Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

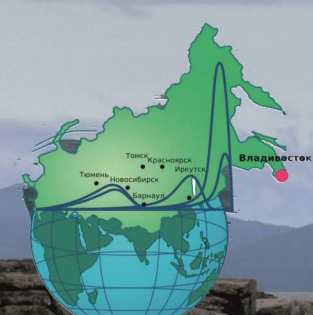
XII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,

приуроченная к 55-летию
Института химии ДВО РАН

г. Владивосток
6–11 октября 2026 г.

Тезисы докладов
конференции

ISBN 978-5-9736-0808-8



Владивосток
2026

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА:

XII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ, приуроченная к 55-летию Института химии ДВО РАН

(г. Владивосток, 6–11 октября 2026 г.)

Тезисы докладов конференции

Под редакцией академика РАН С. В. Гнеденкова,
канд. биол. наук П. А. Задорожного,
канд. хим. наук И. С. Трухина, М. Г. Патрушева

Владивосток
2026

УДК 543
ББК 24.4
А64
EDN KGNMRO

Под редакцией академика РАН С.В. Гнеденкова,
канд. биол. наук П.А. Задорожного, канд. хим. наук И.С. Трухина, М.Г. Патрушева

А64 **Аналитика Сибири и Дальнего Востока :** XII Всероссийская научная конференция, приуроченная к 55-летию Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, 6–11 октября 2026 г.) : тезисы докладов конференции / под ред. академика РАН С. В. Гнеденкова, канд. биол. наук П. А. Задорожного, канд. хим. наук И. С. Трухина, М. Г. Патрушева; Владивостокский государственный университет. Электрон. текст. дан. (1 файл 20,5 Мб). – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2026. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium (или аналогичный процессор других производителей), 500 МГц; 512 Мб оперативной памяти; видеокарта SVGA, 1280×1024 High Color (32 bit); 5 Мб свободного дискового пространства.

ISBN 978-5-9736-0808-8 DOI: https://doi.org/10.24866/9736-0808-8

Сборник включает тезисы пленарных лекций, ключевых, устных и заочных докладов следующих направлений:

- методы атомно-спектрометрического анализа;
- ИК и КР-спектрометрия;
- электрохимические методы анализа;
- рентгеноспектральные и ядерно-физические методы;
- способы и системы пробоподготовки;
- хроматографические методы;
- масс-спектрометрические методы;
- анализ геологических, биологических, природных и медицинских объектов.

Электронное учебное издание

Минимальные системные требования:

Компьютер: Pentium 3 и выше, 500 МГц; 15,6 Мб; 5 Мб на жестком диске; видеокарта SVGA, 1280×1024 High Color (32 bit); привод CD-ROM. Операционная система: Windows 10. Программное обеспечение: Internet Explorer 8 и выше или другой браузер; Acrobat Reader, Foxit Reader либо любой другой их аналог.

ISBN 978-5-9736-0808-8

© Институт химии ДВО РАН, текст, 2026

© ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет», издание, 2026

Фото обложки: Raita Futo, «Tokarevsky Lighthouse» (2015), CC BY 2.0; кадрировано и обработано. *Источник*: commons.wikimedia.org/wiki/File:Tokarevsky_Lighthouse_(21466329494).jpg; лицензия: creativecommons.org/licenses/by/2.0/.

Главный редактор Л. Е. Стрикаускас
Редактор И. Г. Шабунина
Компьютерная верстка М. А. Портновой

16+

Знак информационной продукции согласно Федеральному закону от 29.12.2010 № 436-ФЗ

690014, г. Владивосток, ул. Гоголя, 41
Подписано к использованию: 03.10.2026 г.

Объем 20,5 Мб. Уч.-изд. л. 20,15
Тираж 300 (I –25) экз.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ XII ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА», ПРИУРОЧЕННОЙ К 55-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН

(Владивосток, 6–11 октября 2026 г.)

Организационный комитет:
Гнеденков С. В., член-корр. РАН, ИХ ДВО РАН, Владивосток – председатель
Суховерхов С. В., канд. хим. наук, ИХ ДВО РАН, Владивосток – зам. председателя
Задорожный П. А., канд. биол. наук, ИХ ДВО РАН, Владивосток – зам. председателя

Братская С. Ю., член-корр. РАН, ИХ ДВО РАН, Владивосток
Трухин И. С., канд. хим. наук, ИХ ДВО РАН, Владивосток
Цыганкова А. Р., канд. хим. наук, ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Сидорин А. Е., канд. физ.-мат. наук, ИХ ДВО РАН, Владивосток
Соколова Л. И., канд. хим. наук, ДВФУ, Владивосток
Евдокишин В. М. – ИХ ДВО РАН, г. Владивосток

Программный комитет:
Золотов Ю. А., академик РАН, ИОНХ, МГУ, Москва – почетный председатель
Гнеденков С. В., академик РАН, ИХ ДВО РАН, Владивосток – председатель
Синебрюхов С. Л., член-корр. РАН, ИХ ДВО РАН, Владивосток – зам. председателя
Дмитренок П. С., член-корр. РАН, ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток – зам. председателя

Лосев В. Н., д-р хим. наук, СФУ, Красноярск – зам. председателя
Братская С. Ю., член-корр. РАН, ИХ ДВО РАН, Владивосток
Колотов В. П., член-корр. РАН, ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского, Москва
Соколова Л. И., канд. хим. наук, ДВФУ, Владивосток
Латковская Е. М., канд. биол. наук, СахГУ, Южно-Сахалинск
Дидух-Шадрина С. Л., д-р хим. наук, НИИЦ «Кристалл» СФУ, Красноярск
Сапрыкин А. И., д-р хим. наук, ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Медведев Н. С. канд. хим. наук ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Гавриленко М. А., д-р хим. наук, НИ ТПУ, Томск
Темерев С. В. д-р хим. наук, Алтайский ГУ, Барнаул
Папина Т. С., д-р хим. наук, Институт водных и экологических проблем СО РАН, Барнаул
Вершинин В. И., д-р хим. наук, Омский ГУ им. Ф. И. Достоевского, Омск
Васильева И. Е., д-р техн. наук, ИГХ им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск
Ревенко А. Г., д-р техн. наук, Институт земной коры СО РАН, Иркутск

Секретариат:
Паротькина Ю. А., канд. хим. наук. ИХ ДВО РАН, Владивосток
Струк Д. А., ИХ ДВО РАН, Владивосток
Патрушев М. Г., ИХ ДВО РАН, Владивосток

СПОНСОРЫ
XII ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА», ПРИУРОЧЕННОЙ К 55-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН

(Владивосток, 6–11 октября 2026 г.)

Российская Академия Наук

imc INDUSTRIAL MONITORING AND CONTROL

Лабконцепт

OPTOELECTRONIKA ВМК ОПТОЭЛЕКТРОНИКА

ЛАБТЕСТ LABTEST

ДИА•М современная лаборатория

СЕЛЕКТУМ МС

ПветХром

ТЕРМО ТЕХНО ГРУППА КОМПАНИЙ

ИНСКАН

ГК АртеЛаб

slavda

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ XII ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА», ПРИУРОЧЕННОЙ К 55-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН (Владивосток, 6–11 октября 2026 г.).....3

Обращение директора Института химии ДВО РАН, председателя программного и организационного комитетов XII Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» академика РАН С. В. Гненденкова 17

Обращение к участникам XII Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» председателя Научного совета РАН по аналитической химии академика РАН Ю. А. Золотова.....18

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Буряк А. К. Хроматография и масс-спектрометрия поверхностей материалов.....21

Гненденков А. С., Марченко В. С., Номеровский А. Д., Кононенко Я. И. Аналитический подход в изучении гибридных металлооксидных структур современными электрохимическими методами 22

Дмитренок П. С. Масс-спектрометрический анализ в химии природных соединений.....24

Марютина Т. А., Романова Ю. Н., Савонина Е. Ю. Основные векторы развития аналитической химии в России и за рубежом 25

Ревенко А. Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в нефтехимии.....28

Родин И. А., Санджиева Д. А., Лобакова Е. С., Дедов А. Г. Способ оперативного обнаружения и идентификации микроорганизмов-деструкторов, ответственных за биокоррозию.....29

Сапрыкин А. И. Методы аналитического контроля химического состава высокочистых веществ и функциональных материалов.....31

Сидельников В. Н. Высокоскоростные разделения в газовой хроматографии 32

Суховерхов С. В. 55 лет развития аналитической химии в Институте химии ДВО РАН 33

Шишов А. Ю., Булатов А. В., Lawrence N. «Зелёная» автоматизация и миниатюризация: синергия проточных методов, бумажной микрофлюидики и глубоких эвтектических растворителей.....36

Секция 1. АТОМНО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (АТОМНАЯ АБСОРБЦИЯ, АТОМНАЯ ЭМИССИЯ, ЭЛЕМЕНТНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ), ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Баженова Л. С., Вершинин В. И. Проблемы определения суммарного содержания фенолов с помощью обращенных многомерных градуировок.....39

Бухбиндер Г. Л. Анализ золота и серебра методом АЭС-ИСП: от руды до чистых металлов.....41

Воднева Е.Н., Николаева И.В., Нечепуренко С.Ф., Палесский С.В. Сочетание атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа геологических образцов.....44

Дидух-Шадрина С.Л., Белякович Д.И., Метелица С.И., Лосев В.Н. Атомно-спектрометрическое определение Hg(I, II) в природных водах с предварительным концентрированием поливинилформальдегидтиомочевинным сорбентом.....46

Добровольский В.И., Прокунин С.В., Стахеев А.А., Глебов А.Б. Развитие эталонной базы Российской Федерации в области электрохимических измерений 48

Домбровская М.А., Уланова О.Д., Лузянина П.А. Разработка атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой методики анализа пылевыбросов металлургических предприятий.....52

Зарубин И.А., Путьмаков А.Н., Бурумов И.Д., Сырбаков А.А., Селюнин Д.О. Спектрометр «ГРАНД-ПАВЛИН» для одновременного многоэлементного анализа растворов методом пламенной фотометрии.....55

Иванова Н.В., Свалова А.А., Вершинина А.И., Гордая О.Р., Науман О.В., Галиева Д.Ю. Волокна из сеток однослойных углеродных нанотрубок как чувствительный элемент электрохимических сенсоров для определения фенольных соединений.....57

Кузьмин И.А., Темерев С.В. Вещественный химический анализ компонентов экосистем.....60

Куликова Т.Н., Прохорова Т.А., Стойков И.И., Порфирьева А.В. Электрохимическая оценка эффективности загрузки различных редокс-индикаторов и лекарственных веществ в комплексы памам-каликс-дендримеров с ДНК.....63

Курбатова В.Д., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И., Макотченко В.Г. Сорбционные свойства графеновых материалов модифицированных азот- и кислородсодержащими функциональными группами для концентрирования редкоземельных и других элементов при ИСП-МС и ИСП-АЭС анализе растворов.....65

Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Высокоинформативная оптическая спектрометрия в атомном анализе.....67

Лапташ Н.М., Куриленко Л.Н. Фторидная пробоподготовка в анализе кремнийсодержащих материалов.....69

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д. Разработка и выпуск стандартных образцов состава для метрологического обеспечения методов элементного анализа 72

Медведев Н. С., Курбатова В. Д., Сапрыкин А. И. Применение предварительного концентрирования аналитов и альтернативных способов ввода проб в источники возбуждения и ионизации для снижения пределов обнаружения аналитов при спектральном анализе.....75

Мигаль П.В., Собина Е.П., Аронов П.М. Особенности обработки данных межлабораторной аттестации стандартных образцов.....77

Порфирьева А. В., Гойда А. И., Маланина А. Н., Семенова В. И., Ададурова А. В. Применение природных глубоких эвтектических растворителей для разработки электрохимических (био)сенсоров: традиционные подходы и новые направления развития 79

Порфирьева А. В., Куликова Т. Н., Стойков И. И. Памам-каликс-дендримеры как компоненты электрохимических днк-сенсоров для регистрации повреждения ДНК 80

Прокунин С. В., Добровольский В. И., Стахеев А. А., Шеремет Т. П. Метрологическое обеспечение для передачи единицы содержания неорганических компонентов с использованием масс-спектрометрии и ионной хроматографии 82

Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Заиграев С. Б., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О. Экспрессное определение водорода в металлах с применением импульсного разряда 84

Сайко А. В., Цыганкова А. Р. Способы снижения пределов обнаружения примесей при их определении методом атомно-эмиссионной спектрометрии в пробах сложного состава 88

Свалова Т. С., Сайгушкина А. А., Пантелеева Е. Д., Квашнин Ю. А., Вербицкий Е. В., Мосеев Т. Д., Нечаев Т. В., Варакси М. В., Козицина А. Н. Вольтамперометрические сенсоры с настраиваемыми характеристиками на основе оригинальных производных карбазола в качестве селективных элементов для количественного определения хлорамфеникола и чувствительных к нему бактерий 87

Собина Е. П., Студенок В. В. Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов: задачи, структура и основные направления деятельности 90

Сурсякова В. В. Влияние способов обработки данных на прецизионность и правильность определения констант устойчивости комплексов методом аффинного капиллярного электрофореза по сдвигу подвижности 93

Темерев С. В., Петухов В. А. Лекарственные средства в инструментальном анализе веществ 96

Трубачев А. В., Трубачева Л. В. Вольтамперометрическое определение рения и вольфрама в сплавах с применением сильносольватирующих минерально-органических фоновых электролитов 98

Ухова Н. Н., Черкашина Т. Ю., Пашкова Г. В. Атомно-абсорбционное определение ртути методом холодного пара в различных геологических средах 100

Холопкина А. А., Мартынов Л. Ю., Байгильдиев Т. М., Родин И. А. Определение перфторалкильных соединений в природной воде методом вольтамперометрии с ионным переносом 102

Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Многомерные градуировки для определения валовых содержаний макро- и микроэлементов в геологических пробах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом: структура и типы моделей 105

Шаброва Е. В., Бухаринова М. А.,Хамзина Е. И. Электрохимические сенсоры на основе углеволоконных электродов и координационных соединений для определения анестетиков.....108
Шамагсумова Р. В., Шурпик Д. Н., Стойков И. И., Порфирьева А. В. Электрохимические сенсоры на основе макроциклических рецепторов – тиакаликс[4]аренов и пиллар[N]аренов 110
Шамагсумова Р. В., Сорвин М. И., Стойков И. И., Порфирьева А. В. Электрохимическое определение пестицидов: новые подходы с использованием макроциклических модификаторов.....113

Секция 2. МОЛЕКУЛЯРНО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (ФОТОМЕТРИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ)

Абилова У. М., Гаджиева С. Р., Чырагов Ф. М. Сорбционно-фотометрическое определение палладия в никельном аноде.....117
Бочарников Ф. Н., Шумилова Л. В., Бочарников А. Ф., Бочарников Г. Ф. Физико-химические свойства и перспективы применения фениларилами-но-4-антипирилметанов в экстракционно-фотометрическом анализе.....118
Задорожная А. Н., Калиновская И. В., Мирочник А. Г. Люминесцентный метод определения РЗЭ с использованием производных коричной кислоты 121
Кочеткова М. А., Булатов А. В., Тимофеева И. И. Функциональные растворители в хемилюминесцентном анализе.....123
Маммадова Ч. А., Алиева Ф. С., Гаджиева С. Р., Чырагов Ф. М. Изучение спектрофотометрического определения Mo(VI) С 4-[(4-фторфенил)диазенил]-1,2,3-тригидроксибензолом в присутствии аминопирина.....125
Марданова В. И., Гадхиева С. Р., Нагиев Х. Д., Чырагов Ф. М. Взаимодействие германии (IV) 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]-пентадион-2,4,-лом в присутствии третьих компонентов 126
Мухамедова Л. Д., Бакай К. А., Нестеренко И. С., Прийма А. Д.,Сафронова В. А. Изучение влияния температуры И pH на активность α-галактозидазы 128
Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Шайбалова А. С., Воднева Е. Н. Определение элементов платиновой группы и рения в геологических образцах методом МС-ИСП с изотопным разбавлением после микроволнового кислотного выщелачивания.....131
Петрова Ю. Ю., Танькова Н. Г., Чудова Е. С., Кардаш О. В. Химический анализ неолитической керамики Западной Сибири методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа .133
Ратова Д.-М. В., Баннов А. Г., Жукова Е. Ю., Коробов М. В., Проскурнин М. А., Михеев И. В. ИК-спектроскопия с молекулярным зондом как подход к оценке химической активности поверхности оксида графена.....135
Саранчина Н. В., Кузнецова Д. Е., Яландаева Д. А., Гавриленко Н. А., Гавриленко М. А. Полиметакрилатная матрица с иммобилизованными наночастицами золота как мультифункциональная платформа для твердофазного колориметрического и флуоресцентного определения аналитов 137

Саранчина Н.В., Баженова О.А., Гавриленко Н.А., Гавриленко М.А. Твердофазный нанозим на основе ПММ Au^0 для колориметрического определения глюкозы.....140

Смирнова Д.Д., Кочеткова М.А., Булатов А.В., Тимофеева И.И. Хемилюминесцентное определение глутамата натрия в продуктах питания с применением квазигидрофобного эвтектического растворителя 143

Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю., Чудова Е.С., Колосова Е.М., Козлова Е.В. Анализ нефтяных сланцев методами ИК-спектроскопии, ИК-микроскопии и СЭМ-ЭДС.....144

Тимофеева А.А., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Раевская Е.А., Мамлев В.А. Сорбционно-фотометрическое и экспресс-определение тетрациклина с использованием кремнезема, модифицированного полиэтиленимином.....146

Чаш-оол Н.Н., Сады А.А. Сорбционное концентрирование синтетического пищевого красителя синий патентованный иммобилизованным оксидом кремния 148

Чудовская Е.М., Залевская Т.А., Соколова Л.И. Определение антибиотика ципрофлоксацина в природных водах методом спектрофотометрии в виде комплекса с ионами Fe3+ 150

Секция 3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Абдрашитова И. В., Смирнова А. В. Определение элементного состава пигментов художественных произведений методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением.....155

Белозерова О.Ю., Белоголова Г.А., Баенгуев Б.А., Пастухов М.В. Изучение минеральной составляющей техногенных почв приангарья методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа.....157

Васильева И.Е., Ленник С.Г., Колотов В.П., Шабанова Е.В., Дмитриев А.Ю., Судыко А.Ф., Иванников С.И., Жукова Е.А., Лобачева Н.В., Филиппова О.С. Определение элементного состава стандартных образцов черных сланцев методом инструментального нейтронно-активационного анализа 159

Вишневская И.А., Хаценович А.М. Применение портативного рентгенофлуоресцентного анализатора (ПРФА) при работе с археологическими объектами.....161

Густова М. В., Каплина С. П., Корогодина В. Л., Балжинням Н., Норов Н., Бодров А. Ю., Аксенов Н. В. Изучение механизмов возникновения природных трансграничных с Россией очагов чумы в Монголии с применением ядерно-физических методов анализа.....164

Иванников С.И., Маркин Н.С., Гордеев И.С., Голуб А.В., Железнов В.В., Земскова Л.А. Нейтронно-активационный анализ с источником CF-252: новые возможности исследования критически важных металлов в природных и техногенных объектах.....167

Иванников С.И., Иванов В.В., Зарубина Н.В., Остапенко Д.С., Копобаева А.Н., Бакыт А., Амангельды-кызы А. Аналитические возможности методов CF-252 ИНАА, ИСП-АЭС, ИСП-МС и АСЭМ при исследовании углей и глинистых прослоев шубаркольского каменноугольного месторождения (Центральный Казахстан) 170

Каплина С.П., Густова М.В., Балжинням Н., Ундармаа А., Унур-Одонтуяа С., Бодров А.Ю., Аксенов Н.В. Применение ядерно-физических методов анализа для оценки содержания редкоземельных металлов, урана и тория в углях и их золах 173

Кулюхин С.А., Мартынов К.В., Кулемин В.В., Красавина Е.П. Применение метода РСМА для изучения фазообразования в камнелитых матрицах, образованных сплавлением базальта и перлита, содержащего U, Cs, Sr, Ln (La, Nd, Sm, Gd) 176

Кулюхин С.А., Мартынов К.В., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Кулюхина И.В. Изучение распределения цезия и стронция в плаве базальта и силикагеля методом РСМА 177

Пашкова Г.В. Применение методов исследования состава вещества в исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири.....179

Полякова Н. В. Определение элементного состава образцов отложений методом рентгенофлуоресцентного анализа 180

Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах.....182

Финкельштейн А.Л., Николаев А.В., Белозерова О.Ю. Оценка эффекта флуоресценции элементов матрицы при определении состава включений минералов платиновой группы микронных размеров методом электронно-зондового микроанализа 184

Чубаров В.М., Жиличева А.Н., Пантеева С.В., Айсуева Т.С., Мальцев А.С., Пашкова Г.В. Определение микроэлементного состава океанических железомарганцевых конкреций методами волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии, рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: сравнительное исследование и оценка точности 187

Секция 4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Барбаянов К.А., Веселова Д.С., Булатов А.В., Тимофеева И.И. Микроэкстракция на основе гидрофобного эвтектического растворителя для флуориметрического определения тетрациклинов 192

Воробьёва В.В. Исследование процессов ионизации пентаэритриттетранитрата в условиях электрораспылительной ионизации 193

Герасимов Р.С. Пиролитическая хроматография как универсальный инструмент для скрининга твердых, нелетучих и высокомолекулярных объектов методом ГХ/МС без пробоподготовки 196

Данилова Д. А. Температурные режимы испарителя и интерфейса как факторы термической деградации нитроэфиров при хромато-масс-спектрометрическом анализе.....198
Испирян А. З., Сысуева С. В., Мысина Ю. С., Бачинская Н. А., Бакай К. А., Нестеренко И. С. Разработка методики определения глюкозамина в кормовых добавках, кормовом сырье и кормах методом высокоэффективной хроматографии.....200
Ксенофонтова Т. Д., Барановская В. Б. Комбинированное применение хроматографических методов для контроля качества пищевых кислот.....203
Лейтес Е. А., Кириченко А. П., Темерев С. В., Яценко Е. С., Петухов В. А., Лыков П. В., Затонская Л. В. Определение остаточного количества глифосфата и имидаклоприда в зерне гречихи и оценка эффективности очистки методом УФ.....205
Морозов С. В., Черняк Е. И., Пчельникова Т. Г., Лопатков А. Ю., Ткачева Н. И. Гетероциклические (N-, S-, O-) ароматические углеводороды в выбросах электродного завода.....206
Нестеренко П. Н. Субнанопористые сорбенты в высокоэффективной жидкостной хроматографии.....207
Осечкова А. Е., Кривошеина М. И., . Сотникова Ю. С., Нефедов А. А., Половяненко Д. Н., Багрянская Е. Г. Исследование содержания микропластика методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии в объектах окружающей среды: природная вода, почва, донные осадки.....210
Патрушев Ю. В., Сотникова Ю. С. Монолитная колонка для ВЭЖХ, в которой материал колонки и неподвижная фаза имеют одинаковую химическую структуру.....212
Пилицына А. В., Губин А. С., Маслова Н. В., Суханов П. Т. Экстракционно-хроматографическое определение парабенов в косметических средствах.....213
Половяненко Д. Н., Нефедов А. А., Ершова А. А., Сотникова Ю. С., Багрянская Е. Г. Идентификация и анализ содержания стойких органических загрязнителей в различных объектах окружающей среды хроматографическими и масс-спектрометрическими методами в лаборатории Регионального центра по Стокгольмской конвенции Российской Федерации.....215
Пурыскин И. Д., Толмачева В. В. Мелехин А. О., Дмитриенко С. Г., Апяри В. В. Селективное выделение и концентрирование тетрациклинов на наночастицах магнетита перед их хромато-масс-спектрометрическим определением в продуктах питания.....217
Хрисанфова А. О., Чичканова Е. С., Байгильдиев Т. М. Закономерности удерживания алкилпроизводных имидазола и 1,2,4-триазола на полярных неподвижных фазах в жидкостной хроматографии.....219
Черняк Е. И., Морозов С. В., Пчельникова Т. Г., Лопатков А. Ю., Ткачева Н. И. Химическая дактилоскопия промышленных продуктов сложного состава.....220
Шашков М. В., Шнайдер С. В., Бабенко А. Н., Слепченко С. М. Метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии в обнаружении и определении органических маркеров в материалах археологических раскопок.....222

Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д. Новейшие методы машинного обучения для предсказания свойств молекул на примере газохроматографических индексов удерживания.....223

Щербакова Л.В., Лим Д.О. Разработка и валидация методики количественного определения уксусной кислоты в фармацевтических субстанциях методом ВЭЖХ.....225

Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В. Пористослойные колонки с неполярной фазой поли(1-триметилсилил-1-пропин) для определения компонентного состава каталитических реакций, природного газа и продуктов его переработки.....228

Секция 5. АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ: ГЕОЛОГИЧЕСКИХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ, МЕДИЦИНСКИХ, НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСИСТЕМ

Байбулатов Р.Я., Сутормин О.С., Чуланова О.Л. Анализ нефтезагрязненных и рекультивированных земель Югры как природно-техногенных объектов для оценки экологического ущерба и эффективности восстановления.....231

Барановская В. Б., Доронина М. С., Короткова Н. А., Архипенко А. А. Комплексный подход к аналитическому контролю возвратного и техногенного редкометального сырья: от постановки задач к внедрению в технологию.....234

Берлина А.Н., Касаткина С.И., Шлеева М.О., Горбатов А.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Разработка аналитических систем на основе конъюгатов с фенилборной кислотой и лектинов для определения *E.COLI* в природных водах.....235

Блохин М.Г., Бадави В.М., Зарубина Н.В., Матвеева А.И. Многофакторный анализ элементного состава грунтов поймы р. Богатой (Приморский край) и оценка степени их загрязнения с использованием методов машинного обучения.....237

