или автоматические краны для сбора фракций.
- Держатели аналитических, препаративных и полупрепаративных колонок.
- Любые детекторы: СФД, ДМД, РФД, ФЛД, СРД с ячейками, соответствующими масштабу разделения.
- Автоматический сбор фракций по программируемым сигналам детектора при помощи ПО Мультитром.
- Инертное исполнение для работы с биомолекулами.
- Расчет и масштабирование системы из аналитической.

SKOROKHOD

+7 (926) 142-95-12

nan@sevko.net

SEVKO

The background of the page features a light blue gradient with faint, stylized molecular structures. In the upper half, there are several interconnected spheres of varying sizes, representing atoms, connected by thin lines representing chemical bonds. In the lower half, a large, semi-transparent DNA double helix is visible, winding across the page. The overall aesthetic is scientific and modern.

Подписано в печать 25.08.2025. Формат 60х90 1/8 Усл. Печ. Л. 23,9.
Тираж 300 экз. Заказ №35. Типография ООО «ТД Алоста»
350000, г. Краснодар, ул. Раппельовская, 22, офис 1,
тел. (861) 243-49-43