Брянцева Ю.Д., Уфлянд И.Е. Синтез полифункциональных материалов на основе соединений титана и композитов на основе дикарбоксилатов титана.....240

Ванчугова А.С., Трубачева Л.В. Миграционная способность железа и марганца в системе «почва – растение».....243

Вашурин А.С., Смолянинов И.В., Ерзунов Д.А., Тонкова С.С. Разработка подходов к селективному выделению рутения из сложных многокомпонентных растворов с использованием оригинальных сорбционных материалов.....246

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Состав наноматериала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.....248

Григорьева Т.А., Горшков А.Г. Определение приоритетных фталатов методами ГХ-МС и ВЭЖХ на следовом уровне концентраций в поверхностных водах.....250

Гущина-Циттель А.А., Короткова Е.И. Определение лития методом флуориметрии в пластовых водах.....253

Деева А.А., Лоншакова-Мукина В.И., Сутормин О.С. Исследование воздействия дизельного топлива на ферменты биолюминесцентного теста методами молекулярного моделирования.....255

Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Тюрин Д.А., Зайчик В.Е., Колотов В.П. Анализ образцов ткани молочной железы методами МС/АЭС-ИСП. Поиск диагностических маркеров.....257

Дядищев М. Е., Зяблов А. Н. Анализ анионных ПАВ в сточных водах.....259
Еловский Е. В. Введение проб с высоким содержанием солей в методе квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП): практическое применение.....262
Жилкина А. В., Колотов В. П., Тюрин Д. А. Определение РЗЭ в геологических пробах различного типа методом МС-ИСП с использованием релевантной пробоподготовки 265
Задорожный П. А., Полякова Н. В., Сидорин А. Е., Суховерхов С. В. Исследование образования и спектральных свойств высокомолекулярных нафтенатов 268
Захарченко Е. А., Казин В. И., Хлуднева А. О., Тюрин Д. А., Громяк И. Н., Колотов В. П. Определение благородных металлов в образцах черных сланцев: новые варианты пробоподготовки.....271
Зубричева Д. В., Ткачев А. В., Тихова В. Д. Извлечение палладия из отработанных катализаторов новыми терпенсодержащими экстрагентами и его определение методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой.....273
Иванов В. В., Поселюжная А. В., Кириенко А. П., Колесова Л. Г., Копобаева А. Н., Бакыт А., Амангельды-кызы А. Природа самородного золота в глинистых прослоях и углях карагандинского угольного бассейна (Центральный Казахстан): результаты аналитической сканирующей электронной микроскопии.....275
Казакова В. Д., Нестеренко П. Н. Применение фожазита в аналитической жидкостной хроматографии 278
Катасонова О. Н., Романова Ю. Н., Дженлода Р. Х., Марютина Т. А. Интенсификация экстракционного выделения ароматических соединений серы из топливных фракций глубокими эвтектическими растворителями 281
Козицина А. Н. Рациональный дизайн малых гетероциклических молекул – синтетических рецепторов, элементов структурирования для электрохимических био(сенсоров).....282
Колесникова Т. С., Уфлянд И. Е. Синтез и изучение свойств малеата циркония как прекурсора полифункциональных материалов.....284
Колосова Е. М., Фаррахова Г. Р., Таныкова Н. Г., Петрова Ю. Ю., Байбулатов Р. Я., Сутормин О. С. Экстракционно-спектрометрический подход к определению нефтяных углеводородов в почвах: экстракция водным раствором диметилсульфоксида и ИК-спектроскопия.....287
Колотыгина В. Ю., Стожко Н. Ю., Бухаринова М. А., Хамзина Е. И. Определение остаточных содержаний карбофурана в пищевом сырье с использованием бесферментного электрохимического сенсора.....289
Котова Т. И., Хантургаев А. Г. Исследование продуктов комплексной переработки облепихи, полученных с применением микроволнового воздействия.....292
Коякова П. Г., Трубачева Л. В. Оценка миграционной способности тяжелых металлов в системе «почва – растение» методом ИВА.....295
Кулинич Я. А., Попов А. Ю., Толмачева В. В., Мелехин А. О., Апяри В. В., Дмитриенко С. Г. Микротвердофазная экстракция на спин-колонках с использованием композита на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола для выделения хинолонов из сыворотки крови 298

Кустова О. В., Горшков А. Г. Определение полихлорированных бифенилов в гидробионтах – индикаторах загрязнения водных экосистем на ультраследовом уровне концентраций 299

Лаврухина О. И., Некрасов Д. Ю., Шелепчиков А. А., Третьяков А. В., Керженцева Е. А. Опреоценка остаточных содержаний антибиотиков, НПВС и продуктов их трансформации в органических удобрениях с использованием хромато-масс-спектрометрии 302

Лоншакова-Мукина В. И., Громова А. В., Есимбекова Е. Н., Кратасюк В. А. Ферментативные методы анализа для оценки степени нефтяного загрязнения почв 305

Михеев И. В., Пойменова Ю. А., Ратова Д.-М. В., Чермашенцев Г. Р., Филатов Д. М., Жукова Е. Ю., Попов С. П., Мануйленко В. А., Смирнова С. В., Коробов М. В., Проскурнин М. А. Оксид графена: аналитический контроль и хемилюминометрический анализ 307

Мухортина Н. А. Извлечение полициклических ароматических углеводородов из природных сред 310

Ондар У. В., Севек А. Э., Ултургашев А. М. Химический анализ воды скважин некоторых населенных пунктов Республики Тыва 313

Павлова Л. В., Жидиков Д. Ю., Тихонова А. Д. Исследование состава мяты перечной сорта «Горное утро» (американская) методом хромато-масс-спектрометрии 316

Петракова С. Ю., Тихова В. Д. Определение гетероэлементов (P, Se, F, Cl, Br) в основном составе полигетероатомных органических соединений 317

Подолина Е. А., Иванов С. А., Сотников Д. С. Адсорбционно-хроматографическое определение фенолов в очищенных сточных водах 319

Почтарь А. А., Дмитрук К. А., Муха С. А., Нецкина О. В. Анализ неизотермической кинетики термического разложения энергоемких органометаллических комплексов 320

Савостиков Д. В., Романенко С. В. Возможности автоматизированного скринингового контроля ХПК в природных и сточных водах 323

Савонина Е. Ю., Панюкова Д. И., Марютина Т. А. Основные направления развития способов определения группового углеводородного состава нефтяного сырья 325

Сайко А. В., Шашков М. В., Цыганкова А. Р., Полякова Е. В., Заикин П. А. Анализ основного и примесного состава компонента электролита LiFSI для литий-ионных аккумуляторов 328

Сидорин А. Е., Вербицкий Г. А., Суховерхов С. В., Шатилов В. С., Струк Д. А. Применение неотрицательного матричного разложения хроматографических профилей для количественного определения фальсифицирующих примесей в нефти 330

Слепченко Г. Б., Моисеева Е. С. Возможности и перспективы применения органо-модифицированных сенсоров для вольтамперометрического определения фармпрепаратов 332

Струк Д. А., Суховерхов С. В., Логвинова В. Б. Определение содержания асфальтенов, парафинов, смолистых веществ и масел в битумах и остаточных нефтепродуктах 335

Сутормин О. С., Фаррахова Г. Р., Байбулатов Р. Я. Оценка эффективности применения ПАВ ТВИН 80 для ремедиации дизель-загрязненных подзолистых почв 338
Тиунова С. В., Ходаковская И. В., Лузянина П. А. Методические подходы к анализу хрома металлического и хрома азотированного 339
Тихова В. Д., Половяненко Д. Н., Сайко А. В., Ластовка А. В., Рогачев А. Д., Сотникова Ю. С., Нефедов А. А., Карпова Е. В., Шашков М. В., Зубричева Д. В., Петракова С. Ю., Осечкова А. Е. Новые направления развития органического анализа в Новосибирском Институте органической химии СО РАН 342
Толмачева В. В., Дмитриенко С. Г., Апяри В. В., Гончаров Н. О., Мелехин А. О. Применение магнитного сверхсшитого полистирола для концентрирования ветеринарных лекарственных веществ 345
Трухин И. С. Особенности преподавания аналитической химии в Медицинском университете в условиях интенсификации содержания и когнитивных барьеров современных студентов 347
Хантургаева В. А.,Котова Т. И. Анализ продуктов переработки растительного сырья Байкальской природной трерритории 350
Хлуднева А. О., Захарченко Е. А., Казин В. И., Тюрин Д. А., Колотов В. П. Активация процесса сорбции благородных металлов твердофазным экстрагентом на основе мезопористого углерода и меркаптобензимидазола 353
Чеканцева Л. В., Таутыкова С. Е., Манжай В. Н. Особенности реологических свойств водонефтяной эмульсии могдинского нефтяного месторождения 356
Черкашин В. М., Оробьева А. С., Бородина Е. В., Лосев В. Н. Сорбционное концентрирование редкоземельных элементов полиакриламидными матрицами 359
Чермашенцев Г. Р., Овсеенко С. Т., Проскурнин М. А., Михеев И. В. Хемилюминометрический подход к оценке антиоксидантных свойств оксида графена 360
Шатилов В. С., Задорожный П. А., Суховерхов С. В., Цветников А. К., Дмитренок П. С. Хромато-масс-спектрометрические методы анализа низкомолекулярного ПТФЭ 362

Секция 6. НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ, СПОСОБЫ И СИСТЕМЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Булатов А. В. Методы разделения и концентрирования в проточном химическом анализе 366
Гавриленко М. А., Саранчина Н. В., Серебряков К. В., Гавриленко Н. А. Смартфон-ориентированная цифровая колориметрия в экологическом мониторинге 367
Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Дамзина А. А., Гавриленко М. А. Твердофазная экстракция и определение тетрациклина с использованием ПММ-Eu(III) 368
Дженлода Р. Х., Шкинев В. М. Использование ультразвукового поля стоячей волны в концентрировании и разделении твердых частиц при анализе природных вод 371

Колесниченко Д. Л., Платонов И. А., Колесниченко И. Н. Применение хромато-десорбционных систем для получения газовых смесей летучих органических соединений 372

Ластовка А. В., Петухова О. Д., Байраш А. С., Петракова С. Ю., Соболева Е. А., Васильев Е. В. Разработка комплекса методик контроля при получении новых полимеров на основе полифторхалконов в качестве гидрофобных диэлектрических покрытий 374

Максимова В. В., Моходоева О. Б. Магнитная твердофазная экстракция благородных металлов с использованием глубоких эвтектических растворителей 376

Петрова Ю. Ю., Мухутдинов Д. Р., Булатова Е. В. Флороглюцин-меламин-формальдегидные смолы с молекулярными отпечатками для сорбционного концентрирования кверцетина 378

Платонов И. А., Платонов В. И., Платонова Т. В. Микрофлюидные системы как основа создания роботизированных систем для экологического мониторинга 381

Почивалов А. С., Булатов А. В. Супрамолекулярные растворители на основе амфифилов природного происхождения в пробоподготовке пищевых продуктов 382

Романова Ю. Н., Мусина Н. С., Марютина Т. А. Исследование фазового поведения нефтешлама при ультразвуковом и химическом воздействии 383

Мусина Н. С., Романова Ю. Н., Слепов Е. А., Марютина Т. А. Оптимизация условий пробоподготовки нефтезагрязненных почв для определения бензапирена 385

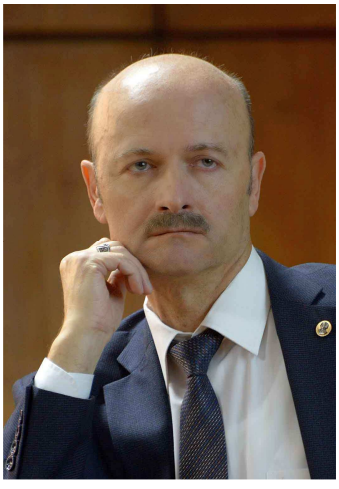
Студенок В. В., Собина Е. П., Мигаль П. В., Аронов П. М. Однородность стандартных образцов монолитных материалов. Проблемы оценивания и пути решения 387

Тимофеева И. И. Особенности пробоподготовки при определении антибактериальных веществ в пищевых продуктах 388

Трухин И. С., Задорожный П. А., Суховерхов С. В. Оценка долевого участия компонентов в сложных смесях на основе многомерного статистического анализа химического состава в задачах нефтедобычи и экологического мониторинга 390

Фам Тхи Гам, Зяблов А. Н., Лы Тхи Йен, Нгуен Тхи Лан Ань, Конг Хонг Хань. Определение цефуроксима натрия в молоке амперометрическими сенсорами 393

Дорогие коллеги!



Я с большим удовольствием приветствую всех участников XII Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» 2026 г. на дальневосточной земле!

Значимость аналитической химии в современной науке, в создании новых материалов, в развитии уникальных методов и технологий, а в целом в ускорении научно-технологического прогресса общества очень сложно переоценить. Чем быстрее и конкретнее удается установить взаимосвязь между химическим составом, строением и свойствами синтезируемых соединений и создаваемых материалов, тем точнее, быстрее и продуктивнее будет проложен путь к направленному получению веществ с заранее заданными свойствами.

Развитие современных аналитических методов и приборов обеспечивает дополнительные «трамплинные» возможности в этом направлении, а научный профессиональный обмен информацией ускоряет достижение желаемой цели, укрепляет научное единство и взаимопонимание по ключевым вопросам.

Я желаю всем участникам конференции интересных докладов, творческой атмосферы, ярких впечатлений, новых идей, плодотворного общения.

Директор Института химии ДВО РАН,
председатель программного и организационного комитетов
XII Всероссийской научной конференции
«Аналитика Сибири и Дальнего Востока»
академик РАН
С. В. Гнеденков

Обращение к участникам XII Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»



Современная наука об определении химического состава далеко ушла от классической аналитической химии, а в части общих подходов к анализу и особенно средств анализа имеет с ней не так уж много общего. Однако цели, назначение остались теми же – развитие методологии и инструментария определения состава веществ и материалов.

Когда в 1970-х годах я предложил термин «аналитика», уже было ясно, что термин «аналитическая химия» не способствует интеграции аналитиков-химиков и аналитиков-физиков. Между тем роль физиков, специалистов по оптической спектроскопии, рентгеновским методам анализа, по масс-спектрометрии или ядерно-физическим методам анализа, неуклонно возрастала. И решение организатора конференций аналитиков Сибири и Дальнего Востока И. Г. Юделевича сразу использовать в названии конференции слово «аналитика» было своевременным и правильным.

В регионах, отраженных в названии конференции, сложились крупные центры нашей науки. Известность имеют коллективы аналитиков Сибири – Новосибирска, Иркутска, Томска, Красноярска, Омска, Барнаула и других городов. На Дальнем Востоке аналитические проблемы успешно решаются во Владивостоке, Магадане, других центрах, в огромном числе производственных, экологических, военных и других лабораторий. Многие научные центры Сибири и Дальнего Востока имеют прочные связи с прикладной сферой. Это, например, сильно развитая в регионе горно-металлургическая промышленность, сферы нефтехимии, производства разных материалов, охраны окружающей среды или медицины.

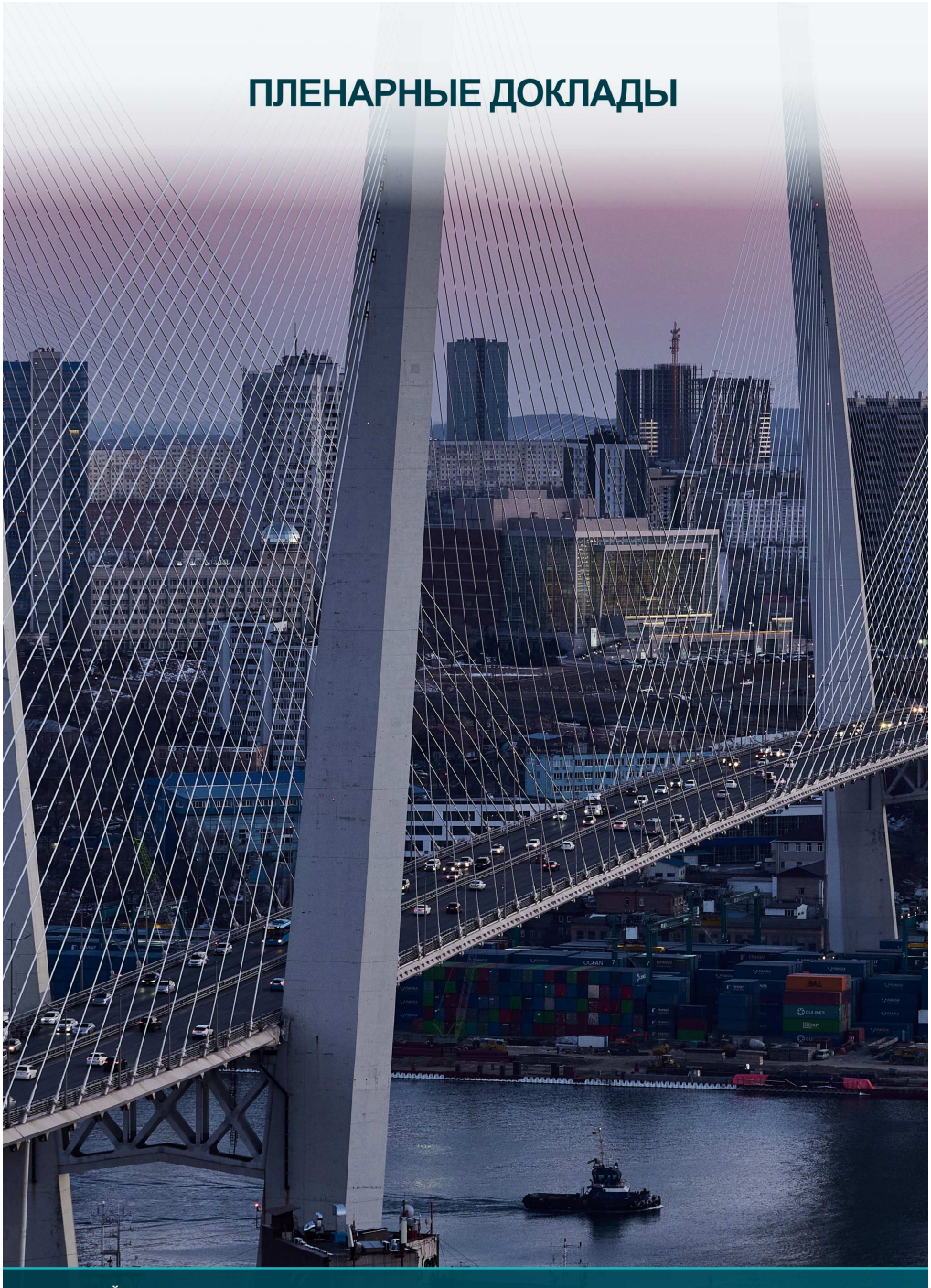
Аналитики Сибири и Дальнего Востока – очень значительный и важный для страны и для науки контингент специалистов – исследователей и практиков. Значение этого сообщества проявилось и в том, что задуманная как региональная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» стала всероссийской, в ней участвуют аналитики со всей страны.

От имени Научного совета РАН по аналитической химии я хотел бы выразить глубокую благодарность Институту химии Дальневосточного отделения РАН, его дирекции, согласившихся не только принять конференцию, но и взять на себя ее организацию.

Пусть конференция будет полезной и интересной. Ее участникам от всей души желаю успехов в развитии и применении аналитики, здоровья и благополучия.

Председатель Научного совета РАН по аналитической химии
академик РАН
Ю. А. Золотов

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ



ЗОЛОТОЙ МОСТ

Фото: Alekhin Sasha · Unsplash License

УДК 543.544.72.02

ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ

А. К. Буряк

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», г. Москва
E-mail: akburyak@mail.ru

Хроматографический метод, созданный в 1903 году выдающимся российским ученым Семеном Михайловичем Цветом, и масс-спектрометрия, создание которой связывают с именами Дж. Дж. Томсона 1912 и А. Демпстера 1918 гг., объединены в метод хромато-масс- спектрометрии в 1956 году, для варианта газовой хроматографии – масс-спектрометрии (Ф.У. МакЛафферти Р. Гольке) и в 1974 году, когда удалось состыковать жидкостный хроматограф и масс-спектрометр (Л. Арпино, Ф. Болдуином и Ф.У. МакЛафферти). С этого времени количество работ, выполненных хромато-масс-спектрометрическим методом, все больше и больше превышает количество публикаций, основанных на одном их этих методов. Хромато-масс-спектрометрия превратилась в новый метод, объединяющий преимущества хроматографии и масс-спектрометрии и исключающий их недостатки.

Вместе с тем, при исследовании поверхностей конструкционных материалов хроматография и масс-спектрометрия используются и как независимые методы, что связано с особенностями пробоотбора и пробоподготовки.

В настоящей работе будет рассмотрен комплексный подход, объединяющий все три метода для разных вариантов хроматографии, масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии. Будут приведены примеры практического применения комплексного подхода при исследовании конструкционных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, в частности, в ракетно-космической отрасли [1], противокоррозионной защите [2], катализе [3], аналитической химии [4] и механохимии [5].

Список источников

1. Влияние растворов пероксида водорода ракетного класса на полимерные материалы для 3d-печати, наполненные металлическими порошками / А. Н. Глушко, И. С. Пыцкий, Ю. В. Самухина, А. К. Буряк // Журнал физической химии. 2025. Т. 99, № 12. DOI 10.7868/S3034553725080044

2. Buryak A. K., Kuznetsov Yu. I., Marshakov A. I., Semiletov A. M. Evolution of traditional and development of new means and methods of anti-corrosion protection of metals. Corrosion: material protection and research methods. 2023. Т. 1, № 1. С. 1-20. DOI: 10.61852/2949-3412-2023-1-1-1-20

3. Bryzhin A. A.; Gantman M. G.; Buryak A. K.; Tarkhanova I. G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with $H_3PMo_{12}O_{40}$ or $H_3PW_{12}O_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels. Applied catalysis b-environmental 2019, T.257, C.117938, DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117938

4. Пыцкий И. С., Кузнецова Е. С., Буряк А. К. Некоторые особенности количественного анализа поверхностных соединений методом лазерно-десорбционной масс-спектрометрии // Журнал физической химии. 2023. Т. 97, № 9. С. 1336-1342. DOI: 10.31857/S0044453723090169

5. Шолохова А. Ю., Малкин А. И., Буряк А. К. Масс-спектрометрия лазерной десорбцией/ионизацией порошков магния, вольфрама и бора до и после механохимической активации // Журнал физической химии. 2021. Т. 95, № 2. С. 272-278. DOI: 10.31857/S0044453721020242

УДК 24.4(Я431)

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СТРУКТУР СОВРЕМЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А. С. Гнеденков, В. С. Марченко, А. Д. Номеровский, Я. И. Кононенко

ФГБУН «Институт химии» Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: asgnedenkov@mail.ru

Коррозия представляет собой серьёзную угрозу разрушения изделий и механизмов в промышленности. Для защиты материалов в агрессивных средах требуется разработка новых способов поверхностной обработки. Например, перспективным и экологичным решением данной проблемы на сегодняшний день является формирование самовосстанавливающихся (self-healing) покрытий, которые обеспечивают долговременную антикоррозионную защиту металлической подложки даже при микроповреждениях, что расширяет области применения материалов в науке, технике и медицине [1].

В настоящее время по-прежнему остаются нерешённые задачи по установлению механизмов и интенсивности коррозионных процессов, возникающих из-за гетерогенности поверхностных слоёв (по составу, структуре, морфологии). Решение этих вопросов необходимо для создания эффективной антикоррозионной защиты и расширения практического использования конструкционных и функциональных материалов. Для этого требуется глубокое понимание влияния состава, структуры и морфологической неоднородности материала на механизм электрохимических процессов [2].

В работе использованы современные локальные сканирующие электрохимические методы, указаны их принципы и возможности экспериментального исследования гетерогенных систем на примере магниевых и

алюминиевых сплавов. Разработаны новые методики проведения испытаний с использованием методов локального электрохимического анализа. Предложен подход к формированию антикоррозионных слоёв на основе *in situ* подбора эффективных ингибиторов с применением методов сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) для анализа и контроля уровня усиления противокоррозионной защиты гибридных smart-покрытий на сплавах [3].

На микроуровне изучены физико-химические механизмы, определяющие электрохимическую активность магниевых и алюминиевых сплавов. Разработаны способы направленного формирования многофункциональных покрытий, которые расширяют практическое применение изделий в различных отраслях промышленности. Предложен стратегический метод направленной модификации поверхности сплавов, включающий плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО – для получения гетерооксидных слоёв заданной структуры и состава) с последующим введением ингибиторов коррозии (в поры покрытия или посредством инкапсуляции в наноконтейнеры) и полимеров. Такие гибридные покрытия обеспечивают активную антикоррозионную защиту и снижают скорость деградации в агрессивных средах [4, 5].

Показано, что понимание механизмов коррозии позволяет создавать и оптимизировать способы формирования самозалечивающихся покрытий. Установлено, что комбинация ПЭО-покрытий и ингибиторов является перспективным и эффективным решением для повышения коррозионной стойкости электрохимически активного материала. Для достижения синергетического эффекта и длительной эффективности гибридных покрытий необходимо установить взаимосвязи между условиями формирования, составом и электрохимическими свойствами гетерогенных поверхностей с использованием комплекса физико-химических методов. Такой междисциплинарный подход способствует созданию безопасных и функциональных материалов на основе магния и алюминия и их внедрению в промышленность и медицину [6].

Список источников

1. Efficient and smart hybrid coatings for active corrosion protection of magnesium alloys / A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, V. S. Marchenko [et al.] // Journal of Magnesium and Alloys. 2025. Vol. 13, № 9. P. 4475–4499. DOI: 10.1016/j.jma.2025.07.017

2. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов / А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Филонина [и др.] // Москва: АО "РИЦ “ТЕХНОСФЕРА”", 2022. 424 с. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6

3. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application / A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, A. D. Nomerovskii [et al.] // Journal of Magnesium and Alloys. 2024. Vol. 12, № 7. P. 2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004

4. Hybrid Coatings for Active Protection against Corrosion of Mg and Its Alloys / A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, V. S. Filonina [et al.] // Polymers. 2023. Vol. 15, № 14. P. 3035. DOI: 10.3390/polym15143035

5. The Effect of Smart PEO-Coatings Impregnated with Corrosion Inhibitors on the Protective Properties of AlMg3 Aluminum Alloy / A. S. Gnedenkov, Y. I. Kononenko, S. L. Sinebryukhov [et al.] // Materials. 2023. Vol. 16, № 6. P. 2215. DOI: 10.3390/ma16062215

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: изучение механизма коррозионных процессов, уровня антикоррозионной защиты и процесса самозалечивания выполнено по проектам № FWFN–2025–0001, FWFN–2026–0002; формирование гибридных покрытий выполнено по проекту FWFN–2024–0001.

УДК 24.4(Я431)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

П. С. Дмитренок

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г. Б. Елякова ДВО РАН,
г. Владивосток, Россия
E-mail: paveldmt@piboc.dvo.ru

Современная масс-спектрометрия – это мощная аналитическая наука с глубоко проработанной фундаментальной базой, являющаяся одним из главных инструментов в области наук о жизни. Возникшая исторически на рубеже XIX и XX веков как чисто физический метод изучения пучков положительного электричества, масс-спектрометрия стала универсальным и гибким, почти идеальным методом для решения аналитических проблем в разнообразных областях деятельности человека, таких, например, как химия, биохимия, молекулярная биология, космические исследования, охрана здоровья, археология, судебная медицина, фармацевтика, промышленные исследования и охрана окружающей среды (список можно продолжить).

В настоящее время масс-спектрометрия является основным аналитическим методом качественного и количественного анализа в биоорганических, фармацевтических и биотехнологических исследованиях. Одна из важнейших фундаментальных задач химии природных соединений лежит в области поиска источников биологически активных веществ – потенциальных фармпрепаратов – и установления полной химической структуры этих метаболитов. В постгеномную эру главным образом на основе масс-спектрометрических методов создан целый ряд омиксных технологий, а

именно протеомика, метаболомика, липидомика, петролеомика и др. Сочетание масс-спектрометрии с разделительной техникой и высокоскоростной обработкой данных позволяет производить качественный и количественный анализ сложных смесей с использованием стандартных методов калибровки и внутреннего стандарта, мониторинга выбранных ионов и мониторинга выбранных реакций.

В докладе приводятся некоторые результаты исследований структур природных биологически активных соединений, включая высокоокисленные стероиды, тритерпеновые гликозиды, биполярные липиды, новые типы алкалоидов и новые антибиотики.

Приведены примеры применения нового направления исследований – метаболомики морских организмов, позволяющего решать на новом уровне целый спектр задач биоорганической химии и биотехнологии, среди них контроль экспрессии целевых метаболитов, оценку реакции морских макро- и микроорганизмов на изменение условий внешней среды и питания, а также повреждения на уровне метаболомов, поиск новых биологически активных природных соединений, оценка потенциального количества метаболитов в исследуемых объектах, в том числе новых.

Кроме того, приводятся новые данные о необычных мультибелковых комплексах человека и морских организмов (проявляющих противоопухолевые свойства по предварительным данным) и новых методах анализа строения и функций антител с ферментативными активностями (абзимов).

Будут обсуждены перспективы развития масс-спектрометрии, связанные с новым методами и системами фрагментации ионов, а также новыми подходами к разделению ионов (масс-спектрометрия ионной подвижности) и методами высокопроизводительного скрининга.

УДК 24.4(Я431)

ОСНОВНЫЕ ВЕКТОРЫ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

Т. А. Марютина, Ю. Н. Романова, Е. Ю. Савонина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
г. Москва, Россия
E-mail: tatiana@maryutina.ru

Развитие аналитической химии, как и любой другой научной области, определяется одновременно двумя взаимосвязанными факторами: необ-

ходимостью решения фундаментальных научных задач и потребностями общества, промышленности и государства. Вследствие этого приоритеты развития аналитической химии в России и за рубежом могут существенно различаться, отражая как особенности национальной научно-технологической политики, так и уровень развития приборной базы, цифровой инфраструктуры и производственного сектора.

В докладе представлен комплексный сравнительный анализ ключевых направлений развития аналитической химии в России и мире за последние пять лет (2021–2026) – период, ставший переломным для дисциплины как в методологическом, так и в инфраструктурном отношении. Исследование основано на ретроспективном анализе публикационной активности, выполненном по материалам международных и российских наукометрических баз данных Scopus, Web of Science и РИНЦ. В рамках работы рассмотрены динамика изменения тематических кластеров, распределение публикаций по направлениям исследований, а также трансформация приоритетов аналитической химии под влиянием глобальных технологических и геополитических процессов.

Показано, что российский вектор развития аналитической химии в рассматриваемый период приобрел ярко выраженную специфику, связанную с необходимостью достижения технологического суверенитета и снижения зависимости от зарубежного приборного и программного обеспечения. Значительное внимание уделено процессам ускоренного импортозамещения в области аналитического приборостроения, прежде всего в сегментах хроматографии, масс-спектрометрии высокого разрешения и специализированного лабораторного программного обеспечения. Рассматриваются основные тенденции формирования отечественных аналитических платформ, развитие российских решений для обработки спектральных данных и управления лабораторными комплексами, а также создание адаптированных аналитических систем для работы в условиях ограниченного доступа к зарубежным расходным материалам и сервисной поддержке.

Отдельный блок доклада посвящен прикладным направлениям, имеющим стратегическое значение для России. Среди них выделены аналитические технологии экологического мониторинга Арктической зоны, методы оперативного контроля состояния природных и техногенных объектов, а также разработка экспресс-методов анализа для агропромышленного комплекса и пищевой безопасности. Анализируется рост интереса к мобильным и полевым аналитическим системам, способным функционировать в условиях удаленных территорий и сложных климатических условий. Кроме того, рассматриваются тенденции развития отечественных методов пробоподготовки, направленных на снижение зависимости от импортных сорбентов, растворителей и расходных материалов.

Мировой контекст развития аналитической химии последних лет характеризуется переходом к концепции «Аналитика 4.0», предполагающей глубокую цифровизацию аналитических процессов и интеграцию интеллектуальных алгоритмов в структуру аналитического эксперимента. Основное внимание уделено применению методов машинного обучения и генеративного искусственного интеллекта для обработки больших массивов аналитических данных, автоматической интерпретации сложных спектров и оптимизации параметров анализа. Рассматривается формирование направления «Chemometrics 2.0», в рамках которого искусственный интеллект используется не только как инструмент статистической обработки, но и как элемент прогнозирования химических свойств, автоматического распознавания паттернов и построения цифровых моделей аналитических систем.

Особое внимание в докладе уделено развитию концепции «зеленой аналитической химии» (Green Analytical Chemistry, GAC), ставшей одним из глобальных приоритетов мировой науки. Анализируются современные подходы к снижению экологической нагрузки аналитических лабораторий, включая минимизацию объемов токсичных растворителей, внедрение сверхкритической флюидной хроматографии, развитие микро- и наноэкстракционных методов, а также автоматизацию пробоподготовки с целью сокращения энергопотребления и количества химических отходов. Отмечается, что экологическая устойчивость аналитических технологий постепенно становится одним из ключевых критериев оценки эффективности аналитических методик наряду с чувствительностью и селективностью.

Дополнительно рассматриваются наиболее активно развивающиеся направления современной аналитической химии, связанные с технологиями «лаборатория на чипе» (Lab-on-a-Chip, LOC), микрофлюидными системами и высокочувствительными биосенсорами для задач персонализированной медицины, биомониторинга и экспресс-диагностики. Показано, что за последние годы данные технологии совершили качественный скачок в области миниатюризации, портативности и точности измерений, что обеспечивает их быстрое внедрение в клиническую практику, экологический контроль и системы непрерывного мониторинга.

В заключение делается вывод о том, что современное развитие аналитической химии характеризуется одновременным усилением процессов цифровизации, автоматизации и экологизации аналитических технологий. При этом российская аналитическая химия в последние годы развивается по модели адаптивного технологического развития, ориентированного на обеспечение научной и промышленной независимости, тогда как мировые тенденции в большей степени сосредоточены на создании интеллектуальных автономных аналитических платформ нового поколения.

УДК 24.4(Я431)

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА В НЕФТЕХИМИИ

А. Г. Ревенко

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: xray@crust.irk.ru

В докладе представлен обзор публикаций о состоянии проблемы применения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для исследования химического состава сырой нефти и нефтепродуктов. Важнейшие в настоящее время продукты нефтехимической промышленности: бензин, дизельное топливо, биодизель, мазут, этанол, смазочные масла. Сырой называют нефть, получаемую непосредственно из скважин. Она редко используется в чистом виде. При выходе из пласта нефть содержит частицы горных пород, воду и растворённые в ней соли и газы. Химический состав сырой нефти определяет вариант её переработки, а также влияет на качество получаемых из неё нефтепродуктов. РФА вносит существенный вклад в изучение проблем, связанных с контролем и исследованиями разнообразных нефтепродуктов [1–4].

Наиболее широко при контроле химического состава нефтепродуктов используются варианты РФА с дисперсией по длинам волн (WDXRF) и с дисперсией по энергии (EDXRF), реже вариант РФА с полным внешним отражением (TXRF). Обсуждены наиболее важные достижения, связанные с особенностями выполнения РФА рассматриваемых материалов. Рассмотрены достижения в развитии капиллярной оптики и микро-РФА. Усилия разработчиков аппаратуры направлены на снижение пределов обнаружения ряда элементов, важных для оценки качества нефтепродуктов. Для выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации рентгеновского флуоресцентного излучения применяются фильтрация первичного излучения рентгеновской трубки, поляризация, иногда монохроматизация первичного излучения. Широкое применение нашли рентгеновские приборы, обладающие улучшенной контрастностью и селективностью для конкретного элемента, например для серы. Для элементов с малыми атомными номерами важное значение приобретает выбор материала и толщины плёнки для измерительной кюветы. Плёнка должна обладать достаточной прочностью и быть химически стойкой к исследуемому материалу. Рекомендуется уменьшать интервал между заполнением кюветы и измерением образца.

В докладе приведены примеры использования РФА для изучения некоторых практических проблем в рассматриваемой области на основе

последних публикаций. В частности, это экологические задачи (определение содержаний токсичных элементов в различных видах топлива и в загрязнённом грунте). Подробно обсуждены особенности РФА отработанного масла двигателей. К сожалению, информация об особенностях отдельных операций при выполнении анализа нефти и нефтепродуктов разбросана в большом количестве изданий. В докладе представлены данные, рассмотренных при подготовке настоящего доклада публикаций, о распределении по журналам и годам.

Список источников

1. Золотов Ю. А. Рентгенофлуоресцентное определение серы и металлов в нефти и нефтепродуктах. // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59(11). С. 1125.

2. Willis J., Feather C., Turner K. Guidelines for XRF Analysis. Setting up programmes for WDXRF and EDXRF. Shumani Mills Communications, South Africa, 2014. 519 p.

3. Современные способы определения микроэлементов в нефти и её отдельных фракциях / Т. А. Марютина, О. Н. Катасонова, Е. Ю. Савонина, Б. Я. Спиваков // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 5. С. 417–436.

4. Ревенко А. Г. Рентгенофлуоресцентный анализ нефти и нефтепродуктов // В кн.: Тез. докл. IV Съезд аналитиков России. Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН (С), 2022. 119991. С. 491.

УДК 24.4(Я431)

СПОСОБ ОПЕРАТИВНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ-ДЕСТРУКТОРОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА БИОКОРРОЗИЮ

И. А. Родин[1,2], Д. А. Санджиева[3,4], Е. С. Лобакова[2], А. Г. Дедов[3,4]

[1] МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
[2] МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
[3] Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия
[4] Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, г. Москва, Россия
E-mail: igorrodin@yandex.ru

Биокоррозия (биоповреждение), согласно определению ASTM D6469, – это потеря коммерческой ценности и/или эксплуатационных характеристик продукции (нефтепродуктов и специальных жидкостей) или

материалов в результате биологических процессов. Основная причина биоповреждений – деструктивная активность различных микроорганизмов (бактерий и грибов).

Экономический ущерб от биокоррозии оценивается в 2–3 % стоимости всего объема промышленной продукции [1]. До 50 % случаев разрушения материалов в различных средах связано с биокоррозией.

Для обеспечения эффективного противодействия биокоррозии необходим постоянный мониторинг (с последующим принятием необходимых мер) количественного и видового состава микробиоты технических жидкостей, нефтепродуктов, технологического оборудования с использованием современных методов молекулярной биологии. Нами предложен подход к обнаружению и идентификации микроорганизмов-деструкторов на основе полимеразной цепной реакции в режиме реального времени (ПЦР-РВ), на отечественной приборной платформе. Преимуществами предлагаемого метода являются:

- длительность аналитического анализа – в пределах одного часа;
- высокая чувствительность (более 90 %) и специфичность (более 98 %);
- высокая производительность: одновременный анализ большого числа образцов;
- мобильность – возможность проведения анализа в «полевой» лаборатории;
- экономия реактивов за счет миниатюризации оборудования;
- использование комплекта оборудования отечественного производства.

Использование предложенного подхода обеспечивает снижение затрат на эксплуатацию технологического оборудования, сохранение качества нефтепродуктов и технических жидкостей, а также повышает экологическую безопасность предприятия и благоприятно сказывается на условиях труда и безопасности персонала.

Список источников

1. URL: https://biodeterioration-control.com/microbiologically-influenced-corrosion/

УДК 24.4(Я431)

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. И. Сапрыкин

ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

Получение высокочистых веществ и синтез на их основе материалов, обладающих уникальными функциональными свойствами, обеспечивают прорыв в научно-техническом развитии. Для успешной разработки новых методов глубокой очистки веществ необходимо постоянное развитие и совершенствование методов химического анализа.

В настоящее время в аналитическом контроле химического состава высокочистых веществ и функциональных материалов широко применяются многоэлементные атомно-эмиссионные и масс-спектрометрические методы с использованием в качестве источника возбуждения и ионизации индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС и ИСП-МС). Поскольку для анализа твердых образцов этими методами требуется растворение и разбавление проб от ~100 (для ИСП-АЭС) до ~1000 раз (для ИСП-МС), активно разрабатываются комбинированные методики анализа, включающие стадию отделения основных компонентов и концентрирования микропримесей.

Наиболее эффективными способами концентрирования для анализа чистых веществ является отгонка основы пробы в виде летучего соединения и сорбционное концентрирование на углеродных материалах (графены с привитыми О-Н группами). Разработка и использование комбинированных химико-спектральных и химико-масс-спектрометрических методик анализа в ИНХ СО РАН позволили реализовать возможность одновременного определения от 40 до 50 примесей с пределами обнаружения от 10^{-7} до 10^{-5} % мас. (ИСП-АЭС) и от 10^{-9} до 10^{-6} % мас. (ИСП-МС) в высокочистых металлах и их оксидах. Совершенствование техники концентрирования примесей с использованием микроволновых систем разложения проб с двухкамерными автоклавами, в которых реализуется бесконтактное разложение и отгонка основных компонентов, яркий пример развития комбинированных методик анализа высокочистых веществ.

Резервом для снижения пределов обнаружения примесей при ИСП-АЭС и ИСП-МС ааанализе является использование альтернативных приемов введения концентратов микропримесей в плазму, таких как электро-

термическое испарение (ЭТИ) и лазерная абляция (ЛА), ультразвуковое распыление (УЗР). При использовании этих способов нет необходимости разбавлении концентратов для выполнения количественного анализа на стандартном аналитическом оборудовании. Использование ЭТИ в сочетании с предварительным концентрированием позволяет определять содержание до 30 примесей с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас. методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Реализация метода «тонкого слоя», при котором раствор концентрата микропримесей выпаривают на подложке из высокочистого кремния и затем выполняют ЛА-ИСП-МС анализ тонкого (~1 мкм) поверхностного слоя, содержащего сухой остаток, позволяет получать коэффициенты концентрирования до 104, при 90 % использованию материала концентратов примесей. Оценка аналитических характеристик этого метода, выполненная на примере анализа высокочистой воды и кислот, показала возможность определения до 50 примесей на уровне $n \cdot 10^{-11}$ – $n \cdot 10^{-7}$ % мас.

Исследования выполняются в рамках гранта Российского научного фонда № 25-23-00245, http://rscb.ru/project/25-23-00245

УДК 24.4(Я431)

ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ РАЗДЕЛЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. Н. Сидельников

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: vlad@catalysis.ru

С того времени, как газовая хроматография (ГХ) приобрела свои современные черты, интерес к проблеме ускорения процесса разделения остается постоянным и стабильным. Наибольшую потребность в экспрессном ГХ разделении проявляет промышленная (технологическая) газовая хроматография – метод, используемый для разделения и анализа химических соединений в промышленных процессах. Впервые разработанный в середине XX века, он направлен на получение аналитических результатов столь быстрых, чтобы с помощью этих данных можно было бы автоматизировать технологические процессы в химическом и нефтехимическом производствах. Сегодня существуют устоявшиеся приемы решения данной проблемы с использованием различных типов хроматографических колонок. В основе достижения быстрых разделений лежат одни и те же подходы, основанные на уменьшении влияния диффузионных явлений в

колонке. Для уменьшения времени хроматографического разделения существует не так уж и много возможностей. Прежде всего это увеличение скорости потока газа-носителя или его программирование для уменьшения времен и элюирования анализируемых компонентов. Затем следуют подходы, основанные на скоростном программировании температуры для достижения требуемого времени выхода. И, наконец, использование коротких капиллярных колонок с уменьшенным внутренним диаметром. Каждый из этих подходов может быть реализован с помощью приемов, требующих применения различных технологий анализа. Относительно новым подходом к увеличению скорости разделения является метод двумерной хроматографии, основанный на том, что использование короткой первой колонки, приводящее к экспрессному, но неполному разделению, компенсируется наличием второй колонки, которая улучшает качество разрешения разделяемых компонентов. Помимо колонки важную роль в успешной реализации процесса скоростного разделения играют такие его компоненты как инжекторы, детекторы и электронные компоненты, связанные с регистрацией сигнала. Показаны возможности и ограничения некоторых из перечисленных подходов к ускорению процесса разделения. Приведены примеры экспрессных разделений, относящиеся к различным областям использования ГХ.

УДК 24.4(Я431)

55 ЛЕТ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ИНСТИТУТЕ ХИМИИ ДВО РАН

С. В. Суховерхов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: svs28@ich.dvo.ru

С первых дней образования Института химии первый директор – член-корреспондент АН СССР Юрий Владимирович Гагаринский (1915–1976), уделял большое внимание становлению и развитию физических методов анализа, необходимых для решения задач, поставленных перед Институтом в области направленного синтеза веществ и создания на их основе материалов с заданными функциональными свойствами, в том числе перспективных для морских технологий и техники, и в области развития теоретических основ комплексного использования техногенного и природного сырья Дальнего Востока, включая ресурсы моря.

Институт химии был первым на Дальнем Востоке, внедрившим атомно-абсорбционный метод анализа. Этот метод освоили и развивали Валерий Тимофеевич Советников, Лидия Тихоновна Ковековдова (д-р биол. наук, в настоящее время профессор ДВФУ), Людмила Николаевна Куриленко (канд. хим. наук, заведующая сектором атомно-абсорбционного анализа в 1980–2010 гг.). В настоящее время парк атомно-абсорбционных спектрометров насчитывает четыре прибора и ежегодно выполняется до 10 тысяч элементоопределений.

Большую роль в исследованиях Института химии, а также других институтов и организаций Дальнего Востока сыграла лаборатория ядерно-физических методов анализа (ЯФМА), созданная 1975 г. канд. физ.-мат. наук Вадимом Васильевичем Иваненко (1936–2011) с группой сотрудников из Института ядерных реакторов (г. Димитровград). В 80-е гг. лаборатория обладала уникальным комплексом аппаратуры и приборов, причем основная их часть была разработана и создана непосредственно в Институте химии: комплекс многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа на основе радионуклидных источников возбуждения и полупроводниковых Si(Li)-детекторов; комплекс многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа на основе радионуклидных источников возбуждения и полупроводниковых Si(Li)-детекторов; установка нейтронно-активационного анализа (НАА) на тепловых нейтронах с использованием источника нейтронов Cf-252 и полупроводникового Ge(Li)-детектора; установки для элементного нейтронно-активационного анализа по короткоживущим радионуклидам на базе Pu-Be-источника нейтронов и на основе нейтронного генератора НГИ-5; установка нейтронно-радиационного элементного анализа с расположением полупроводникового детектора рядом с местом облучения образца.

Метод рентгеновской флуоресценции, использующий возбуждение атомов пробы гамма-излучением радионуклидных источников, позволял определять элементы от кальция до урана (с различными пределами определения) в веществах различного происхождения. Он был широко востребован научными и геологоразведочными учреждениями Приморья, Чукотки, Хабаровского края. Нейтронно-активационная установка на тепловых нейтронах (НАА) получила бронзовую медаль ВДНХ. Яркий пример практической необходимости метода НАА – это возможность определения золота в рудных пробах в присутствии мешающих элементов с пределом обнаружения – 0,1 г на тонну.

Большой вклад метод НАА внес в морскую геологию. Специалисты Института химии участвовали в шести морских экспедициях, во время которых были выполнены тысячи элементоопределений в базальтах и донных отложениях. Определяли не только марганец, железо, алюминий, кремний, а еще ванадий, свинец, стронций, молибден, титан, кобальт, мышьяк, сурьма,

вольфрам и элементы группы редких земель. Эти результаты легли в основу подсчетов запасов железа, марганца и кобальта в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана. Установка НАА с источником калифорний-252 всё ещё и сегодня работает институте и выполняет задачи, связанные с определением тонкого золота и других ценных металлов в природных и техногенных золотосодержащих объектах Дальневосточного региона.

В середине 2000-х гг. развитие аналитической химии в ИХ ДВО РАН получило новый импульс – в 2008 г. на базе лаборатории ядерно-физических методов анализа, сектора атомно-абсорбционного и спектрального анализа и части лаборатории сорбционных процессов была создана лаборатория молекулярного и элементного анализа, которую возглавил к.х.н. Святослав Валерьевич Суховерхов. Основным научным направлением лаборатории стала разработка новых методик анализа для определения состава и строения неорганических и органических веществ, комплексов и полимеров, проведение исследований, направленных на обеспечение технологической безопасности при добыче, первичной подготовке и транспортировке нефти и газа. В лаборатории используют все основные физико-химические методы анализа – это газовую и жидкостную хроматографию, хроматомасс-спектрометрию низкого и высокого разрешения, двумерную газовую хроматомасс-спектрометрию (ГХ/ГХ/МС), методы атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного анализа, УФ- и ИК-спектроскопию.

С 2008 г. в лаборатории первыми в России начали возрождать и развивать метод пиролитической газовой хроматомасс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС). Метод Пи-ГХ/МС был успешно использован для исследования структуры низкомолекулярных политерафторэтиленов (ПТФЭ) марки «ФОРУМ», производимых в ИХ ДВО РАН.

В 2012–2014 гг. в одними из первых в мире использовали методы Пи-ГХ/МС и ГХ/ГХ/МС для исследования органического вещества донных отложений и кернов. В настоящее время благодаря этим работам метод Пи-ГХ/МС является стандарнтным при исследовании органического вещества донных отложений и кернов.

Развивают в лаборатории и классические гравиметрические методы анализа. Были разработаны и запатентованы гравиметрические методики определения всех основных компонентов нефти: асфальтенов, парафинов, смол и масел. По простоте исполнения и точности получаемых результатов разработанные методики превосходят ГОСТы и ASTM по определению этих компонентов.

В 2019–2020 гг. при исследовании нефтяных отложений с нефтедобывающих платформ проекта «Сахалин-2» в лаборатории первыми в России обнаружили высокомолекулярные нафтеновые кислоты (ВНК, ARN-кислоты) – четырехосновные карбоновые кислоты, описанные в литературе

только в 2005 г. Были разработаны и запатентованы гравиметрические методики определения содержания ВНК в нефти и нефтяных отложениях. Дальнейшие исследования показали, что ВНК – это уникальные соединения: при взаимодействии с ионами металлов они образуют координационные (ионные) полимеры, а при нагревании выше 150 °С вступают в реакции поликонденсации. Координационные полимеры ВНК с ионами кальция и других металлов являются одной из основных причин образования эмульсий и отложений в оборудовании для первичной подготовки нефти на проекте «Сахалин-2», что являются серьезной технологической проблемой снижающей добычу нефти. ВНК были обнаружены в нефтяных эмульсиях с других месторождений – крупнейшего в России Самотлорского нефтяного месторождения и на нефтяных месторождениях в Удмуртии.

Сотрудниками лаборатории опубликованы десятки статей и 2 монографии, получены 19 патентов РФ на способы определения состава нефти, нефтяных отложений, отложений солей, попутно добываемых вод и технологических растворов гликолей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002. В работе использовали оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

УДК 24.4(Я431)

«ЗЕЛЁНАЯ» АВТОМАТИЗАЦИЯ И МИНИАТЮРИЗАЦИЯ: СИНЕРГИЯ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ, БУМАЖНОЙ МИКРОФЛЮИДИКИ И ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А. Ю. Шишов, А. В. Булатов, N. Lawrence

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
Email: a.y.shishov@spbu.ru

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) в последние годы трансформировались из альтернативных «зелёных» растворителей в универсальные функциональные среды, способные одновременно обеспечивать экстракцию, стабилизацию и направленную химическую трансформацию аналитов. Одновременно с этим развитие проточных методов анализа и бумажных микрофлюидных устройств сформировало технологическую основу для реализации принципов миниатюризации и автоматизации в аналитической химии.

В настоящей работе рассматривается концепция интеграции этих двух направлений современной аналитической химии как единой платформы «зелёного» анализа, в которой ГЭР выступают не только как экстрагенты, но и как активные компоненты аналитической системы, обеспечивающие управление селективностью и формирование аналитического сигнала. Проточные методы обеспечивают воспроизводимое дозирование, контроль кинетики процессов и снижение расхода реагентов, тогда как бумажная микрофлюидика позволяет реализовать ультранизкие объёмы, распределённые реакционные зоны и дешёвые одноразовые аналитические устройства.

Особое внимание в докладе будет уделено анализу пищевых продуктов как сложных многокомпонентных матриц. Будут продемонстрированы подходы к определению органических и неорганических соединений, в которых стадии пробоподготовки, экстракции, дериватизации и детектирования интегрированы в единую автоматизированную схему. Будет показано, что использование ГЭР в проточных и бумажных системах позволяет существенно повысить эффективность массообмена, снизить матричные эффекты и улучшить стабильность аналитических сигналов.

Будет проведён критический анализ существующих ограничений, включая вязкость ГЭР, ограничения массопереноса в микрообъёмах, а также проблемы совместимости с некоторыми методами детектирования. Будут обсуждаться перспективные направления развития, включая создание реакционных ГЭР, интеграцию с оптическими и электрохимическими сенсорами, а также разработку полностью автономных аналитических устройств. Подчёркивается, что синергия автоматизации, миниатюризации и функциональных растворителей представляет собой ключевой вектор развития устойчивых аналитических технологий.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект № 24-13-00118). Научные исследования выполнены с использованием оборудования Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (Ресурсный центр методы анализа состава вещества).

СЕКЦИЯ 1

АТОМНО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ВЛАДИВОСТОКСКИЙ ФУНИКУЛЁР

Фото: Snowscat - Unsplash License

УДК 543.365+543.635+519.242

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБРАЩЕННЫХ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК

Л. С. Баженова, В. И. Вершинин

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск, Россия
E-mail: bazhenova5@bk.ru

Суммарное содержание (C_Σ) токсичных фенольных соединений в природных и сточных водах обычно находят спектрофотометрическим методом. Соответствующие методики включают ввод группового реагента, измерение обобщенного сигнала (A_Σ) при выбранной длине волны и оценку C_Σ в пересчете на C_6H_5OH. Применение 4-аминоантипирина в качестве группового реагента приводит к сильно заниженным оценкам C_Σ, тогда как применение диазотированной сульфаниловой кислоты (ДСК) позволяет находить C_Σ с погрешностями, не превышающими 30-40 % отн. [1]. Дальнейшее снижение погрешностей группового анализа возможно при переходе к многоволновым измерениям и обращенным многомерным градуировкам (ОМГ), но для определения фенольных токсикантов эти приемы ранее не использовались. Для проверки этой возможности готовили водные растворы с известными значениями C_Σ (10^{-5}–10^{-4} М), каждый из которых содержал 3-5 индивидуальных фенолов. Всего для построения обучающей выборки было использовано 8 разных фенолов. После проведения реакции с избытком ДСК измеряли значения A_Σ каждой смеси при m длинах волн в области 350-410 нм. Обращенные многомерные градуировки заранее строили по значениям A_Σ n модельных смесей, образующих обучающую выборку. Соответствующая методика группового анализа метрологически корректна и дает хорошо воспроизводимые результаты (S_r<5%). Систематические погрешности определения суммы фенолов (δC) в единичных смесях из тест-выборки не превышают 13 % отн. [2].

Проверка применимости новой методики для определения суммарного содержания фенолов в сточных водах предприятий разного профиля позволила выявить ряд методических проблем, потребовавших дополнительных исследований.

1. Наличие в пробе фенолов, не учтенных при формировании обучающей выборки, приводило к резкому росту δC. Так как сточные воды разных предприятий существенно различаются по набору присутствующих в них фенолов, для анализа вод разного типа должны использоваться

разные ОМГ. В состав обучающих выборок следует включать как можно более широкие наборы фенолов.

2. Оказалось, что некоторые вещества, сопутствующие фенолам в природных и сточных водах, сильно искажают результаты УФ-спектрометрического определения суммы фенолов в виде азокрасителей. Присутствие аминов и гуматов приводило к систематически завышенным результатам определения фенолов в виде азокрасителей, а присутствие восстановителей и солей некоторых металлов – к заниженным результатам. Эти погрешности наблюдались и при оценке C_Σ в пересчете на простейший фенол, и при использовании ОМГ [3]. Очевидно, разработка методик определения фенолов в природных и сточных водах требует дополнительных исследований, нацеленных на устранение мешающих веществ или учет их влияния.

3. Точность результатов группового анализа оказалась достоверно зависящей от числа аналитических длин волн (АДВ), используемых для построения ОМГ, и некоторых других факторов. Очевидно, необходимо выбрать и в дальнейшем применять оптимальную ОМГ. Поиск такой ОМГ мы рассматриваем как многофакторный компьютерный эксперимент, в котором параметром оптимизации является обобщенная погрешность анализа (RMSEP), а факторами оптимизации – число используемых АДВ (m), ширина спектрального интервала ($\Delta\lambda$), содержащего эти АДВ, и объем обучающей выборки (n). Оптимизацию математической модели проводили, последовательно варьируя разные факторы (метод Гаусса-Зейделя), либо меняя значения всех факторов одновременно с помощью специально разработанного нами программного обеспечения. Второй способ привел к более эффективной модели и более точным результатам анализа [4]. Автоматизированная процедура перебора всех возможных точек факторного пространства, расчет соответствующих ОМГ и их поочередное применение для анализа смесей из тест-выборки позволили снизить обобщенную погрешность анализа до 3,5 % от среднего содержания фенолов в анализируемых смесях (таблица 1), если для построения ОМГ использовать интервал 300-600 нм при достаточно большом числе АДВ (m = 19) и достаточно большом объеме обучающей выборки (n = 16).

Таблица 1

Промежуточные результаты оптимизации при одновременном варьировании трех факторов

m	*n*	*Δλ*	*RMSEP, %*
8	17	50	12,1
21	11	90	11,0

Окончание табл. 1

m	*n*	*Δλ*	*RMSEP, %*
33	19	170	9,3
39	21	220	8,6
19	16	300	3,5

Список источников

1. Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 6. С. 446–454.

2. Вершинин В. И., Баженова Л. С. Применение обращенных многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов // Завод. лаб. Диагност. матер. 2023. Т. 89, № 9. С. 5–12.

3. Вальчук Н. С., Баженова Л. С., Вершинин В. И. Влияние посторонних веществ на определение суммарного содержания фенолов методами одно- и многоволновой УФ-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2025. Т. 29, № 1. С. 45–53.

4. Баженова Л. С., Вершинин В. И. Оптимизация обращенных многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов. // Аналитика и контроль. 2026. Т. 30, № 3.

УДК 543.42+543.51+543.55

АНАЛИЗ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА МЕТОДОМ АЭС-ИСП: ОТ РУДЫ ДО ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. Л. Бухбиндер

ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Новосибирск, Россия
E-mail: icp@imc-systems.ru

Принято считать, что пробирный анализ является основным способом анализа драгоценных металлов (ДМ). Принципы пробирного анализа и концентрирования ДМ разработаны, в основном, до появления метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Они представлены в справочнике [1], который является библией для специалистов пробирного анализа. Исследования, выполненные с использованием АЭС-ИСП на спектрометрах iCAP 7400 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) и EXPEC 6500D (Focused Photonics Inc., КНР) опровергают большинство этих принципов, которые к настоящему времени устарели.

Все эксперименты, связанные с растворением материалов, проводили в закрытых пробирках или автоклавах, помещаемых в системы с нижним резистивным нагревом ADS производства ООО «Спектромарт», г. Новосибирск.

Пробирное концентрирование ДМ в сочетании с АЭС-ИСП позволяет значительно уменьшить количество глета при выполнении анализа. Считается, что 28 г свинца могут извлечь все золото, серебро, палладий, платину из навески пробы массой 50 г. На самом деле, чтобы извлечь все ДМ из такой навески, достаточно иметь 5-10 г свинца. При уменьшении навески глета – оксида свинца – с 50 до 5–10 г эффективность перехода свинца в веркблей увеличивается с 70 до 95 %.

Очень часто используется проведение пробирного концентрирования на серебряный королек, когда при определении низких содержаний Au в шихту добавляют 5 мг серебра. Такой подход создает массу трудностей, связанных, в том числе, со значительными загрязнениями приборов и лабораторной посуды серебром. В действительности, добавляемое в шихту серебро используется не столько для концентрирования ДМ, сколько для того, чтобы пробирер не потерял королек, особенно при проведении холостого опыта. Если в пробе содержится более 2 г/т серебра, 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 0,2–0,5 г оксида висмута. Висмут остается последним из неблагородных металлов в корольке перед его полным купелированием.

Метод АЭС-ИСП с использованием градуировки по отношениям концентраций обеспечивает более точный анализ, по сравнению с пробирным анализом ДМ и сплавов на основе ДМ. По сравнению с обычной, общепринятой градуировкой по концентрациям градуировка по отношениям концентраций улучшает точность анализа в 3–50 раз за счет следующих факторов:

– исключения из общей погрешности анализа погрешности калибровки мерной посуды и погрешности взвешивания навесок анализируемых материалов;

– использования больших значений интенсивности элемента основы, используемых в качестве внутреннего стандарта;

– более высокой точности измерения отношения интенсивностей по сравнению с измерением абсолютных значений интенсивности;

– формированию многомерного ограниченного пространства метрологических характеристик, в котором действуют математические принципы, отличные от принципов одномерного пространства.

Для анализа чистых золота и серебра были выбраны параметры «мягкой» (холодной) плазмы: мощность, подводимая к плазме – 800 Вт, скорость охлаждающего потока – 12–14 л/мин, вспомогательного – 0,5 л/мин, распылительного – 0,65 л/мин; скорость подачи раствора – 2 $см^3$/мин. Такие условия обеспечивают пределы обнаружения лучше в 5–20 раз по сравнению с надежной (robust) плазмой при повышенной мощности – 1500 Вт, и низким расходом распылительного потока – 0,4–0,5 л/мин.

Разработаны методики определения в ДМ чистотой более 99,9 %: в золоте – 28 примесей; в серебре – 25 примесей.

Для успешной работы со сплавами ДМ, содержащих Ag, необходимо знать растворимость серебра в соляной кислоте, без использования которой невозможно растворить Au. В литературе, до настоящего времени, сведения о растворимости Ag в растворах HCl отсутствовали. В результате данной работы установлена растворимость AgCl в концентрированной HCl, которая в пересчете на Ag составляет 2 $мг/см^3$ – при температуре 20°C. Полученные сведения были использованы при анализе золотосеребряных сплавов, в том числе, во время участия в МСИ, организованном ООО «Минстандарт».

При анализе сплава Au-Ag-Cu были получены следующие результаты определения Au 25,00$\pm$0,10 %, Ag 15,05$\pm$0,08 % при аттестованном значениях Au 25,00$\pm$0,02 %, Ag 15,05$\pm$0,08 %. Результаты МСИ доказывают серьезные преимущества метода АЭС-ИСП по сравнению с пробирным анализом, особенно, при определении серебра.

Высокая точность определения золота и серебра методом АЭС-ИСП позволила более ярко выявить основные проблемы пробирного анализа ДМ:

– при проведении купелирования наблюдается угар серебра;

– при анализе золотосеребряных сплавов королек получается не чистый золотосеребряный как принято считать, а королек, который содержит Au, Ag, Pd, Pt, Pb и Bi.

Список источников

1. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: справочник / под ред. И. Ф. Барышникова, Н. Н. Поповой [и др.]. 2-е изд. Москва: Металлургия, 1978. 432 с.

УДК 543.42+543.51+543.55

СОЧЕТАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Е. Н. Воднева, И. В. Николаева, С. Ф. Нечепуренко, С. В. Палесский

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, г. Новосибирск, Россия
E-mail: vodnevaen@igm.nsc.ru

Методы атомно-эмиссионной (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) являются наиболее информативными для элементного анализа горных пород. Каждый метод имеет свои преимущества и ограничения: АЭС-ИСП оптимален для определения породообразующих элементов и ряда примесных элементов, количество которых ограничивается чувствительностью метода, тогда как МС-ИСП обеспечивает возможность определения примесных элементов с низким уровнем содержания, включая редкоземельные, Nb, Ta, Hf, Th, U за счет более высокой чувствительности метода и отсутствия существенных спектральных помех, но характеризуется большим количеством спектральных наложений в области масс до 80 а.е.м. (например, $^{29}Si^{16}O+$, $^{28}Si^{16}OH+$, 90Zr++ на Sc, $^{39}K\ ^{12}C+$, $^{34}S^{16}OH+$,$^{11}B\ ^{40}Ar+$, $^{35}Cl\ ^{16}O+$, $^{14}N+^{37}Cl$ на ^{51}V, $^{36}Ar^{16}O+$, $^{38}Ar^{14}N+$, $^{40}Ar^{12}C+$, $^{35}Cl^{16}OH+$ на ^{52}Cr, $^{36}Ar^{16}O^{1}H+$, $^{38}Ar^{15}N+$, $^{40}Ar^{13}C+$, $^{37}Cl^{16}O+$ на ^{53}Cr, $^{23}Na\ ^{36}Ar+$ на ^{59}Co, $^{44}Ca^{16}O+$ на $^{60}Ni+$, $^{23}Na\ ^{40}Ar+$, $^{47}Ti^{16}O+$ на $^{63}Cu+$ и $^{50}Ti^{16}O+$ на $^{66}Zn+$).

Цель работы – оценка эффективности сочетания АЭС-ИСП и МС-ИСП с использованием квадрупольного масс-спектрометра со столкновительной ячейкой и единой пробоподготовкой для расширения набора определяемых элементов и ускорения рутинного анализа.

Объекты анализа – стандартные образцы горных пород разного типа (BCR-2, BHVO-2, СГ-1А, СГД-2А, БИЛ-1, СЛг-1, СЧС-1). Для переведения в раствор определяемых элементов применяли наиболее универсальную методику – сплавление с метаборатом лития (3:1, 950-1050 °С, 15 мин), которая обеспечивает быстроту и полноту вскрытия большинства геологических образцов из одной навески.

Коэффициенты разбавления: ~3000 для АЭС-ИСП и >50000 для МС-ИСП. Измерения выполнены на спектрометре iCAP PRO XP Duo (АЭС-ИСП) и масс-спектрометре SUPEC 7000 (МС-ИСП). Расчет концентраций выполняли по внешним градуировкам с внутренними стандартами Cd

(10 мг/л) – для АЭС-ИСП, In (10 мкг/л) – для МС-ИСП для учета матричных эффектов и возможного дрейфа сигнала при измерениях. Для определения аналитов с наиболее существенными наложениями методом МС-ИСП оценена эффективность применения столкновительной ячейки с KED и выбран режим для одновременного устранения или снижения спектральных помех при измерении. Установлено, что применение столкновительного режима с KED (поток гелия – 2,15 мл/мин) позволило в несколько раз снизить пределы определения микроэлементов, особенно Sc, по сравнению со стандартным режимом измерений на SUPEC 7000.

Учитывая разнообразие геологических образцов и невозможность одновременного устранения всех возможных наложений при МС-ИСП определении Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn на квадрупольном масс-спектрометре было предложено проводить этот анализ методом АЭС-ИСП, наряду с определением породообразующих элементов, а аналиты в области масс от Nb до U – только методом МС-ИСП. Группа элементов Ba, Be, Ce, La, Sr, Y, Yb, Zr с незначительными спектральными помехами и уровнем содержания, достаточным для определения обоими методами, использована для межметодной проверки правильности АЭС- и МС-ИСП измерений.

Погрешность определения породообразующих элементов составляет 2–3 %, примесных элементов – не более 5–10 %, если концентрации элементов превышают достигнутые пределы обнаружения минимум на порядок.

Согласованность результатов АЭС-ИСП и МС-ИСП для Ba, Be, Ce, La, Sr, Y, Yb, Zr, полученных для стандартных образцов разного состава подтверждает возможность определения этих элементов с помощью используемых инструментальных методов после единой методики пробоподготовки. Применение разных коэффициентов разбавления и внешних градуировок в сочетании с внутренними стандартами (Cd, 10 мг/л для АЭС-ИСП и In, 10 мкг/л для МС-ИСП) для расчета концентраций обеспечивают учет матричного влияния и дрейфа сигнала при измерениях. Использование преимуществ каждого метода для разных групп элементов и уровней концентраций позволяет наиболее эффективно и надежно получать корректные результаты соответствующим методом или их комбинацией.

Правильность результатов, полученных на основе разработанного подхода, подтверждена сравнением с аттестованными значениями концентраций аналитов в стандартных образцах.

Таким образом, предложенный подход сочетания двух методов сокращает время анализа благодаря единой пробоподготовке, расширяет набор определяемых элементов до 47 и обеспечивает надежный контроль правильности за счет межметодного сравнения. Методика апробирована на семи

стандартных образцах и может быть использована для массового анализа геологических образцов благодаря экспрессности и универсальности.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400171-5).

УДК 543.42+543.51+543.55

АТОМНО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Hg(I, II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬДЕГИДТИОМОЧЕВИННЫМ СОРБЕНТОМ

С. Л. Дидух-Шадрина, Д. И. Белякович, С. И. Метелица, В. Н. Лосев

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Институт цветных металлов, г. Красноярск, Россия
E-mail: semdid@mail.ru

Ртуть(I, II) относятся к высокотоксичным микроэлементам, представляющим серьезную угрозу для экосистем и здоровья человека при ее присутствии в природных водах. Она накапливается в виде метилртути в пищевых цепях, вызывая неврологические расстройства и генетические изменения [1]. Контроль содержания ртути позволяет своевременно выявлять потенциальные риски загрязнения природных (реки, озера, подземные источники, минерализованные воды) и питьевых вод. Прямому определению ртути методами атомно-спектрометрического определения (атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – АЭС-ИСП и МС-ИСП) характерны трудности, связанные с ее физико-химическими свойствами – высокий первый потенциал ионизации (10,44 эВ) [2], приводящий к низкой эффективности ионизации в плазме (~4 %) и сниженной чувствительности при МС-ИСП определении, АЭС-ИСП также не обеспечивает достаточной чувствительности для определения следов ртути в природных водах.

Целью данной работы являлась исследование сорбционных свойств полимерного сорбента – сополимера поливинилового спирта, формальдегида и тиомочевины (ПВФ-ТМ) в отношении Hg(I, II) и разработка комбинированной методики сорбционно-атомно-спектрометрического определения (АЭС-ИСП, МС-ИСП) ртути в природных водах.

Сорбент ПВФ-ТМ в статическом режиме количественно (степень извлечения > 95 %) извлекает Hg(I, II) в широкой области pH 2–6. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин при извлечении Hg(I, II) из 10-100 мл раствора. Сорбционная емкость сорбента ПВФ-ТМ, рассчитанная по модели сорбции Ленгмюра с использованием начальных участков экспериментальных изотерм сорбции, составляет 95 мкмоль/г для Hg(II) и 31 мкмоль/г для Hg(I). Для всех систем значения коэффициента разделения по изотерме Ленгмюра R_L находятся в диапазоне 0–1, что указывает на высокую адсорбционная способность ПВФ-ТМ по отношению к извлекаемым ионам Hg. Коэффициенты распределения при оптимальных условиях сорбции составляет: $3{,}5 \cdot 10^4$ $см^3/г$ для Hg(II), $1{,}7 \cdot 10^4$ $см^3/г$ для Hg(I).

Сорбент со сконцентрированными на поверхности Hg(I,II). Растворяется в 5 мл 2-4 М HCl и HNO_3 при температуре 90 °С. Продукты растворения сорбента не влияют на величину фонового сигнала при определении Hg методом АЭС-ИСП и создавать интерференционные помехи при МС-ИСП-определении. При концентрировании из 100 мл раствора и использовании 5 мл раствора кислоты для растворения сорбента коэффициент концентрирования равен 20.

На извлечение Hg(I, II) сорбентом ПВФ-ТМ не влияют ионы металлов в следующих кратных избытках: 10^4 – Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), 500 – Al(III), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II).

Предложена комбинированная методика концентрирования Hg(I, II) сорбентом ПВФ-ТМ с последующим определением в растворах после растворения сорбента методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Предложенная методика использована при определении Hg в снеговых пробах и скважинных водах. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Список источников

1. Mercury-induced toxicity: Mechanisms, molecular pathways, and gene regulation / B. Kang, J. Wang, Sh. Guo, L. Yang // Science of The Total Environment. 2024. Vol. 943. ArtID 173577. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.173577

2. Winter M., Lessmann F., Harth V. A method for reliable quantification of mercury in occupational and environmental medical urine samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Methods. 2023. Vol. 15. P. 2030–2038. DOI: 10.1039/D2AY02051C

УДК 006.91:544.6+54-4

РАЗВИТИЕ ЭТАЛОННОЙ БАЗЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В. И. Добровольский, С. В. Прокунин, А. А. Стахеев, А. Б. Глебов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Московская область, г.п. Менделеево, Россия
E-mail: mera@vniiftri.ru

Измерения водородного показателя (pH), удельной электропроводности и растворенного кислорода в водных средах широко используют для оценки качества неорганических и органических материалов, пищевых продуктов, лекарственных средств, нефтепродуктов, для изучения и контроля и мониторинга состояния водных объектов окружающей среды. Для обеспечения качества химической продукции существует несколько сотен нормативно-методических документов, регламентирующих порядок и процедуры выполнения этих измерений.

Для обеспечения единства измерений во ФГУП «ВНИИФТРИ» разработаны и внедрены государственные первичные эталоны единиц вышеназванных величин [1-8].

pH-метрия

Измерения pH относятся к одним из самых распространенных методов контроля состава водных растворов и других жидких сред. pH является важнейшей физико-химической величиной, характеризующей кислотно-щелочные свойства растворов.

Средства измерений pH по их количеству и номенклатуре занимают одно из первых мест среди анализаторов жидкости, их парк составляет несколько миллионов приборов в Российской Федерации. Они применяются практически во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, экологии, медицине и научных исследованиях.

Современное развитие медицины и биотехнологий, возрастающие требования к экологическому контролю и природоохранным мероприятиям требуют повышения точности определения pH, что обусловливает потребность в надежных эталонах и средствах измерений.

Для воспроизведения, хранения и передачи значений pH во ФГУП «ВНИИФТРИ» применяется Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019. Эталон предназначен для воспроизведения, хранения и передачи шкалы pH в диапазоне от 0,01 до 12,45. Метрологические характеристики эталона

подтверждены результатами международных ключевых сличений под эгидой Международного Бюро Мер и Весов.

ФГУП «ВНИИФТРИ» выпускает эталонные вещества 1-го разряда и стандарт-титры и буферные растворы рабочие эталоны pH 2-го разряда. Они прошли испытания с целью утверждения типа, внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и являются средствами измерений, допущенными к применению на территории России.

Рабочие эталоны pH, разработанные в ФГУП «ВНИИФТРИ», широко используются в аналитических лабораториях, региональных и отраслевых метрологических службах. Они применяются практически во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, экологии, медицине, научных исследованиях, при сертификации различной продукции.

Разработанные в ФГУП «ВНИИФТРИ» рабочие эталоны pH по своим метрологическим характеристикам не уступают зарубежным аналогам.

Удельная электропроводность

Для метрологического обеспечения кондуктометрических измерений в жидких средах в России эксплуатируется Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей под регистрационным номером ГЭТ 132-2026, который является высшим звеном государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электропроводимости (УЭП) жидкостей.

В настоящее время завершены работы по совершенствованию Государственного первичного эталона с целью обеспечения измерений УЭП в области ультрачистых вод. После проведения совершенствования ГЭТ 132-2026 был расширен диапазон воспроизведения УЭП до нижней границы 10^{-7} См/м. Растворы с такой низкой проводимостью могут использоваться в фармакологии, экологии, атомной энергетике и других сферах жизнедеятельности человека.

В Международной системе единиц СИ единицей измерения удельной электропроводности является Сименс на метр (См/м). Выбор удельной единицы позволяет использовать в качестве средств поверки однородные водные растворы бинарного типа, то есть содержащие растворитель и растворенное вещество. Такие растворы называются мерами передачи единицы УЭП и применяются в качестве стандартных образцов (СО). Из наборов подобных СО различных концентраций растворенного вещества строится шкала, обеспечивающая поверку или калибровку кондуктометрических анализаторов жидкостей.

Однородность раствора позволяет применять при поверке часть объёма СО, так как его УЭП не зависит от объёма отобранной пробы. Наиболее практичными для проведения поверки анализаторов жидкостей были признаны СО на основе хлористого калия.

Для подтверждения своей эквивалентности Государственный первичный эталон УЭП, находящийся в ФГУП «ВНИИФТРИ», регулярно принимает участие в ключевых сличениях. Последнее сличение, в котором ГЭТ 132-2018 принимал участие, было CCQM – K170 [9], проводимое в рамках Консультативного комитета по количеству вещества: Метрология в химии и биологии (CCQM). В данном сличении использовались образцы растворов калия хлористого. Для хлористого калия ФГУП «ВНИИФТРИ» продемонстрировал один из лучших результатов, что подтверждает измерительные возможности ГЭТ 132-2026 на мировом уровне.

Растворенный кислород

Контроль содержания кислорода – чрезвычайно важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли народного хозяйства, включая черную и цветную металлургию, химическую промышленность, сельское хозяйство, рыбную и пищевую промышленность, службы охраны окружающей среды. Аналитический контроль кислорода необходим для эффективного решения разнообразных научных и практических задач. Особое значение он приобретает в оценке безопасности промышленных объектов, медицине и биологии при изучении процессов газообмена, диагностических и лечебных мероприятиях, в задачах окружающей среды. Решить эти задачи можно с помощью современной контрольно-измерительной аппаратуры.

Растворённый кислород – один из важнейших показателей качества воды. Контроль его содержания проводится как в природных незагрязненных водах, так и водах, прошедших очистку. В химической промышленности растворенный кислород – окислитель, присутствие которого необходимо учитывать, при проведении химических реакций в водных растворах. В атомной энергетике на первое место встает вопрос безопасности эксплуатации ядерных реакторов, в том числе контроль за содержанием растворенных кислорода и водорода в охлаждающих контурах водоводяных реакторов.

Для передачи, хранения и воспроизведения единицы массовой концентрации растворенного кислорода в жидких средах применяется Государственный первичный эталон единиц массовой концентрации кислорода, водорода и углекислого газа в жидких средах ГЭТ 212-2023. Для воспроизведения единицы массовой концентрации растворенного кислорода используются растворы, получаемые, основываясь на законе Генри-Дальтона, насыщением раствора азотно-кислородными поверочными газовыми смесями в замкнутом объеме в условиях постоянной температуры и заданном давлении (от атмосферного до 1200 кПа).

ГЭТ 212-2023 востребован в таких областях, как энергетика, химическая и пищевая промышленность, рыбное хозяйство, микроэлектроника, металлургия, медицина, экологический мониторинг, приборостроение.

На эталоне проводят следующие метрологические работы: поверка, калибровка рабочих эталонов, СИ растворенных газов в жидких средах; проведение испытаний с целью утверждения типа СИ растворенных газов в жидких средах; разработка и аттестация методик измерений различных параметров растворенных газов в жидких средах; изготовление и аттестация поверочных установок в качестве рабочих эталонов единицы массовой концентрации кислорода и водорода в жидких средах.

Список источников

1. Прокунин С. В., Добровольский В. И., Веньгина Д. А. Состояние и пути развития эталонной базы ВНИИФТРИ в области физико-химических измерений // В кн.: Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях. Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых. Москва. 2021. С. 166, 167.

2. Пути уменьшения суммарной стандартной неопределённости измерений pH на государственном первичном эталоне / С. В. Прокунин, Д. А. Веньгина, В. И. Добровольский, А. Н. Щипунов // Альманах современной метрологии. 2024. № 2 (38). С. 78–88.

3. Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019 / С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов, В. И. Добровольский, Д. А. Веньгина // Измерительная техника. 2022. № 9. С. 14–17.

4. Государственные первичные эталоны ВНИИФТРИ в области физико-химических измерений / В. И. Добровольский, Н. Г. Оганян, С. В. Прокунин [и др.] // В сб.: 175 лет ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений: сб. тр. конф. 2018. С. 117–127.

5. Овчинников Ю. А., Суворов В. А., Левцов В. И. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей // Измерительная техника. 2000. № 9. С. 18–21.

6. Овчинников Ю. А. Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 1•10-3 до 10 См/м ГЭТ 132-99 // В кн.: Российская Метрологическая Энциклопедия. В 2 т. / под ред. В. В. Окрепилова. Санкт-Петербург, 2015. С. 404, 405.

7. Стахеев А. А., Добровольский В. И., Столбоушкина Т. П. О Государственном первичном эталоне единиц массовой концентрации кислорода, водорода и углекислого газа в жидких средах ГЭТ 212-2023 // В кн.: Метрология физико-химических измерений: тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции. Менделеево, 2023. С. 41–43.

8. Стахеев А. А., Добровольский В. И., Столбоушкина Т. П. Государственный первичный эталон единиц массовой концентрации кислорода, водорода и

углекислого газа в жидких средах ГЭТ 212-2023 // Измерительная техника. 2023. № 8. С. 18–23.

9. CCQM-K170 – Electrolytic conductivity at 0.5 s m-1 and 20 s m-1 – final report / H. Wang, M. Wang, X. Song [et al.] // Metrologia. 2025. Т. 62, № 1A. P. 08002.

УДК 543.42+543.51+543.55

РАЗРАБОТКА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПЫЛЕВЫБРОСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

М. А. Домбровская[1], О. Д. Уланова[1,2], П. А. Лузянина[2]

[1] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия
[2] ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия
E-mail: margodomb@yandex.ru

Пылевыбросы металлургических предприятий – серьезная экологическая проблема, связанная с загрязнением окружающей среды, вредным воздействием на человека. На долю металлургии приходится около 40 % общероссийских валовых выбросов вредных веществ, из них по твердым компонентам около 26 % [1]. Металлургические предприятия являются основными источниками выбросов в атмосферу таких токсичных аэрозолей, как пыли различного происхождения и состава, включающие оксиды железа, марганца, цинка, свинца, алюминия и других элементов. С другой стороны, пылевыбросы могут быть использованы для получения ценных продуктов: черновых цинка и свинца, штейна и шлака. Для выбора эффективного способа переработки пыли необходимо контролировать ее состав.

Наиболее широко используемым методом для определения элементного состава пылевыбросов является рентгенфлуоресцентный [2]. Однако этот метод характеризуется значительным влиянием валового состава анализируемых материалов на интенсивность линий аналитов, что обусловливает сложность обеспечения адекватности градуировки при анализе существенно различающихся по составу пылевыбросов. Среди аттестованных методик анализа пылевыбросов широко представлены спектрофотометрические и атомно-абсорбционные, предполагающие растворение проб. В связи с этим настоящая работа посвящена разработке атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) методики анализа растворов пылевыбросов при определении массовой доли As,

Mn (в виде MnO), P, Pb и Zn. Анализ выполняли на спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США) при аксиальном режиме регистрации.

Предварительно на модельном растворе оптимизированы условия измерений: мощность ВЧ-генератора, расход пробы, скорость потока распыляющего газа, расход плазмообразующего и дополнительного потоков аргона. Выбраны линии аналитов, свободные от переложений с линиями «третьих» элементов.

В качестве объекта анализа использована реальная проба, содержащая матричные компоненты оксиды железа и кремния и сопутствующие – оксиды Cr, Ca и Mg. Выполнено сравнение 4 способов растворения порошков пылевыбросов: 1 – кислотное (смесь HCl и HNO_3 в соотношении 3:1); 2 – кислотное со сплавлением остатка с Na_2CO_3 при 700 ^oC; 3 – сплавление со щелочным плавнем (смесь $Na_2B_4O_7$ и Na_2CO_3 в соотношении 1:4) при 1000^oC; 4 – сплавление со щелочным плавнем в присутствии окислителя ($Na_2B_4O_7$: Na_2CO_3: KNO_3 = 100:50:1). Градуировка спектрометра проведена по специально приготовленных растворам, полученным волюмометрическим разбавлением растворов реактивов квалификации «х.ч.» или «ос.ч.» с дополнительным введением раствора железа концентрации, соответствующей его содержанию в растворе пробы. Для каждого способа растворения готовили индивидуальные «холостые» пробы и соответствующим образом корректировали общий состав градуировочных растворов. Для оценивания значимости отличий результатов измерений концентрации аналитов в разных вариантах вскрытия использовали критерий стьюдентеризованного размаха. Установлено, что полное растворение всех аналитов без потерь обеспечивают 3 и 4 способы. В дальнейшей работе был использован 3-й способ, требующий меньшего расхода дополнительных реактивов и временных затрат. По измерениям сигналов «холостой» пробы для этого варианта растворения были вычислены относительные пределы обнаружения по критерию Кайзера (СПО, мг/дм^3) и определения [3].

Правильность разработанной методики подтверждена сопоставлением с результатами, полученными по аттестованным методикам. Обработка результатов выполнена по следующему алгоритму: оценивание равноточности реализованных методик при вычислении статистики Фишера и незначимости исключаемой составляющей систематической компоненты погрешности по критерию Стьюдента (табл. 1).

Таблица 1

Значения статистик и квантилей

Аналит	As	MnO	P	Pb	Zn
$F_{экс}$	1,06	1,75	2,13	1,12	3,33
$F_{(0,95;2;3)}$			9,55		
T	2,10	0,81	0,96	0,44	2,14
$t_{(0,975;5)}$			2,57		

Метрологические характеристики методики оценены по результатам анализа растворов стандартных образцов утвержденного типа пылевыбросов металлургических агрегатов Э4 (ГСО 8128-2002) и Э5 (ГСО 8129-2002), изготовленных и испытанных ЗАО «ИСО». Алгоритмы выполнения и обработки измерений реализованы с учетом рекомендаций ГОСТ Р ИСО 5725 [4]. Значения метрологических характеристик представлены в табл. 2. Рассчитаны нормативы оперативного контроля повторяемости, воспроизводимости и точности.

Таблица 2

Характеристики разработанной методики измерений массовой доли, %

Аналит	Концентрационный диапазон, %		Показатель повторяемости (σ_r), %	Показатель прецизионности (σ_R), %	Доверительные границы погрешности, ±Δ (P = 0,95)
	C_{min}	C_{max}			
MnO	2,0	5,0	0,045	0,065	0,13
P	0,05	0,10	0,0045	0,0065	0,013
	0,10	0,20	0,0079	0,010	0,020
As	0,005	0,010	0,0012	0,0017	0,003
	0,010	0,020	0,0018	0,0026	0,005
Pb	0,10	0,20	0,0077	0,011	0,022
	0,20	0,50	0,013	0,019	0,04
Zn	2,0	5,0	0,13	0,19	0,4

Список источников

1. Протасов В. Ф., Молчанов А. В. Экология, здоровье и природопользование в России. Москва: Финансы и статистика, 1995. 528 с.

2. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки / Е. О. Богдан, Ю. Г. Павлюкевич, П. С. Ларионов [и др.] // Стекло и керамика. 2020. № 5. С. 26–34.

3. Валидация аналитических методик / под ред. Г. Р. Нежиховского. Санкт-Петербург: Профессия, 2016. С. 47–54.

4. РМГ 61–2010 ГСИ Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Москва: Стандартинформ, 2012. С. 9–16..

УДК 543.42+543.51+543.55

СПЕКТРОМЕТР «ГРАНД-ПАВЛИН» ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

И. А. Зарубин[1,2,3], А. Н. Путьмаков[1,3], И. Д. Бурумов[1,3], А. А. Сырбаков[1,2], Д. О. Селюнин[1,3]

[1] Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия
[3] ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия
E-mail: zarubin@vmk.ru

Метод пламенной фотометрии является одним из широкого используемых видов атомного спектрального анализа за счет сочетания простоты анализа и точности результатов. Благодаря распространенности метода идет постоянное его развитие, в том числе аппаратной части. В частности, ранее сообщалось о разработке нового спектрометра «Павлин» для пламенной фотометрии [1] и его применении [2]. Указанный спектрометр имеет следующие ключевые особенности: многоканальный спектральный прибор, обеспечивающий регистрацию излучения одновременно в широком спектральном диапазоне, трехщелевую горелку, применение которой стабилизирует пламя с анализируемой пробой и позволят проводить анализ проб с высокой концентрацией определяемых элементов. В данной работе сообщается о модернизированном варианте спектрометра «Гранд-Павлин».

Элементами пламенного спектрометра являются система подачи пробы, распылитель, камера смешения, горелка, осветительная система, многоканальный спектральный прибор, блок автоматического управления поддержания горения пламени. Для исключения влияния вязкости пробы, проявляющегося в изменении количество подаваемой пробы в камеру смещения, в разработанном приборе проба подается принудительно с помощью малогабаритного перистальтического насоса с регулируемой скоростью подачи. Рабочий расход пробы составляет 0,5 мл/мин, расхода

ацетилена 0,6 л/мин, воздуха – 5 л/мин. Для обеспечения принудительной подачи пробы был разработан распылитель с обратным распылением, когда подаваемый для распыления воздух попадает в канал с пробой (идет «обратно») и перемешивает анализируемый раствор, при этом на вход в камеру смешения попадает уже предварительно перемешанная воздухом проба. Возбуждение пробы происходит в пламени, формируемом трехщелевой горелкой разборной конструкции. Проба подается через более широкую центральную щель, через боковые щели идет воздух для стабилизации пламени центральной щели. Широкая центральная щель позволяет проводить длительный анализ высококонцентрованных растворов без засорения горелки. Разборная конструкция позволяет заменять титановые пластины горелки, формирующие три щели. В приборе рабочим является воздушно-ацетиленовое пламя, при этом допускается использование пропана вместо ацетилена. Излучение от пламени регистрируется многоканальным спектральным прибором с возможным спектральным диапазоном от 200 до 1000 нм. Включение, контроль и регистрация излучения проводится с помощью электронного блока управления и ПО «Атом». Внешний вид прибора показан на рис. 1.



Технические параметры:

Габаритные размеры: 500×500×450 мм
Масса: менее 20 кг
Потребляемая мощность: менее 500 Вт
Рабочий спектральный диапазон: в интервале 200–1000 нм

Рис. 1. Внешний вид и технические параметры спектрометра «Гранд-Павлин»

В настоящее время описываемый вариант спектрометра используется в аналитических лабораториях Ачинского глиноземного комбината и Института горного дела ДВО РАН Спектрометр применяется для регистрации излучения атомно-эмиссионного спектра следующих элементов: литий, натрий, калий, цезий рубидий, кальций, барий, магний, стронций. Пределы определения указанных элементов приведены в таблице ниже.

Таблица 1

Пределы количественного определения

Определяемый элемент	Li	Na	K	Ca	Rb	Sr	Cs	Mg	Ba
Предел определения (10σ), ppm	0.001	0.001	0.001	0.01	0.08	0.3	0.4	2	5

Список источников

1. Спектрометр "Павлин" для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени / А. Н. Путьмаков, И. А. Зарубин, И. Д. Бурумов, Д. О. Селюнин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-2. С. 105–108. EDN TMHFCT

2. Расширение рабочего диапазона определения щелочных металлов и кальция методом пламенной фотометрии со спектрометром "Павлин" / И. А. Зарубин, А. Н. Путьмаков, Е. А. Лукина [и др.] // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 326–330. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.003. EDN VVDDGY

УДК 543.42+543.51+543.55

ВОЛОКНА ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. В. Иванова, А. А. Свалова, А. И. Вершинина, О. Р. Гордая, О. В. Науман, Д. Ю. Галиева

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Россия
E-mail: sayganta@mail.ru

Современные исследования показали, что фенольные соединения проявляют высокую токсичность, вызывая нарушения функционирования различных органов и систем организма человека и серьезные заболевания. Указанные вещества поступают из различных полимерных изделий, объектов окружающей среды, являются продуктами сжигания топлива. Для определения фенольных соединений используют такие методы как высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография, которые обеспечивают точные результаты, но требуют сложного и дорогостоящего

оборудования. Вольтамперометрические методы являются наиболее перспективной альтернативой в решении указанной аналитической задачи, благодаря своей экспрессности, высокой чувствительности, простоте аппаратурного оформления и возможности анализа в потоковых условиях. Основную роль в обеспечении необходимых аналитических характеристик метода играет выбор материала индикаторного электрода. Ранее показано [1, 2], что волоконные электроды-сенсоры на основе сеток однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) обладают уникальными электрохимическими свойствами и широкими аналитическими возможностями. Это связано с повышенной адсорбционной активностью углеродных нанотрубок, широкой рабочей областью потенциалов и высокой скоростью переноса электрона.

Целью работы являлось исследование электрохимического поведения и возможности вольтамперометрического определения бисфенолов A, F, S, фенола, а также о-, м-, п-крезолов с использованием волоконных сенсоров из сеток однослойных углеродных нанотрубок.

Изготовление волокон из пленок ОУНТ проводили методом химического осаждения из газовой фазы из этанола и ферроцена. Условия синтеза и подготовки пленок и волокон ОУНТ представлены в работе [1]. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата VersaSTAT 3, в трехэлектродной ячейке, состоящей из индикаторного волоконного сенсора из сетки ОУНТ, вспомогательного стеклоуглеродного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения в 0,1 М KCl. Фоновые электролиты: 0,05 М фосфатный буферный раствор (ФБР, pH 6,86) для бисфенолов (BPA, BPF, BPS) и 0,05 М раствор гидрофосфата калия – для фенола и крезолов.

Электрохимическое поведение фенольных соединений исследовали методом ЦВА. Сканирование проводилось в диапазоне потенциалов от 0 до 0,8 В. Анодные пики бисфенолов A, F и S наблюдали при потенциалах, мВ: 520, 530 и 800, соответственно; для примера на рис. 1 приведены ЦВА-кривые для BPA. Пика восстановления при обратном сканировании не наблюдалось из-за необратимого характера процесса окисления. Проведено исследование влияния параметров регистрации циклических вольтамперных кривых: скорости развертки, времени и потенциала накопления; выбраны оптимальные условия проведения вольтамперометрического анализа. Полученные в этих условиях зависимости токов пиков BPF и BPA от концентрации представлены двумя линейными участками с различными наклонами, диапазоны концентраций 0,15–1,30 мг/л и 1,21–5,36 мг/л. Достигнуты пределы обнаружения на уровне 5 – 6 мкг/л, что сопоставимо с ПДК для BPA в водах.

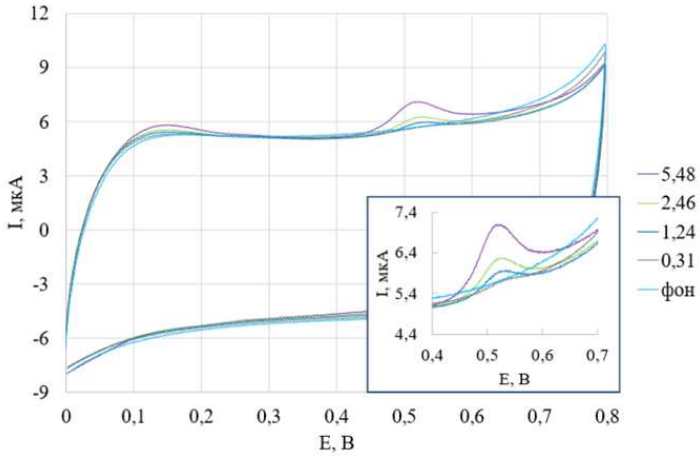


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для ОУНТ сенсора в растворе BPA с различными концентрациями (мг/л), фосфатный буферный раствор

По мере использования ОУНТ электрода отмечалось снижении чувствительности к бис-фенолам. Основной причиной является накопление на поверхности электрода продуктов окисления. Для восстановления характеристик сенсора применяли электрохимическое окисление (ЭХО) в фоновом электролите при потенциале 1,3 В в течение 180 с. Показано, что ЭХО может быть использовано для регенерации поверхности электродов из ОУНТ и восстановления их аналитических характеристик. Сенсоры подтвердили свою работоспособность при проведении анализа реальных объектов: пластиковых бутылок и питьевых вод.

Электрохимическое поведение фенола исследовалось в двух вариантах: с использованием немодифицированных сенсоров и сенсоров, на поверхность которых предварительно осаждались наночастицы золота, причем, значимого отличия электрохимических характеристик не обнаружено. При использовании Au-ОУНТ и ОУНТ сенсоров на ЦВА-кривых в присутствии фенола формируется серия пиков при потенциалах $E_{ан}/E_{кат}$, мВ: 133/85, 228/207 и 456. Потенциалы аналитических пиков окисления о-, м-, п-крезолов составляют 419, 482 и 414 мВ. Для о-крезола и фенола вид ЦВА-кривых качественно подобен вследствие схожей структуры продуктов окисления. Установлено отсутствие значимого влияния потенциала и времени накопления на параметры пиков фенола и крезолов. При увеличении скорости развёртки токи пиков линейно возрастают.

Получены зависимости токов аналитических пиков от концентрации фенола и крезолов в диапазоне 0,09 – 2,5 мг/л, коэффициенты чувствительности варьируются в пределах 0,77 – 0,92 мкА·л/мг. Показано, что для удаления с поверхности сенсоров продуктов электродных реакций может использоваться термическое воздействие для Au-ОУНТ и электро-

химическая обработка при +1,3 В в фоновом электролите для ОУНТ сенсоров. Электрохимическая обработка поверхности ОУНТ сенсоров приводит к снижению коэффициентов чувствительности для крезолов, но способствует расширению диапазона определяемых концентраций.

Список источников

1. Оптимизация методики подготовки пленок и волокон из ОУНТ для использования в электрохимических приложениях / А. И. Вершинина, О. Р. Гордая, Н. В. Иванова [и др.] // Журнал структурной химии. 2025. Т. 66, № 12. С. 1–14. DOI: 10.26902/JSC_id157843

2. SWCNT fibers decorated with Au nanoparticles as voltammetric sensors for arsenic (III) determination / N. V. Ivanova, A. I. Vershinina, M. V. Lomakin [et al.] // Microchemical Journal. 2024. Vol. 206. P. 111482. DOI: 10.1016/j.microc.2024.111482

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2024-005).

УДК 543.42+543.51+543.55

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ ЭКОСИСТЕМ

И. А. Кузьмин, С. В. Темерев

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия
E-mail: : vanya_kuzmin@mail.ru

Достоверность результатов химико-аналитического контроля состояния экосистем зависит не только от общего содержания нормируемых элементов, но и от их химических форм. Особенно важно определять формы биогенных элементов, в частности азота и фосфора.

Эколого-химическая оценка современного состояния природных комплексов Алтайского края представляет собой междисциплинарную научную и практическую значимость эффективного развития сельскохозяйственной отрасли региона. Используемое оборудование позволяет определять уровень загрязненности тем или иным веществом в исследуемых образцах компонентов экосистем. Почва представляет собой природный объект сложного физико-химического состава и особенно значимы для химико-аналитического контроля почвенных горизонтов минеральных форм азота (аммонийного, нитратного, нитритного).

Традиционным объектом контроля почв служат нормируемые тяжелые металлы, а именно кадмий, медь, свинец и цинк, которые анализируют

методами атомно-абсорбционной спектрометрии. Тяжелые металлы, как особая группа элементов, в химии почв выделяются из-за токсического действия, оказываемого на растения при высокой их концентрации [2].

Из критического обзора мировой литературы по проблеме химического анализа меди, свинца, кадмия и цинка инструментальными методами в природных объектах следует, что наиболее надежные, экспрессные и дОСтоверные результаты обеспечивает метод атомной абсорбции с атомизацией в воздушно-ацетиленом пламени. Учитывая сложный химический состав почв различных типов, наибольшее внимание исследователей направлено на подготовку аналитических образцов с обязательным представительством параллельных проб и аккуратным применением на практике «мокрого кислотного озоления» с программируемым контролем поддержания температуры [1].

Для определения массовой доли меди, кадмия, свинца, цинка в образце почвы использован Атомно-абсорбционный спектрометр PERSEE A3 (Китай) с программным обеспечением (ПО) AAWin. Измерения проводились с помощью атомно-абсорбционного спектрометра PERSEE A3 после атомизации жидких образцов исследуемых растворов металлов в воздушно-ацетиленовом пламени газовой горелки с регистрацией величины атомной абсорбции излучения от лампы полого катода с инструментальной коррекцией спектрального фона относительно излучения дейтериевой лампы, строго следуя методике отбора, транспортировки и хранения проб почвы.

Методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией определено содержание меди, свинца, цинка и кадмия в образцах кислотных минерализатов исследуемой почвы. По результатам исследования достоверно контролируют санитарно-гигиенических нормы содержания меди, свинца и цинка в образцах почв. Установление фактического превышения допустимых значений служит основанием для дальнейших эколого-химических исследований почв сельскохозяйственного назначения.

Элементный анализ методом пламенной ААС. В исследованных образцах почвы не выявлено существенных превышений санитарно-гигиенических норм содержания меди, свинца и цинка. Однако результаты определения кадмия в почве составили (1,80 ± 0,02) мкг/г. Результат в 60 раз выше величины кларка по Виноградову А.П. для осадочных пород. Установленный факт служит основанием для дальнейших эколого-химических исследований почв сельскохозяйственного назначения.

В водной системе различают минеральные формы азота: аммонийную, нитратную и нитритную. Эти минеральные формы азота в водной системе являются важными компонентами биогеохимического круговорота азота и могут иметь значительное влияние на качество воды и экологию водных систем. Выполнен количественный анализ минеральных форм азота и фосфора в образцах грунтовой воды. Фотоколориметриче-

ски определено содержание биогенных элементов методом градуировочного графика в форме аммонийного, нитритного и нитратного азота, а также растворенного ортофосфата. Для определения содержания растворенных ортофосфатов в природных объектах методом спектрофотометрического определения использован спектрофотометр PERSEE T6U – UV-Vis (Китай) с программным обеспечением (ПО) UV-Win [3].

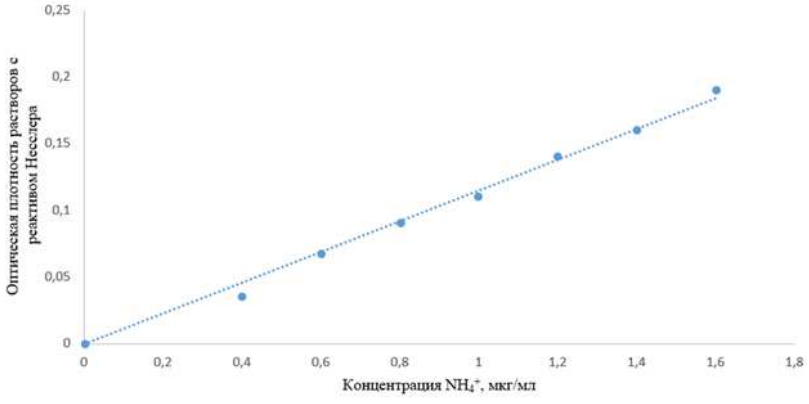


Рис. 1. Пример градуировочного графика зависимости оптической плотности рабочих растворов NH4+ от концентрации

Полученные результаты свидетельствуют об актуальности химико-аналитического контроля химических форм нормируемых и биогенных микроэлементов в компонентах (вода, почва) экосистемах.

Заключение. В мировой биогеохимии в настоящее время востребована комплексная оценка элементного химического состава компонентов экосистем, в том числе почв и растительной продукции с разных позиций – экологической, санитарно-гигиенической, биогеохимической, агрохимической. Ключевым остается результат окончания аналитической процедуры современным инструментальным методом атомной спектрометрии. Для сложных матриц почв и растений решающее значение имеет подготовка образцов именно компонентов экосистем. Суммарное содержание элемента, соотношение неорганических и органических форм его соединений весьма важны для растений. Изучение последних в системе «почва – растение» в различных наземных экосистемах представляет значимый научный и практический интерес в различных науках о земле. Результаты таких исследований позволят полнее раскрыть характер миграции и аккумуляции, связей биогенных и нормируемых элементов в системе почва-растение, выявить статистическую корреляцию с типом почв, видовым разнообразием

Список источников

1. Водяницкий Ю. Н., Ладонин Д. В., Савичев А. Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Москва, 2012.

2. Темерев С. В. Эколого-химическая оценка состояния водных систем бассейна Оби: автореф. … дис. д-ра хим. наук. Москва, 2008. 51 с.

3. Хумонина О. В., Темерев С. В., Дмитриева А. Е., Затонская Л. В. Химико-аналитический контроль меди, свинца, кадмия и цинка в снежном покрове г. Барнаула // Химия в интер. уст. разв. 2021. Т. 29, № 6. С. 708-716.

УДК 543.42+543.51+543.55

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАГРУЗКИ РАЗЛИЧНЫХ РЕДОКС-ИНДИКАТОРОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В КОМПЛЕКСЫ ПАМАМ-КАЛИКС-ДЕНДРИМЕРОВ С ДНК

Т. Н. Куликова, Т. А. Прохорова, И. И. Стойков, А. В. Порфирьева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
E-mail: wefy2009@yandex.ru

В последние десятилетия внимание исследователей все чаще привлекают дендримерные молекулы, что связано с их уникальными характеристиками: разнообразие функциональных групп с возможностью легкой модификации, разветвленная сферическая структура и наличие внутренней полости ядра. Дендримеры представляют собой уникальные структуры, при синтезе которых происходит последовательное наращивание генераций (поколений), причем каждое новое поколение удваивает количество поверхностных групп, что приводит к получению молекул с высокой симметричностью и монодисперсностью. В этой связи актуальным направлением исследований становится включение данных макроциклических молекул в состав электрохимических (био)сенсоров в качестве рецепторов для расширения круга определяемых аналитов.

В данной работе изучали возможности применения ПАМАМ-каликс-дендримеров с пиридиниевыми заместителями в составе модифицирующего слоя электрохимических сенсоров. На поверхность стеклоуглеродного электрода послойно наносили суспензию углеродного модификатора (углеродная чернь) и раствор дендримера, после чего электрод сушили при комнатной температуре в токе воздуха. Иммобилизацию биополимера (ДНК из молок сельди) осуществляли путем физической адсорбции.

Благодаря электростатическим взаимодействиям отрицательно заряженного фосфатного остова ДНК и положительно заряженных пиридиниевых фрагментов молекул дендримера третьего поколения в конфигурации *1,3-альтернат* иммобилизация происходила в течение 10 минут. Сборку сенсора контролировали методом циклической вольтамперометрии в присутствии редокс-индикатора (феррицианид-иона) по причине отсутствия электроактивности составляющих модифицирующего слоя. Токи пиков редокс-индикатора снижались после иммобилизации ДНК. Для оценки вклада специфических взаимодействий между ДНК из молок сельди и ПАМАМ-каликс-дендримером эксперимент повторяли с полианионом другой природы – ПСС.

Также в работе проводили сравнение значений токов пиков феррицианида, полученных для покрытий на основе ПАМАМ-каликс-дендримера в конфигурации *1,3-альтернат* с аминированными и пиридиниевыми заместителями. Было показано, что тенденция уменьшения значений токов пиков после иммобилизации ДНК сохраняется. Значимые различия между пиридиниевыми и аминированными макроциклами в составе слоя обнаружены только в случае применения УЧ.

Предложенный ДНК-сенсор был использован для дискриминации повреждений ДНК различного типа (термическая денатурация, химическое окисление и интеркалирование). Повреждение ДНК независимо от его типа приводило к завышению токов пиков феррицианида относительно значений, полученных для нативной ДНК, за счет нарушения упаковки молекул ДНК на поверхности сенсора и рыхлости модифицирующего слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 21-73-20067-П «Гибридные супрамолекулярные рецепторы как универсальная платформа медицинской диагностики: синтез и применение для самосборки бионаноматериалов для электрохимических биосенсоров».

УДК 543.42+543.51+543.55

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИСП-МС И ИСП-АЭС АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ

В. Д. Курбатова, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин, В. Г. Макотченко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: kurbatova@niic.nsc.ru

В настоящее время одними из наиболее информативных методов количественного химического анализа являются масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС). При этом сложный матричный состав проб может ограничивать возможности методов ИСП-МС и ИСП-АЭС. Предварительное концентрирование аналитов позволяет устранить мешающие влияния основных компонентов проб и снизить пределы обнаружения (ПО) аналитов. При анализе растворов эффективно сорбционное концентрирование аналитов, а использование материалов на основе графена для сорбции редкоземельных и других элементов является актуальной областью исследований. Графеновые материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, регулярностью структуры, химической инертностью, механической стабильностью и возможностью варьирования их сорбционных свойств путем модификации различными функциональными группами.

В работе изучены сорбционные свойства графеновых материалов, модифицированных азот- и кислородсодержащими функциональными группами. Оксид графена (ОГ), получали окислением графита по методу Хаммерса с последующим расширением микроволновым воздействием; графены, функционализированные азотсодержащими функциональными группами получали взаимодействием $C_2F \cdot nBrF_3$ с диметилформамидом, безводным аммиаком и н-метилпирролидоном и последующим расширением микроволновым воздействием. Выполнена оценка сорбционной емкости, удельной площади поверхности сорбентов, получены фотографии материалов с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 1). Изучены зависимости степени сорбции аналитов от pH растворов. Показано, что наиболее перспективные материалы из изученных это ОГ и графен, функционализированный н-метилпирролидоном (Г-НМП).

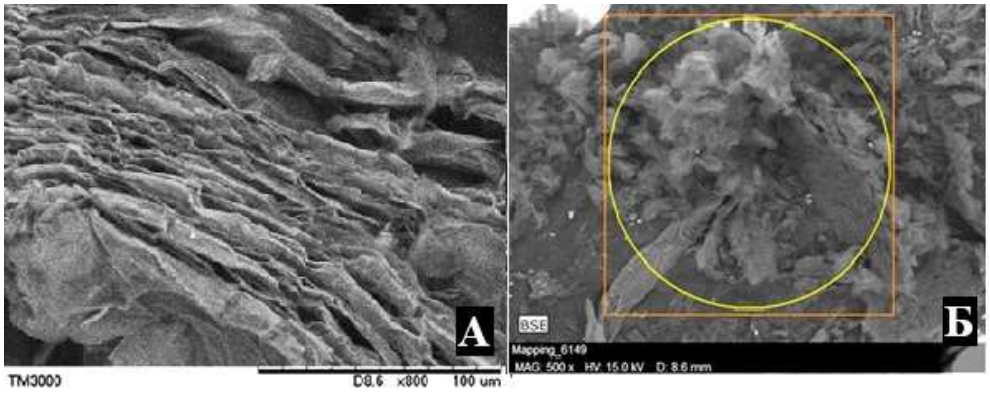


Рис. 1. Фотографии ОГ (А) и Г-НМП (Б), полученные
на сканирующем электронном микроскопе

Предложены методики ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа водных растворов и биологических жидкостей с использованием предварительного концентрирования аналитов на графеновых материалах. Изучена возможность концентрирования аналитов в динамическом режиме. Установлено, что в этом случае обеспечивается значительное увеличение коэффициентов концентрирования. Показано, что использование предварительного концентрирования аналитов на графеновых материалах позволяет снизить ПО аналитов до уровня $n \cdot 10^{-11}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас., что в среднем в 20 раз ниже по сравнению с ИСП-МС и ИСП-АЭС методиками без концентрирования. Проверка правильности разработанных методик анализа выполнена экспериментами «введено-найдено» и сравнением результатов анализа с результатами, полученными независимыми методами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00245, https://rscf.ru/project/25-23-00245.

УДК 543.42+543.51+543.55

ВЫСОКОИНФОРМАТИВНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В АТОМНОМ АНАЛИЗЕ

В. А. Лабусов[1,2], А. В. Бехтерев[1]

[1] ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия
[2] Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: labusov@vmk.ru

В 2023 г. в Госреестр средств измерений РФ под № 89108-23 был включён новый тип «Спектрометры оптические Гранд», как средство измерения массовых долей определяемых элементов в природных и промышленных материалах. Спектрометры выпускает предприятие «ВМК-Оптоэлектроника» в десяти модификациях (табл. 1), девять из них реализуют метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) и одна – атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [1]. Они созданы на основе сборок новых высокочувствительных линеек фотодетекторов и проводят одновременную регистрации спектров во всём рабочем спектральном диапазоне со скоростью до 1000 спектров/с, что позволяет существенно улучшить результаты химического анализа.

Таблица 1

Модификации спектрометров оптических Гранд

Метод анализа	Модификация	Источник аналитического сигнала	Агрегатное состояние анализируемого вещества
ААС	Гранд-ААС	электротермический атомизатор (графитовая печь)	жидкости
АЭС	Гранд-ИСП	аргоновая индуктивно-связанная плазма	
	Гранд-СВЧ	азотная микроволновая плазма	
	Гранд-Павлин	воздушно-ацетиленовое пламя	
	Гранд-Эксперт, Гранд-Фаворит	искровой разряд в аргоне	металлы
	Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Экспресс	вертикальный дуговой и искровой разряды в воздухе или их комбинация, испарение из канала графитового электрода и из глобулы	порошки, металлы
	Гранд-Поток	просыпка в горизонтальный дуговой разряд	порошки

Принцип действия спектрометров основан на регистрации оптических спектров с последующим измерением интенсивности (либо поглощения) спектральных линий определяемых элементов. Оптический спектр эмиссии (или поглощения), получаемый на выходе спектральных приборов Гранд, преобразуется сборкой линеек фотодетекторов в электрические сигналы, а затем в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке в программном обеспечении «Атом» уже как зарегистрированный спектр. Определение массовых долей элементов в исследуемом веществе производят при помощи градуировочных графиков, которые экспериментально устанавливают путем вычисления зависимости между интенсивностью (либо поглощением) спектральных линий и массовыми долями элементов в образцах для градуировки.

Конструктивно спектрометры представляют собой стационарные напольные или настольные лабораторные приборы, управляемые внешним компьютером. Они состоят из источника атомизации и излучения атомов и ионов анализируемого вещества (в модификации Гранд-ААС из источника непрерывного спектра и атомизатора), а также спектральных приборов, в состав которых могут входить до трёх полихроматоров. Их спектральный диапазон и разрешение приведены в таблице 2. Каждый полихроматор регистрирует свой участок спектра, которые в сумме определяют рабочий спектральный диапазон прибора. Полихроматоры с высоким спектральным разрешением выполнены по схеме Пашена-Рунге с вогнутой дифракционной решёткой, с низким разрешением – по схеме Черни-Тёрнера с плоской дифракционной решёткой. В первом случае спектр регистрируется сборкой из нескольких линеек фотодетекторов, расположенных по дуге окружности Роуланда, а во втором – одной линейкой. Для регистрации спектральной области от 120 до 200 нм используются вакуумные полихроматоры. В таблице 2 указаны спектральные диапазоны основных вариантов исполнения спектрометров, изменение которых возможно в пределах 120–1100 нм.

Таблица 2

Спектральный диапазон и разрешение спектрометров

Модификация	Вариант исполнения	Спектральный диапазон, нм	Разрешение, пм
Гранд-ААС		190–350 350–855	8 25
Гранд-ИСП	1	160–190 190–350 350–780	15 8 25
	2	190–350 350–780	8 25

Окончание табл. 2

Модификация	Вариант исполнения	Спектральный диапазон, нм	Разрешение, пм
Гранд-СВЧ		190–350 350–780	8 25
Гранд-Павлин		400–820	600
Гранд-Эксперт	1	130–310 310–465	15 15
	2	130–310 310–730	15 25
	3	168–350 350–780	15 25
Гранд-Фаворит		168–360	15
Гранд-Глобула, Гранд-Кристалл, Гранд-Поток		190–350 390–470 470–1100	8 8 500
Гранд-Экспресс		190–350	12

Атомно-эмиссионные спектрометры серии Гранд отличаются источниками возбуждения спектров, которые реализуют практически все известные в АЭС способы атомизации и возбуждения анализируемого вещества. Атомно-абсорбционный спектрометр Гранд-ААС позволяет вести одновременную регистрацию аналитических линий более 50 элементов в жидкости за один цикл электротермической атомизации (ЭТА), что существенно ускоряет процесс ААС-ЭТА анализа.

Список источников

1. Спектрометры оптические Гранд – новое средство измерения массовых долей определяемых элементов / В. А. Лабусов, А. А. Дзюба, В. Г. Гаранин [и др.] // Аналитика и контроль. 2024. Т. 28, № 3. С. 259–269. DOI: 10.15826/analitika.2024.28.3.004

УДК 543.42+543.51+543.55

ФТОРИДНАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Н. М. Лапташ[1], Л. Н. Куриленко[2]

[1]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: laptash@ich.dvo.ru

Инструментарий современной аналитической химии становится все более и более сложным, включая мощные компьютерные возможности, для обнаружения все меньших количеств все большего числа элементов и со все большей экспрессностью. Однако многие из используемых в настоящее время методов требуют перевода исходного образца в растворимую форму, так что стадия пробоподготовки является лимитирующим фактором и наиболее важной и критической частью анализа. Классические или традиционные методы разложения твердого образца, основанные на жидкофазном или “сухом” разложении, включают использование минеральных кислот и окислителей, высоких температур, большого набора реагентов.

Кремний является основным породообразующим и вторым по распространенности в земной коре элементом. Для разложения кремниевого материала используют такие фторидные реагенты как HF, XeF_2, OF_2, фториды галогенов. Чаще всего, однако, используют смесь HF с различными минеральными кислотами, особенно в сопровождении микроволнового нагревания. Вместо HF предлагается к использованию менее агрессивный и более эффективный фторидный реагент – гидродифторид аммония, NH_4HF_2 (Т пл. 126 ^oC, Т кип. 238 ^oC) [1].

Взаимодействие исходных материалов с NH_4HF_2 протекает с экзоэффектом с образованием двойной соли кремния $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F = (NH_4)_3SiF_7$ (рис. 1).

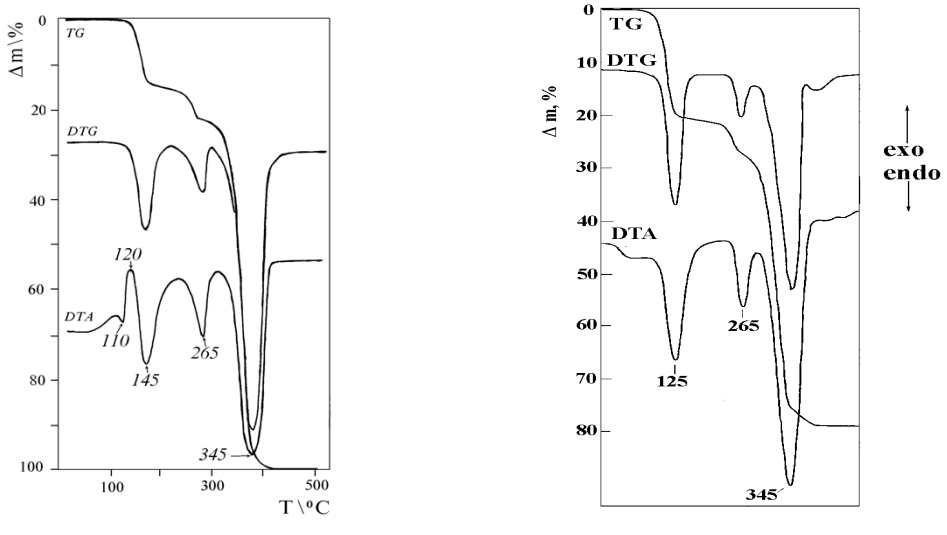


Рис. 1. Термогравиграммы взаимодействия смесей кварца (слева) и вермикулита с NH_4HF_2 (в последнем случае осуществилось полное взаимодействие при комнатной температуре при растирании исходных компонентов)

Сопутствующие элементы и микропримеси образуют простые фториды (CaF_2, MgF_2) или фторидо- и оксофторидометаллаты аммония. Способ позволяет определять содержание как самого кремния с использованием в качестве стандарта растворов $(NH_4)_2SiF_6$, так и элементов-примесей после удаления кремниевой основы в результате простого нагрева при 300–400 °C или пирогидролиза при 200–400 °C [2]. Стадия пирогидролиза необходима для перевода летучих фторидных соединений некоторых элементов (Ti, V, Nb, Ta, Mo, W) в нелетучие оксиды и ранее не рассматривалась в анализе материалов на кремниевой основе. Остаток после удаления кремния легко растворяется в минеральной кислоте (HCl, HNO_3), и полученный раствор удовлетворяет требованиям анализа с использованием современной аналитической техники. Впервые установлено, что $(NH_4)_2SiF_6$ сублимирует с разложением с образованием биядерного комплекса кремния $Si_2F_7NH_2NH_3$ с мостиковой NH_2 группой (рис. 2).

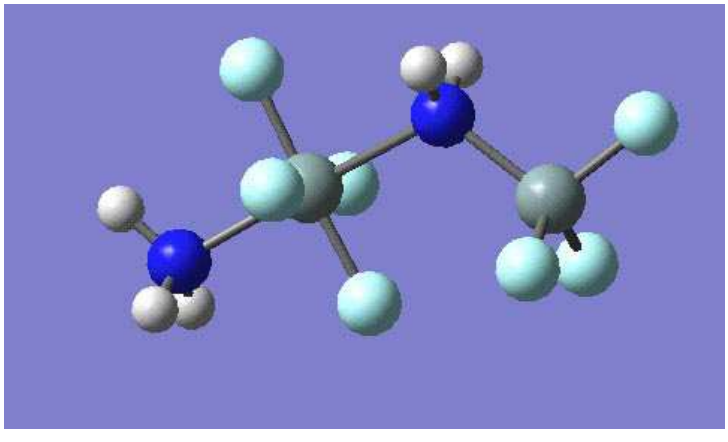


Рис. 2. Биядерный комплекс кремния в процессе инконгруэнтной сублимации $(NH_4)_2SiF_6$

Контроль предлагаемого способа определения кремния осуществляли на стандартных образцах дальневосточных магматических руд с различным содержанием кремния. Будут представлены результаты анализа природных руд и минералов, концентратов, благородных опалов месторождения «Радужное» и вторичных кварцитов Гусевского месторождения (Приморский край), отходов растительного сырья, различных образцов почв, боросиликатов Дальнегорского месторождения (Приморский край).

С 2012 г. NH_4HF_2 признается как новый и эффективный реагент в области разложения горных пород [3]. Число публикаций по его использованию в аналитической химии в качестве реагента для пробоподготовки геологических материалов с каждым годом возрастает [4–6].

Список источников

1. Патент РФ № 2157523. Способ определения кремния / Лапташ Н. М., Куриленко Л. Н. – Опубл. 10.10.2000, БИ № 28.

2. Патент РФ № 2306546. Способ определения примесей в кремнийсодержащих материалах / Лапташ Н. М., Куриленко Л. Н. – Опубл. 20.09.2007, БИ № 26.

3. Total rock dissolution using NH_4HF_2 in screw-top PTFE vials: A new development in open-vessel digestion / W. Zhang, Z. C. Hu, Y. S. Liu [et al.] // Analytical Chemistry. 2012. Vol. 84. P. 10686–10693. DOI: 10.1021/ac302327g

4. Determination of Ag in geological materials by isotope dilution ICP–MS using NH_4HF_2 digestion and interference removal via ammonia coprecipitation / T. He, H. Cao, W. Lang [et al.] // Geostandards and Geoanalytical Research. 2025. Vol.49. P. 555–567. DOI: 10.1111/ggr.12614

5. Sample preparation of large mass black shale samples using ammonium bifluoride for ICP–MS/AES instrumental analysis / V. P. Kolotov, V. I. Kazin, E. A. Zakharchenko, I. N. Gromyak // Journal of Analytical Chemistry. 2025. Vol. 80 P. 1212–1225. DOI: 10.1134/S1061934825700510

6. A novel analytical method utilising an in-house PTFE digester using NH_4HF_2 and dilute HCl for total dissolution of pegmatite-type lithium ores (α-Spodumene, Petalite and Lepidolite) / V. Balarama, K. Mullapudi, C. Krishnan [et al.] // Geostandards and Geoanalytical Research. 2026. Vol. 50. P. 137–153. DOI: 10.1111/ggr.70022

УДК 543.42+543.51+543.55

РАЗРАБОТКА И ВЫПУСК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская, Е. Д. Кубрина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия
E-mail: lis-dg@yandex.ru

В настоящее время для анализа готовой продукции и контроля технологических процессов в основном используют физические методы многоэлементного анализа, требующие экспериментальной градуировки средств измерений. Традиционно при установлении состава чистых металлов платиновой группы, основных и вспомогательных материалов атомной энергетики и электроники, широко применяют комплекты син-

тетических стандартных образцов (СО) состава, покрывающие диапазон изменения концентраций аналитов до 4 порядков и аттестованные по содержанию большой группы элементов (до 38). В лаборатории стандартных образцов Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ накоплен большой опыт выпуска таких СО утвержденных типов.

В основе реализуемых технологических приемов приготовления СО лежит возможность установления метрологических характеристик образцов по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992. В результате обеспечивается достаточно высокая достоверность получаемых значений аттестуемых содержаний контролируемых примесей при требуемых значениях погрешностей. Сущность методики синтеза заключается во введении дозированных количеств элементов-примесей в виде растворов (в основном) или порошков контролируемой дисперсности в основу особой чистоты, термической обработке материала, измельчении и усреднении. Приготовленные таким образом «головные смеси» (ГС) содержат достаточно высокие концентрации аттестуемых элементов. Смешением ГС и основы, или их последовательным разбавлением матричным материалом, получают все образцы комплекта (набора).

Сложности в реализации технологии состоят, прежде всего, в необходимости оценивания качества всех используемых реактивов – не только носителей аттестуемых элементов, но и растворителей. При приготовлении растворов, содержащих аттестуемые элементы, в виде исходных использовали вещества, обычно рекомендуемые для получения титрованных или стандартных растворов и уже неоднократно примененные нами при приготовлении СО утвержденных типов, при этом предпочтение отдавали веществам в элементарном состоянии. К настоящему времени накоплен большой банк исходных реагентов – носителей аттестуемых элементов. Для многих реагентов проведен контроль чистоты методами эмиссионной и масс-спектрометрии. Установление массовой доли основного элемента выполнено по специально разработанным аттестованным методикам [1, 2]. При этом, на наш взгляд, более рациональным может стать использование одноэлементных СО состава веществ высокой чистоты утвержденных типов в твердом состоянии с аттестованной массовой долей основного компонента (элемента) и обзорным определением содержания всех сопутствующих элементов, изготовлением которых в последнее время занимается «УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Для приготовления растворов используем воду и кислоты специальной очистки на установках фирм Millipore и Berghof с последующим анализом концентратов растворителей по атомно-эмиссионной и масс-спектрометрической методикам. Даны рекомендации по растворению

реагентов-носителей более чем для 50 элементов-примесей. При выборе растворителей были изучены особенности термического поведения материалов ГС методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа с привлечением термодинамических данных. Предпочтение необходимо отдать таким растворителям, которые позволяют реализовать достаточно низкотемпературные режимы получения устойчивых молекулярных форм аттестуемых примесей без их потерь при прокалке. Создание системы головных смесей и перечня вводимых в каждую элементов выполняем с учетом степени близости химических и термических характеристик соединений примесей.

Изучены и выбраны оптимальные варианты осуществления процессов измельчения и гомогенизации материалов СО. Опробованы смесители различных типов и показано, что лучшее усреднение обеспечивается в плексигласовом цилиндрическом смесителе с продольной полкой и перемешивающим стержнем.

Наиболее сложным этапом синтеза является анализ матричного материала, требующий совершенствования существующих или разработки новых методик с лучшими (в 3–5 раз) пределами определения при сохранении или улучшении метрологических показателей измерений. Необходимость таких работ обусловлена уникальными свойствами основ по содержанию аттестуемых элементов, массовая доля которых оказывается существенно меньше нижней границы действия методик. В случае отсутствия приборного и методического обеспечения РАЛ к анализу привлекаем другие компетентные лаборатории, располагающие необходимыми методиками, в частности, лабораторию ИАСЦ «ГИРЕДМЕТ».

Анализ составляющих погрешности аттестованных содержаний примесей показал, что наиболее значимыми компонентами являются для образца с минимальной концентрацией примесей погрешность установления состава основы, а для «старшего» образца – погрешность определения массовой доли основного компонента в реагенте-носителе. Полная погрешность аттестованных значений рассчитана суммированием погрешностей синтеза и неоднородности материалов. Последняя часто доминирует в итоговом результате, в связи с чем даны рекомендации по снижению уровня выявляемой неоднородности за счет использования при ее оценке точных методов и малых навесок материалов [3]. Стабильность образцов оцениваем методом «ускоренного старения» при повышенной температуре. Основным способом, обеспечивающим долговременную сохранность аттестованных значений, на наш взгляд, является фасовка дисперсных материалов СО мелкими порциями для разового использования в герметически закрытые пробирки.

В течение последних 10 лет РАЛ выпустила следующие утвержденные типы СО состава в виде комплектов (наборов): фторцирконата калия

СО ФЦК (ГСО 10593-2015), графитового коллектора микропримесей СОГ-30 (ГСО 10777-2016), массовой доли бора в силумине (имитаторы) СОБор (ГСО 11178-2018/ГСО 11181-2018), иридия СОИр-23 (ГСО 12075-2022/ГСО 12080-2022), оксида циркония СОЦ-22 (ГСО 12780-2024/ГСО 12784-2024), оксида гафния СОГф-16 (ГСО 13232-2026/ГСО 13236-2026). Продлены сроки действия типа и годности экземпляра СО закиси-окиси урана особой чистоты СОУ Ч (ГСО 9559-2010).

Список источников

1. И № 021-СО-2015. Химические реактивы и вещества высокой чистоты. Методика измерений массовой доли основного компонента. АИЦ-РАЛ УрФУ, Екатеринбург ФР.1.31.2016.24878.

2. И № 017-СО-2008. Методика измерений массовой доли металла в растворе гравиметрическим методом. Растворы ионов металлов. АИЦ-РАЛ УрФУ, Екатеринбург ФР.1.31.2016.24877.

3. И № 020-СО-2021. Методика измерений скорости счете ионов (ионных токов) изотопов элементов в водных растворах масс-спектрометрическим методом. Свидетельство № 253.0117/RA.RU.311866/2022 («УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделева»). Екатеринбург, АИЦ-РАЛ УрФУ, 2022. 8 с.

УДК 543.42+543.51+543.55

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АНАЛИТОВ И АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СПОСОБОВ ВВОДА ПРОБ В ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ АНАЛИТОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Н. С. Медведев, В. Д. Курбатова, А. И. Сапрыкин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: medvedev@niic.nsc.ru

Необходимость снижения пределов обнаружения (ПО) аналитов при масс-спектральном и атомно-эмиссионном анализе объектов различной природы остается одной из актуальных задач аналитической химии. Во многом это связано с развитием химии высокочистых веществ и методик получения функциональных материалов на их основе, например, для микроэлектронной промышленности и полупроводниковой промышлен-

ности. Анализ биологических и экологических объектов также требует получения наиболее полной информации о составе анализируемых проб.

Приемами, позволяющими снизить ПО аналитов при масс-спектральном и атомно-эмиссионном анализе, являются применение предварительного концентрирования аналитов и использование высокоэффективных способов ввода проб в источники возбуждения и ионизации (индуктивно связанная плазма, двухструйная дуговая плазма). В докладе будут представлены результаты использования предварительного концентрирования аналитов: отгонки основы проб после химического превращения, вакуумной дистилляции, сорбционного концентрирования на графеновых материалах и таких способов ввода проб и концентратов аналитов в источники возбуждения и ионизации, как ультразвуковое распыление растворов, электротермическое испарение, лазерная абляция.

Выбраны условия предварительного концентрирования аналитов и проведена оптимизация инструментальных параметров масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализа. На примере анализа веществ высокой чистоты (германий, кадмий, теллур, цинк, растворы кислот и т.д.) и биологических и экологических объектов (водные растворы, биологические жидкости) изучены преимущества и ограничения различных способов ввода проб в источники возбуждения и ионизации. Установлено, что наибольшее снижение ПО аналитов, и, соответственно, увеличение информативности количественного химического анализа достигается при одновременном сочетании указанных приемов за счет увеличения коэффициентов концентрирования и повышения эффективности использования концентратов аналитов. Показана возможность снижения ПО аналитов до двух порядков величины по сравнению со стандартными методиками анализа. Правильность предложенных методик подтверждена результатами экспериментов «введено-найдено» и сравнением с независимыми методами анализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 125021302133-1.

УДК 24.4(Я431)

ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ МЕЖЛАБОРАТОРНОЙ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

П. В. Мигаль, Е. П. Собина, П. М. Аронов

Уральский научно-исследовательский институт метрологии –
филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия
E-mail: uniim@uniim.ru

Настоящие исследования были направлены на решение проблемы обеспечения единства измерений в области аналитической химии.

Рассмотрены 12 алгоритмов обработки результатов МЛЭ. Проведено их сравнение путем моделирования методом Монте-Карло по критериям:

– погрешность алгоритма;

– устойчивость к выбросам;

– способность учитывать гетерогенность дисперсий лабораторий;

– реалистичность оценки неопределённости.

Выбранные алгоритмы опробованы при разработке стандартных образцов и проведении межлабораторных сличительных испытаний (МСИ).

В области количественного химического анализа лаборатории в основном применяют одни и те же стандартизованные методы, но реализуют их по-разному. Ввиду наличия методических, матричных и иных влияний, результаты могут быть не совместимыми. Это подтверждается в том числе результатами МСИ, которые выявили ряд особенностей:

– большой разброс результатов среди участников МСИ;

– лаборатории не вполне корректно оценивают погрешность/неопределенность своих результатов измерений или не делают этого вовсе;

– поверка/калибровка средств измерений, применяемых при реализации методики, не позволяет достоверно оценить точность таких косвенных измерений без учета методических факторов.

Для решения этих проблем авторами предложено воспользоваться методологией, которая используется при характеризации стандартных образцов [1] и алгоритмами, которые применяются в разного уровня сличениях, в том числе ключевых [2–4]. Суть заключается в том, что среди участников межлабораторного эксперимента есть некая «опорная лаборатория», которая способна продемонстрировать полный бюджет погрешности/неопределенности и соответственно обеспечить прослеживаемость.

Предполагается, что «опорная лаборатория» применяет ПРМИ, РМИ или высокоточную аттестованную методику (метод) измерений, которая является основой для сравнения единиц величин того же рода. Это следует из определения «прослеживаемости» в ФЗ 102[1], которое указывает на то, что связь с эталоном может быть реализована по мимо прочего путем аттестации методик (методов) измерений. В РМГ 29[2] к определению термина «метрологическая прослеживаемость» приведено примечание: «…"основой для сравнения" может быть определение единицы измерения через ее практическую реализацию или методика измерений, или эталон». Таким образом для косвенных измерений производной единицы величины через ее определение (уравнение измерений) в методике измерений обеспечивается прослеживаемость.

Графически схема связи с основой для сравнения представлена на рис. 1.



Рис. 1. Обобщенная цепочка прослеживаемости

Список источников

1. Стандартные образцы: выбор алгоритма оценки аттестованного значения и его неопределённости по результатам межлабораторного эксперимента / Е. П. Собина, П. М. Аронов, П. В. Мигаль [и др.] // Измерительная техника. 2025. № 74(4). С. 82–93. https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2025-4-82-93

[1] Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 № 102-ФЗ.

[2] РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения.

2. Cox M. G. The evaluation of key comparison data // Metrologia. 2002. № 39. С. 589–595. https://doi.org/10.1088/0026-1394/39/6/10

3. Cox M. G. The evaluation of key comparison data: Determining the largest consistent subset // Metrologia. 2007. № 44(3). С. 187–200. https://doi.org/10.1088/0026-1394/44/3/005

4. Новые алгоритмы оценивания значения аттестуемой характеристики стандартных образцов веществ и материалов способом межлабораторной аттестации / П. М. Аронов, Е. П. Собина, П. В. Мигаль [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. № 19(3). С. 93–102. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-93-102

УДК 543.42+543.51+543.55

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ (БИО)СЕНСОРОВ: ТРАДИЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ И НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

А. В. Порфирьева, А. И. Гойда, А. Н. Маланина, В. И. Семенова, А. В. Ададурова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
*E-mail:*porfireva-a@inbox.ru

В настоящее время природные глубокие эвтектические растворители (ПГЭР) находят широкое применение в биосенсорике как среды для электрополимеризации разнообразных электропроводящих и электроактивных слоев, получения нанокомпозитов полимеров с углеродными наноматериалами, а также для электроосаждения наночастиц металлов, используемых в качестве модифицирующих покрытий электрохимических (био)сенсоров. Морфология и электрохимические характеристики модификаторов, получаемых из глубоких эвтектических растворителей, отличаются от таковых для покрытий, синтезированных из традиционных водных или водно-органических сред. Это позволяет улучшить аналитические характеристики определения аналитов для сенсорных устройств, изготавливаемых на основе подобных модификаторов.

Новые направления развития данных технологий подразумевают переход от традиционных бинарных ПГЭР к тройным и даже четверным смесям компонентов. Увеличение количества компонентов ПГЭР и варьирование их мольного соотношения позволяет получать «настраиваемые» покрытия, что влияет на чувствительность определения аналитов. Интересным

является и другое направление, касающееся получения сополимеров из органических красителей различных классов и других мономеров (например, анилина) в средах ПГЭР. Режимы осаждения сополимеров в целом аналогичны протоколам синтеза отдельных покрытий, но сочетание в их составе различных структурных компонентов и функциональных групп обеспечивает получение модифицирующих материалов с новыми характеристиками. Еще одной перспективной областью является использование сред терапевтических глубоких эвтектических растворителей (ТГЭР). В этом случае одним из компонентов глубокого эвтектического растворителя является активный фармацевтический ингредиент. Данные среды уже используются для создания новых форм лекарственных препаратов с повышенной биодоступностью, в том числе трансдермальной. Большой интерес вызывает применение ТГЭР для получения электрополимеризованных и композитных покрытий для электрохимических (био)сенсоров.

На сегодняшний день вольтамперометрические и импедиметрические (био)сенсоры на основе полимеров, сополимеров и нанокомпозитов, электроосажденных из сред глубоких эвтектических растворителей, находят активное применение для определения низкомолекулярных аналитов – биомаркеров, метаболитов, токсикантов, лекарственных веществ, регистрации повреждения ДНК и оценки защитного действия антиоксидантов, содержащихся в продуктах питания и напитках. Подобные экспрессные, недорогие, миниатюрные, высокочувствительные электрохимические устройства высоко востребованы в медицинской диагностике, экологическом мониторинге, контроле пищевой безопасности.

УДК 543.55

ПАМАМ-КАЛИКС-ДЕНДРИМЕРЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДНК-СЕНСОРОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ПОВРЕЖДЕНИЯ ДНК

А. В. Порфирьева, Т. Н. Куликова, И. И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
*E-mail:*porfireva-a@inbox.ru

Дендримеры представляют собой супрамолекулярные разветвленные структуры, состоящие из центрального ядра и объемных заместителей с различными функциональными группами. Благодаря разветвленности заместителей и возможности функционализации дендримеры часто исполь-

зуются в системах адресной доставки лекарств. Наличие полости, формируемой дендронами, а также заряженных функциональных групп обеспечивает захват целевых молекул с сохранением их доступности для взаимодействий с редокс-индикаторами и другими соединениями. В литературе встречаются примеры формирования комплексов между дендримерами и большими биомолекулами, например, ДНК, причем вероятность формирования таких комплексов возрастает с увеличением генерации макроциклического рецептора.

В данной работе показана возможность включения ПАМАМ-каликс-дендримеров нулевой генерации с гуанидиниевыми заместителями в состав модифицирующих слоев электрохимических (био)сенсоров. Сборку модифицирующего слоя проводили на стеклоуглеродных электродах и контролировали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Для увеличения удельной площади поверхности и повышения адгезии терминальных гуанидиниевых групп макроциклов электроды предварительно модифицировали углеродной чернью (УЧ). Формирование комплекса нативной ДНК с дендримером (G0) в конфигурации *конус* приводило к двукратному увеличению сопротивления переноса заряда поверхностного слоя. Комплексы с G0 (конус) далее были использованы для оценки интенсивности повреждения ДНК. Различия в значениях сопротивления переноса заряда позволяли подтвердить факт химического или термического повреждения биополимера, входящего в комплекс, и сравнить влияние химических окислителей по силе их воздействия. В условиях эксперимента удалось дискриминировать отклики сенсора при воздействии активных форм кислорода, генерируемых в реактиве Фентона и окислительной смеси состава Cu(II) /H_2O_2.

Также была показана возможность оценки антиоксидантных свойств напитков и соков цитрусовых в зависимости от оказываемого защитного действия на ДНК-сенсор с ПАМАМ-каликс-дендримером G0 (*1,3-альтернат*). ДНК в составе слоя предварительно окисляли смесью Cu(II) /H_2O_2. После химического окисления ДНК-сенсор инкубировали в аликвоте неразбавленного зеленого чая и чая с разбавлением 1:10 и 1:100. Определение антиоксидантной емкости продуктов питания проводили с помощью того же сенсора на примере соков лимона, апельсина и мандарина. Для лимона и мандарина защитный эффект снижался при разбавлении исходного свежевыжатого сока. Для апельсинового сока наибольший эффект наблюдался при разбавлении 1:10. Для всех изученных образцов прооксидантного эффекта не наблюдалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 21-73-20067-П «Гибридные супрамолекулярные рецепторы как универсальная платформа медицинской диагностики: синтез и применение для самосборки бионаноматериалов для электрохимических биосенсоров».

УДК 543.42+543.51+543.55

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦЫ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С. В. Прокунин, В. И. Добровольский, А. А. Стахеев, Т. П. Шеремет

ФГУП «ВНИИФТРИ», 141570, Московская область, г.п. Менделеево, Россия
E-mail: mera@vniiftri.ru

На сегодняшний день масс-спектрометрия, наряду с ионной хроматографией, являются самыми распространенными и доступными методами физико-химического анализа состава различных жидких и твердых объектов. Данные методы применяют в самых разных областях науки и техники, а также различных отраслях промышленности. Следует отметить необходимость таких измерений при контроле качества выпускаемой продукции различных производств, а также для охраны окружающей среды и в медицине. Эти методы широко используются для оценки качества неорганических и органических материалов, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, нефти и нефтепродуктов, для изучения и контроля состояния водных объектов окружающей среды.

Во ФГУП «ВНИИФТРИ» созданы и успешно эксплуатируются два Государственных первичных эталона (ГПЭ), использующих как масс-спектрометрию – ГЭТ 217-2018 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов, так и ионную хроматографию – ГЭТ 171-2026 ГПЭ показателей pX активности ионов и массовой (атомной) доли дейтерия в жидкости.

ГЭТ 217-2018 позволяет воспроизводить, хранить и передавать единицу массовой доли неорганических компонентов в водных растворах в диапазоне от 10^{-9} до 10 %, со среднеквадратическим отклонением результатов измерений, не превышающим 4 % и относительной неисключенной систематической погрешностью, не превышающей 4 % при P=0,99.

Область применения ГЭТ 217-2018 – передача единиц (поверка, калибровка и аттестация) массовой доли и массовой концентрации неорганических компонентов в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индук-

тивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

В настоящее время ведутся исследования по разработке и производству многокомпонентных стандартных образцов металлов в водных растворах для передачи единиц высокоточным средствам измерений и стандартным образцам в данной области [1].

Государственный первичный эталон показателей pX активности ионов и массовой (атомной) доли дейтерия в жидкости ГЭТ 171-2026 позволяет воспроизводить, хранить и передавать значения активности различных ионов [2].

Государственный первичный эталон ГЭТ 171-2026 используется при проведении испытаний, в том числе рабочих эталонов активности ряда ионов в водных растворах (РЭАИ) [3], которые успешно применяются для поверки, калибровки и испытаниях в целях утверждения типа СИ на всей территории Российской Федерации.

В конце 2025 г. была введена в эксплуатацию ионохроматографическая система (анионная и катионная) последнего поколения, позволяющая определять ионный состав растворов и воды. Система предназначена для определения ионов с применением кондуктометрического детектирования, с использованием подавления фоновой электропроводности элюента. Достоинством такой системы является относительно небольшое время и высокая точность проведения анализа [4].

Введение ионохроматографической системы позволило:

1) исключить частое использование кулонометрической установки, входящей в состав ГЭТ 171-2026, и, как следствие, разгрузить государственный первичный эталон;

2) сократить время проведения анализа для контроля качества изготавливаемых РЭАИ;

3) проводить контроль чистоты химических реактивов и воды, используемых для изготовления РЭАИ;

4) подтвердить метрологические характеристики РЭАИ при выпуске из производства.

Подводя итоги проведенной работы, был сделан вывод о возможности использования хроматографической системы для контроля метрологических характеристик и оценки качества рабочих эталонов активности ионов, выпускаемых во ФГУП «ВНИИФТРИ». Так как данная система позволяет анализировать несколько типов анионов и катионов одновременно, то в будущем планируется отработка методики приготовления рабочих эталонов активности на основе ионов Ca^{+} [5], Mg^{+}, PO_4^{2-} и других, с последующим внесением в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Эквивалентность государственных первичных эталонов ГЭТ 217-2018 и ГЭТ 171-2026 подтверждается их постоянным участием в международных сличениях между эталонами других стран [6-8], организуемых как евро-азиатскими метрологическими организациями, так и головной метрологической организацией мира – Международным Бюро Мер и Весов.

Список источников

1. Столбоушкина Т. П., Стахеев А. А. Стандартные образцы для методов с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-СО), разработанные во ФГУП «ВНИИФТРИ» // Альманах современной метрологии. 2020. № 1 (21). С. 203-208.

2. Добровольский В. И. Прокунин С. В., Фролов Д. Д. Метрологическое обеспечение pX-метрии. Государственный первичный эталон показателей активности pX-ионов в водных растворах // Системы контроля окружающей среды – 2016: тезисы докладов Международной научно-технической конференции. Севастополь, 24–27 октября 2016 г. Севастополь: ИПТС, 2016. С. 36.

3. Ионохроматографическая система Aquion. Руководство по эксплуатации. Документ № 22176-97003. Издание № 02. Июнь 2016 г.

4. Разработка технологии изготовления рабочего эталона активности ионов кальция для поверки ионоселективных электродов / С. В. Прокунин, В. И. Добровольский, Л. В. Галкина, Д. А. Веньгина // Альманах современной метрологии. 2020. № 1 (21). С. 197-202.

5. Participation of VNIIFTRI in international comparisons in the field of physical-chemical measurements / V. I. Dobrovolskiy, N. G. Oganyan, S. V. Prokunin, A. A. Stakheev // Reference materials. 2018. Vol. 14, No. 1-2. P. 51–56.

6. Wang J., et al. Final report of the CCQM-K145: Toxic and essential elements in bovine liver. Metrologia. 2020. Т. 57. № 1 A. С. 08013.

7. Chao Jingbo et al. CCQM-K161 "Anions in Seawater" / Jingbo Chao, Liandi Ma, Vladimir I. Dobrovolskiy, Sergey V. Prokunin // Metrologia. 2024. 61 08016. URL: https://doi.org/10.1088/0026-1394/61/1A/08016.

УДК 543.42+543.51+543.55

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

А. Н. Путьмаков[1,3], И. А. Зарубин[1,2,3], С. Б. Заиграев[2,3], И. Д. Бурумов[1,3], Д. О. Селюнин[1,3]

[1] Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия
[3] ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия
E-mail: putmakov@vmk.ru

Актуальность экспрессного определения водорода в титановых сплавах обусловлена широким использованием их в авиастроении, судостроении, при создании космических аппаратов, а также водородной энергетике, где выход параметров материалов за допустимые пределы может привести к катастрофе. Разработано и производится ряд приборов для определения газовых примесей в металлах и сплавах различными методами, такими как

- метод плавления в инертном газе;
- метод изотопного уравновешивания;
- хроматографический метод;
- метод вакуумного плавления.

Перечисленные методы не отличаются экспрессностью и, как правило, достаточно трудоёмки.

Метод спектрального определения водорода в титановых сплавах предложен почти 100 лет назад, о чем за прошедший период написано масса публикаций и даже существуют отраслевые стандарты. Данный метод с применением импульсного разряда является одним из широкого используемых в авиационной промышленности благодаря сочетанию локальности и экспрессности анализа, а также наличию отраслевого стандарта ОСТ1-90034-81. Информативность метода улучшилась при использовании спектральных комплексов с регистрацией спектра на многоэлементные фотодиодные линейки, производства ВМК-Оптоэлектроника [1]. При создании комплекса применялись серийно выпускаемый спектрометр «Колибри-2», штатив «Кристалл» и модернизированный универсальный генератор «Везувий-3» [1]. Несколько таких приборов работает на предприятиях авиационной промышленности.

В данной работе сообщается об улучшении метрологических характеристик анализа за счет обдува разрядного промежутка инертным газом аргоном. Для этого разработан специальный узел держателя вольфрамового электрода с аргоновым обдувом и блоком регулировки расхода газа.

Импульсный разряд между подставным вольфрамовым электродом и пробой обеспечивается универсальным генератором Везувий-3 и дополнительной емкостью 100.0 микрофарад на 1000 В. Энергия разряда регулируется управляющим компьютером путем изменения напряжения от 200 до 1000 В. Излучение разряда регистрируется многоканальным спектральным прибором с возможным спектральным диапазоном от 200 до 1000 нм. Управление процессом анализа, регистрация и обработка спектров проводится с помощью электронного блока управления и ПО «Атом».

В качестве образцов использовались ГСО титановых сплавов. Установлено, что использование вольфрамового электрода вместо медного позволяет стабилизировать разряд и уменьшить влияние атмосферы, что привело к снижению СКО, до 5–10 %. Использование постоянного подставного электрода позволяет сократить время анализа, ввиду отсутствия необходимости смены и заточки медных электродов, до одной минуты. Внешний вид прибора показан на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид установки для определения водорода

Стабилизация импульсного разряда предложенным способом и одновременная регистрация излучения в широком спектральном диапазоне открывают перспективы для создания методики комплексного определения газообразующих примесей (H, N, C, O) в металлах и сплавах.

Список источников

1. Спектральное определение водорода в титановых и алюминиевых сплавах на установке «Зонд» компании «ВМК-Оптоэлектроника» / А. М. Новокрещеных, Т. П. Солодовникова, А. Н. Путьмаков, О. В. Пелипасов // Применение анализаторов МАЭС в промышленности: материалы XVI Межд. симпозиума. Новосибирск, 2016.

УДК 543.42+543.51+543.55

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ С НАСТРАИВАЕМЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ОРИГИНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРАМФЕНИКОЛА И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К НЕМУ БАКТЕРИЙ

Т. С. Свалова[1], А. А. Сайгушкина[1], Е. Д. Пантелеева[1], Ю. А. Квашнин[2], Е. В. Вербицкий[2], Т. Д. Мосеев[1], Т. В. Нечаев[1], М. В. Варакси[1], А. Н. Козицина[1]

[1]ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия
[2]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: t.s.svalova@urfu.ru

Портативные сенсорные платформы дополняют классический лабораторный анализ, обеспечивая быстрый и точный скрининг в медицине, экологии и пищевой индустрии. Одной из наиболее актуальных задач сегодня по-прежнему остается внелабораторный анализ остаточных количеств антибиотиков, например, хлорамфеникола, в объектах окружающей среды и продуктах питания ввиду недостаточного контроля всестороннего применения, высокой токсичности и стремительно развивающейся резистентности. Электрохимические сенсорные платформы на основе оригинальных производных карбазола в качестве элементов молекулярного распознавания небиологической природы, позволят реализовать количественный внелабораторный анализ с минимальными временными, материало- и трудозатратами, в том числе, за счет «тонкой настройки» аналитических и операционных характеристик рецепторного слоя сенсора на молекулярном уровне.

В настоящей работе реализован комплексный подход к разработке вольтамперометрических сенсоров с рецепторным слоем небиологической природы на основе оригинальных производных карбазола с различными сочетаниями электроннодонорных и акцепторных фрагментов, проявляющим комплементарность к хлорамфениколу посредством π–π-стэкинга, а также способных к ковалентному взаимодействию ним по механизму N-алкилирования. Аналитический сигнал формируется как за счёт собственной электрохимической активности аналита, так и в резуль-

тате окислительно-восстановительных превращений его металлокомплексов с ионами меди.

Применение расчётных и флуориметрических методов на этапе скрининга позволило оптимизировать поиск комплементарных пар «аналит-рецептор», а разработанные подходы к электрохимическому осаждению рецепторного слоя – достичь максимальной эффективной площади поверхности модифицированного электрода. Показано, что введение электроннодонорных фрагментов облегчают электроосаждение рецепторного слоя, максимальная константа связывания ($K \approx 1{,}1 \cdot 10^4$ M^{-1}) получена для оксим-амидинового производного карбазола. Предложен способ усиления аналитического сигнала за счет комплексообразования $Cu(ХАФ)_2$ в щелочной среде (pH = 12, $\beta_2 \approx 5{,}0 \cdot 10^5$ M^{-2}). Установлено, что комплексообразование сопровождается появлением нового катодного пика и усилением собственного электрохимического отклика аналита, вероятно, за счет синергии электрокаталитического и адсорбционного процессов. При выбранных рабочих условиях получена линейная градуировочная зависимость I(мкА) = (35,2±1,3)·C(мМ) + (0,76±0,05), предел обнаружения составил 0,2 мкМ, линейный диапазон 0,001 – 1 мМ, что достаточно для обнаружения следовых количеств антибиотика в объектах окружающей среды и продуктах питания. Сенсор успешно апробирован для обнаружения чувствительного к хлорамфениколу штамма *E.coli* в модельных суспензиях.

УДК 543.42+543.51+543.55

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В ПРОБАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

А. В. Сайко, А. Р. Цыганкова

Новосибирский институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: alphiya@yandex.ru

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с различными источниками возбуждения спектров – метод, отвечающий современным запросам в области определения элементного состава объектов различной природы как с точки зрения прецизионности, так и уровня пределов обнаружения аналитов [1]. Современные приборы обеспечивают возможность определения аналитов как в виде влажного и твердого аэрозоля, так и в виде газа [2]. Физические основы метода и особенности источников возбуждения спек-

тров (дуга постоянного тока, двухструйный дуговой плазмотрон, индуктивно-связанная плазма и др.) позволяют определять до 70 аналитов как основного, так и примесного состава. Важно отметить, что в силу природы спектральных линий аналитов, их интенсивность, следовательно и их пределы обнаружения могут существенно различаться [3]. По этой причине для обеспечения высоких аналитических характеристик при АЭС определении аналитов с низкими интенсивностями спектральных линий требуются специальные приёмы, позволяющие учесть и/или уменьшить влияние матричного компонента, либо увеличить интенсивность их спектральных линий.

К таковым можно отнести использование адекватных образцов сравнения [4, 5], буферизация [6], гидридная генерация [7], концентрирование примесей [8–10]. Перечисленные приемы имеют ряд достоинств и ограничений. В частности, использование адекватных образцов сравнения и буферизация требует наличия высокочистого материала по определяемым примесям; гидридная генерация и концентрирование примесей характеризуются высокой трудоёмкостью и сложностью процесса. В докладе будут рассмотрены возможности улучшения метрологических характеристик методик с применением перечисленных приемов. Будут приведены сравнения пределов обнаружения аналитов на примере конкретных объектов.

Список источников

1. Bings N. H., Bogaerts A., Broekaert J. A. C. Atomic spectroscopy //Analytical Chemistry. 2013. Vol. 85, № 2. P. 670–704. https://doi.org/10.1021/ac3031459

2. Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 11. С. 1106–1117.

3. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. Москва: Наука, 1965. 324 с.

4. Эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме / А. Р. Цыганкова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 3. С. 12–16.

5. Аналитическое сопровождение процесса получения теллура Т 000 / О. В. Лундовская [и др.] // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 9. С. 1024. https://doi.org/10.31857/S0002337X2209010X

6. Определение щелочных и щелочноземельных металлов в водах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой с добавлением стабилизирующего элемента / М. А. Васильева [и др.] // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77, № 12. С. 1065–1072.

7. Pohl P., Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 468, № 1. P. 71–79. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00602-5

8. Использование фракционного разделения основы и аналитов при атомно-эмиссионном спектральном анализе триоксида молибдена с индуктивно связан-

ной плазмой и электротермическим испарением проб / Н. С. Медведев [и др.] // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 6. С. 426–432. https://doi.org/10.7868/S0044450218060038

9. АЭС-ИСП анализ высокочистого кремния / А. В. Шаверина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 4. С. 9–13.

10. Guselnikova T. Y., Tsygankova A. R., Medvedev N. S. Matrix volatilization in a flow reactor for multi-element analysis of high purity germanium by ICP-MS // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2022. Т. 197. С. 106544. https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106544

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 125021302133-1.

УДК 006.9:006.91

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ: ЗАДАЧИ, СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Е. П. Собина, В. В. Студенок

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
E-mail: sobina_egor@uniim.ru

В Российской Федерации основы деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО) заложены в середине XX века. Служба прошла тернистый путь становления и в настоящее время имеет славную историю, богатые традиции, развитую нормативную базу.

Стандартные образцы (СО) – системообразующее звено цепи метрологического обеспечения измерений, обеспечивающее единство, согласованность и прослеживаемость результатов измерений. В современных условиях СО играют ключевую роль в эффективной деятельности метрологических служб, включая оценку компетентности лабораторий при аккредитации и межлабораторных сличительных испытаниях. СО выполняют функции эталонов различных уровней, включаются в государственные поверочные схемы, являются важным инструментом для обеспечения точности и достоверности измерений, что, в свою очередь, способствует повышению качества продукции и услуг, а также развитию науки и техники.

ГССО осуществляет деятельность по разработке, испытанию и внедрению СО состава и свойств веществ и материалов для обеспечения единства измерений на основании Федерального закона «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ. Научное и методическое обеспечение работы ГССО осуществляет Научный методический центр ГССО (НМЦ ГССО), функции которого выполняет ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», а рабочим аппаратом обозначен Уральский НИИ метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Фундаментом деятельности, аналитической и регистрационной основой ГССО является Государственный реестр утвержденных типов СО Российской Федерации (далее – Госреестр), на основе данных из которого формируется раздел «Утвержденные типы СО» ФИФ ОЕИ. За весь период деятельности ГССО в Госреестре зарегистрировано почти 14 тыс. утвержденных типов СО. Из них на данный момент действующих типов СО более 5 тыс.

За последние несколько лет были реализованы масштабные целевые проекты по разработке новых типов стандартных образцов. Среди них реализован проект по гранатовой поддержке в разработке СО фармацевтических субстанций, успешно окончены работы в рамках Опытно-конструкторской работы (ОКР) «Разработка и выпуск нового комплекса стандартных образцов для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического суверенитета Российской Федерации» (ОКР «Суверенитет»), которая была направлена на замещение стандартных образцов импортного производства, ушедших с российского рынка, и на создание совершенно новых эталонных материалов, итогом проведенных работ стали разработка и серийное производство 138 новых типов СО и 43 новых типов мер.

Вступившие в силу изменения законодательства в области обеспечения единства измерений во многом коснулись деятельности, связанной с разработкой, испытаниями и выпуском СО из производства. Как известно, все измерения, проводимые при разработке, испытаниях и выпуске из производства стандартных образцов утвержденного типа относятся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (ГРОЕИ). Очередной комплекс изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ, вступающих в силу 1 марта 2025 г непосредственно касается этой деятельности. Так, измерения, относящиеся к сфере ГРОЕИ, к которым относятся, как сказано выше, все измерения, проводимые при разработке, испытаниях и выпуске из СО производства, должны выполняться по первичным референтным методикам измерений, референтным методикам измерений и другим аттестованным методикам, сведения о которых внесены в ФИФ ОЕИ. Это положение не допускает к применению в сфере ГРОЕИ методик измерений,

содержащихся в межгосударственных и национальных стандартах, сведения о которых не внесены в ФИФ ОЕИ. Учитывая, что при проведении межлабораторного эксперимента (МЛЭ), как одного из признанных в том числе на международном уровне, способов установления аттестованного значения СО, зачастую используются именно стандартизованные методики измерений, перед производителями СО стоит задача поиска участников МЛЭ, обладающих аттестованным методикам измерений, сведения о которых внесены в ФИФ ОЕИ. На этом фоне возросла роль государственной эталонной базы, включающей Государственные эталоны и Государственные первичные референтные методики измерений (ГПРМИ), в обеспечении метрологической прослеживаемости и поддержании деятельности производителей СО при разработке новых типов СО и серийном выпуске утвержденных ранее типов СО.

Также одним из новшеств Федерального закона № 102-ФЗ является введение метрологической экспертизы технической документации стандартных образцов при внесении изменений в сведения об утвержденном типе СО. Объем метрологической экспертизы установлен проектом приказа Минпромторга России от 28.08.2020 № 2905 в редакции планируемых изменений. При проведении метрологической экспертизы с целью выдачи заключения о возможности продления срока действия утвержденного типа СО испытателем должно быть проверено соответствие СО требованиям нормативных документов и Федерального закона № 102-ФЗ. А с учетом вышеизложенных изменений в части ограничения применения в сфере ГРОЕИ методик измерений, содержащихся в межгосударственных и национальных стандартах, продление срока действия утвержденного типа СО, аттестованное значение которого установлено методом МЛЭ на основании результатов измерений, полученных по стандартизованным методикам измерений становится невозможным ввиду несоответствия национальному законодательству в области обеспечения единства измерений.

В современных условиях основными задачами ГССО становятся:

– обеспечение метрологической прослеживаемости аттестованных значений СО при производстве СО действующих типов, разработках и испытаниях в целях утверждения типа новых СО с учетом развития эталонной базы и системы первичных референтных методик измерений Российской Федерации;

– анализ и актуализация действующего комплекса документов по стандартизации в области СО;

– совершенствование системы и деятельности ГССО с целью сокращения сроков постановки на производство новых типов СО и обеспечения предприятий и организаций, требуемым объемом СО действующих типов на основе регулярного мониторинга потребностей и возможностей

производства СО в Российской Федерации при безусловном соблюдении действующих в Российской Федерации обязательных метрологических требований.

УДК 543.42+543.51+543.55

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ НА ПРЕЦИЗИОННОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ АФФИННОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ПО СДВИГУ ПОДВИЖНОСТИ

В. В. Сурсякова

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр» СО РАН, г. Красноярск, Россия
E-mail: viktoria_vs@list.ru

Комплексообразование лежит в основе многих методик анализа и одна из основных его количественных характеристик – константа устойчивости образующегося комплекса (константа связывания, образования или ассоциации). Удобным, современным и эффективным методом изучения комплексообразования является метод аффинного капиллярного электрофореза (АКЭ). Для определения констант устойчивости комплексов методом АКЭ измеряют электрофоретическую подвижность аналита с применением ряда фоновых электролитов, содержащих разные концентрации лиганда, и на основе этой зависимости рассчитывают константу. Некоторые лиганды, будучи добавленными в фоновый электролит, изменяют его вязкость, а это в свою очередь ведет к изменению подвижностей. Для вычитания эффекта изменения вязкости используют специальную корректирующую поправку. При изучении комплексообразования методом АКЭ автором было замечено, что иногда относительное стандартное отклонение (ОСО) поправки на изменение вязкости больше в 2–3 раза ОСО подвижности. Это может быть обусловлено нестабильностью давления при измерении поправки с применением системы КЭ. Однако зависимость давления от времени может быть записана, а потом обработана и рассчитаны нормированные времена, относящиеся к фиксированному значению давления. Это могло бы повысить прецизионность измерения поправки на изменения вязкости и самих констант устойчивости. Также было бы интересно оценить насколько существенная систематическая ошибка в определяемых

константах устойчивости методом АКЭ возникает от неучета времени роста напряжения. В литературе работ с таким оценками не найдено.

Целью данной работы являлось изучения влияние способов обработки данных на прецизионность и правильность определения констант устойчивости методом АКЭ. В качестве примеров рассмотрено комплексообразование типа «гость-хозяин» бензоата (В) и его производных (м-и п-нитро-, а также п-хлорбензоаты, m-NO_2-B, p-NO_2-B и p-Cl-B) с бета-циклодекстрином (β-ЦД). По литературным данным константа устойчивости бензоата с β-ЦД составляет около 20 M^{-1} [1].

Были зарегистрированы электрофореграммы разделения исследованных ионов с применением фоновых электролитов, содержащих 0-10 мМ β-ЦД, используя систему КЭ Agilent 7100 (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Рассмотрено шесть способов расчета поправки на изменение вязкости:

1) как отношение времени нейтрального соединения, диметилсульфоксида (ДМСО), получаемого при 0 кВ и 100 мбар, для текущего фонового электролита, к такому времени для фонового электролита без добавок;

2) из линейной концентрационной зависимости с двумя подбираемыми параметрами»;

3) из линейной концентрационной зависимости с одним подбираемым параметром (наклон, y-отрезок = 1);

4–6) аналогично способам 1–3, но времена ДМСО рассчитывались через интеграл давления.

Были рассчитаны подвижности и константы устойчивости четырех аналитов всеми шестью способами (пример приведен в таблице 1, величины *K* в пределах 95 % доверительного интервала одинаковые для всех шести способов), а затем ошибка в полученных константах устойчивости. Найдено, что в целом использование интеграла давления не дает преимуществ (рис. 1А, сравните столбцы 1–3 и 4–6 для каждого аналита). Установлено, что использование линейного уравнения с двумя подбираемыми параметрами для расчета поправки на изменение вязкости в целом повышает прецизионность определения констант устойчивости по сравнению с использование линейного уравнения с одним подбираемым параметром или простого отношения времен ДМСО. Для относительно слабого комплексообразования (30–50 M^{-1} для комплексов бензоата и м-нитробензоата с β-ЦД) наблюдается заметное повышение точности, до двух раз, из-за меньшего изменения подвижности с ростом концентрации лиганда в фоновом электролите. Показано, что неучет того, что напряжение в системе КЭ устанавливается не моментально, приводит к значимой отрицательной систематической ошибке в значениях констант устойчивости и такой неучет также особенно сильно влияет на относительно слабое комплексообразование (рис. 1Б).

Таблица 1

Значения констант устойчивости *K* исследованных ионов с β-ЦД и ионные подвижности, найденные методом нелинейной регрессии для второго способа получения поправки на изменение вязкости. После «±» показан 95 % доверительный интервал. $t_{0,95,\,4}$ = 2,78 (n = 7)

Ион	*K* (M^{-1})	Ионная подвижность (10^{-9} $м^2В^{-1}с^{-1}$)	
		μ_A	μ_{AL}
B	34 ± 11	30,64 ± 0,06	14,1 ± 4,0
m-NO2-B	40 ± 8	29,19 ± 0,05	12,5 ± 2,3
p-NO2-B	84 ± 12	29,0 ± 0,1	10,5 ± 1,6
p-Cl-B	116 ± 12	28,6 ± 0,1	10,1 ± 1,0

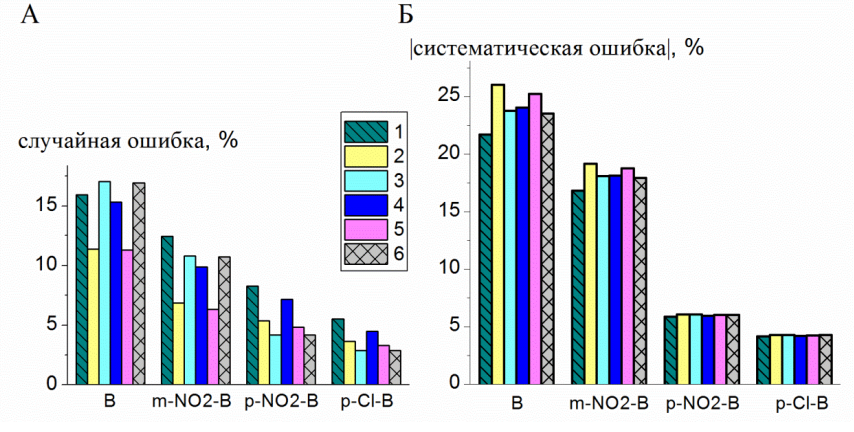


Рис. 1. Влияние способа обработки данных на величину случайной ошибки определения констант устойчивости, % (*SE*/*K*·100 %, *SE* – стандартная ошибка, рассчитанная при нелинейной регрессии в OriginPro 8.1) (А) и систематическая ошибка в значениях констант устойчивости от неучета времени роста напряжения (Б)

Список источников

1. Quantitative description of analyte migration behavior based on dynamic complexation in capillary electrophoresis with one or more additives / X. Peng, M.T. Bowser, Ph. Britz-McKibbin [et al.] // Electrophoresis. 1997. Vol. 18. P. 706–716. DOI: 10.1002/elps.1150180509

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, проект FWES-2026-0011, с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

УДК 543.42+543.51+543.55

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВ

С. В. Темерев, В. А. Петухов

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

Антипирин, амидопирин, сульфосалициловая, салициловая, ацетилсалициловая кислоты – известные лекарственные средства в России внесены в справочные издания, базы данных и представляют интерес как аналитические реагенты.

Антипирин (AntH) – жаропонижающее, противовоспалительное, болеутоляющее средство применяется для синтеза анальгина. Как аналитический реагент подробно исследован и апробирован в работах Виктора Петровича Живописцева и пермской школой химиков – аналитиков.

Широкое распространение антипирин получил в аналитической химии в результате синтеза антипириновых красителей и, особенно, диантипирлметанов $(Ant)_2$ CHR. Подробная информация о работах по использованию R-диантипирилметанов для концентрирования, разделения и определения элементов представлена в библиографическом указателе [1].

Антипирин (AntH) реагент:

– для гравиметрического определения Cd, Sc, W;

– нефелометрического – Hg, Cd, Bi, Sb, P;

– фотометрического – K, Ca, Co, Fe, нитритов;

– экстракционное концентрирование Co, Pd, Au, In, Zr, Th;

– экстракция без органического растворителя.

Особенно значимо эстракционное концентрирование веществ in situ в системах ВОДА – ПРОИЗВОДНОЕ ПИРАЗОЛОНА – ТВЕРДАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА в сочетании с инструментальными методами.

В работе [2] апробирована система без растворителя H_2O- AntH-HSSA с протолитическим взаимодействием компонентов для экстракционно-инструментального определения ртути в традиционных компонентах химико-аналитического контроля экосистем: снеговая, речная вода, твердые частицы снега, речные взвеси, почва, донные отложения и речная рыба. В качестве регистрации аналитического сигнала использованы два независимых инструментальных метода: атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) «холодного пара» и инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Применение антипирина и сульфосалициловой кислоты обеспечивает in situ низкие пределы обнаружения водорастворимых форм токсиканта в

фильтратах снеговой воды и продемонстрированы новые возможности применения вольтамперометрии с помощью модифицирования твердого электрода ионной по природе и органической по составу, получаемой в виде нижней фазы в системе в результате протолитического взаимодействия слабого основания и твердой органической кислоты. Препаративный синтез ионных жидкостей (ИЖ) – дорогостоящая процедура. Кроме того применение ИЖ в анализе сдерживает неопределенностью воды в структуре ионных ассоциатов, например $[AntH^+]\cdot[AcSal^-]$, предложенный в работе[3] в качестве легкоплавкого расплава для группового концентрирования ионов из кислых водных растворов. Ацетилсалициловая кислота AcSalH (аспирин) – популярное лекарственное средство, твердое вещество с температурой плавления 141–144 °C и молярной массой 180,2 г/моль. Ацетилсалицилат антипириния плавится при 84–85 °C, образуя расплав с плотностью 1,20 г/см^3. Авторы рекомендуют использовать стехиометрический расплав реагентов. При взятии навесок на технических весах погрешности минимальны вследствие близости молярных масс реагентов. В работе показано, что ацетилсалицилат антипириния проявляет типичные свойства ионообменного экстрагента. В кислой среде он присоединяет протон к атому кислорода карбонильной группы, превращаясь в ониевый катион, в свою очередь, способный ассоциировать

ацидокомплексы элементов $MX_n^{(Z-n)}$.

$$x[Ant\cdot H]^+\cdot[AcSal]^- (оф) + M^{Z+}(вф) + nX^-(вф) \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow[xAnt\cdot H]^+\cdot[(x-n)AcSal\cdot MX_n^{(Z-n)}]^-(ОФ) + n[AcSal]^-(ВФ) ,$$

где $[X^-]$ - однозарядный анион.

Прогнозирование эффективности извлечения основано на концепции 60-х гг. XX века жестких, мягких кислот и оснований Пирсона и позволяет однократной экстракцией расплавом эффективно концентрировать более 15 элементов.

Сочетание концентрирования в расплав с эмиссионной спектрометрией ЭС ИСП предоставляет новые возможности химико-аналитического контроля текущего и перспективного состояния компонентов экосистем.

Перспективны не только легкоплавкие расплавы, но и традиционные экологичные системы с растворителем. Весьма перспективен в качестве реагента иодантипирин, который известен как эффективное противовирусное средство.

Разработан комплекс экстракционно-атомно-абсорбционных методик определения ртути, кадмия, висмута с аналитическим применением системы «вода-иодантипирин-пропиленкарбонат». Однократной экстракцией

ионных форм ртути, висмута, кадмия достигается количественное извлечение аналитов из кислых хлоридных растворов [4].

Список источников

1. Петров Б. И., Москвитинова Т. Б. Использование R – диантипирилметанов для концентрирования, разделения и определения элементов: библиографический указатель. Пермь: ПГУ, 1987. 20 с.

2. Темерев С. В. Определение ртути в водных экосистемах // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63, № 3. С. 322–326.

3. Темерев С. В., Петров Б. И., Савакова Ю. П. Групповое концентрирование ионов из кислых водных растворов легкоплавким экстрагентом // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 8. С. 1–6.

4. Электронный отчет Научного Совета по аналитической химии РАН. Отчет за 2024 год. Москва. 2025. С. 150. http://www.wssanalytchem.org/nsakh/site Pages/reports.aspx

УДК543.42+543.51+543.55

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ И ВОЛЬФРАМА В СПЛАВАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛЬНОСОЛЬВАТИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Трубачев, Л. В. Трубачева

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия
E-mail: trub_av@mail.ru

Электровосстановление Re(VII) и W(VI) в различных типах водных сред связано с образованием нескольких максимумов тока разной природы в достаточно широкой области потенциалов, величина которых зависит от концентрации ионов неорганического электролита, что затрудняет их аналитическое применение. Известно, что использование в вольтамперометрии минерально-органических электролитов с высокой сольватирующей способностью в качестве фоновых сред обеспечивает получение селективных электроаналитических откликов при требуемой точности и чувствительности определения. В данной работе изучена возможность одновременного вольтамперометрического определения рения и вольфрама в славах «ВР» в применением минерально-органического фоновых электролитов, содержащих в качестве сильносольватирующего растворителя диметилсульфоксид (ДМСО).

Найдено, что Re(VII) в сернокислых растворах ДМСО восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженного пика тока (E_P = –0,43 В), форма которого не зависит от концентрации компонентов фона в области содержаний 5–7 моль/л ДМСО/H_2SO_4, при этом процесс электровосстановления протекает необратимо с участием трех электронов. Максимальный катодный ток Re(VII) в данных условиях линейно зависит от его содержания в растворе в области концентраций от $1{,}5\cdot10^{-5}$ до $2{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л, при этом ионы W(VI) не оказывают влияния на значения потенциалов и токов восстановления Re(VII) в данных условиях. W(VI) в концентрированных сернокислых растворах ДМСО также восстанавливается на электроде с образованием хорошо выраженного пика тока (E_P = –0,73 В), форма которого не зависит от концентрации компонентов фона в области содержаний 5–7 моль/л ДМСО/H_2SO_4. Электровосстановление протекает необратимо с участием одного электрона, при этом линейная зависимость максимального тока W(VI) от его содержания в растворе сохраняется в пределах от $1{,}0\cdot10^{-4}$ до $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л W(VII), а ионы Re(VII) не оказывают влияния на вольтамперометрическое поведение W(VI).

На основании полученных результатов разработана методика одновременного вольтамперометрического определения рения и вольфрама в сплавах «ВР». Выполнение определения сводится к следующему: навеску сплава массой ⌣50 мг растворяют в 10 мл 5 М серной кислоты с добавлением небольшого количества азотной кислоты (пл.1,40 г/см^3) при нагревании. По окончании растворения навески прибавляют 10 мл серной кислоты (пл.1,84 г/см^3) и нагревают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емк.50 см^3 и доводят объем до метки серной кислотой (пл.1,84 г/см^3). Для определения рения(VII) и вольфрама(VI) аликвотную часть полученного раствора объёмом 10 мл помещают в мерную колбу емк. 25 см^3, содержащую 15 мл диметилсульфоксида, охлаждают, доводят объем до метки серной кислотой пл. 1,84 г/см^3 и тщательно перемешивают. Аликвоту рабочего раствора объемом 10 мл помещают в электролизер и снимают вольтамперограмму в области потенциалов от –0,2 В до –0,8 В, фиксируя катодный пик рения(VII) при –0,43 В и вольфрама(VI) при –0,73 В. Расчет содержания металлов проводят по градуировочному графику.

УДК 543.42+543.51+543.55

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ПАРА В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Н. Н. Ухова, Т. Ю. Черкашина, Г. В. Пашкова

Институт земной коры Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: nat_uhova@crust.irk.ru

Ртуть (Hg) относится к наиболее опасным токсичным элементам и входит в первую группу химических веществ по классификации ВОЗ и Программы ООН по окружающей среде. Кроме того, ртуть является элементом-спутником золотого оруденения, что делает актуальным её определение в осадочных породах при прогнозно-поисковых работах.

В данной работе представлены результаты валидации методики количественного определения общей ртути в осадочных породах различного вещественного состава (туфопесчаники, доломиты, мергели, суглинки, алевролиты), а также в вулканических пеплах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией холодного пара (ААС–ХП) Ссылка на руководство?

Измерения выполнены на атомно-абсорбционном анализаторе РА-915М с приставкой ПИРО-915+ (Lumex, Россия) с Zeeman-коррекцией неселективного поглощения при длине волны 253,7 нм. Пробы твердых геологических материалов подвергались термическому разложению при 700 °С без предварительного кислотного вскрытия. Калибровка анализатора выполнена с помощью ГСО раствора Hg(II) 7879-2001 в диапазоне 0,01–1,0 мг/дм³ (R^2 = 0,9997). Предел обнаружения (LOD) составил 0,005 мг/кг.

Контроль точности результатов ААС–ХП выполнен с использованием четырёх стандартных образцов с различными матрицами: СДПС-3 (дерново-подзолистая супесчаная почва), GSS-6 (почва, Китай), JSd-2 (донный осадок, Япония) и SDO-1 (сланец, USGS) с содержанием Hg в диапазоне 0,077–0,290 мг/кг. В таблице 1 представлены результаты атомно-абсорбционного определения ртути ($C_{ААС}$) с учетом расширенной неопределенности (U, k = 2), полученные для 6 параллельных измерений (n = 6). Относительное расхождение между известными значениями и экспериментальными результатами (δ, %) составило 1,8–11,7 % и носит случайный характер.

Таблица 1

Результаты определения ртути в стандартных образцах, мг/кг

СО	Известное значение	$C_{ААС} \pm U$ ($k = 2$, $n = 6$)	δ, %
GSS-6	(0,077)	0,075 ± 0,034	2,6
JSd-2	(0,110)	0,108 ± 0,032	1,8
SDPS-3	0,290 ± 0,04	0,324 ± 0,097	11,7
SDO-1	0,190 ± 0,09	0,202 ± 0,061	6,3

Оценка внутрилабораторной прецизионности выполнена для 11 проб осадочных горных пород (туфопесчаники, доломиты, мергели, суглинки, алевролиты) в диапазоне содержаний Hg 0,006–0,281 мг/кг. Относительное расхождение между дубликатами, выполненными с интервалом 2 месяца, составило 6,45–18,2 % для низких концентраций (< 0,042 мг/кг) и 0,7–2,8 % для высоких (> 0,17 мг/кг). Для проб с концентрациями на уровне LOD рекомендовано увеличение числа параллельных определений для повышения надежности результатов.

Описанная методика была дополнительно апробирована на образцах вулканических пеплов (вулкан Шевелуч, п. Ключи, Камчатка), интервал содержаний общей ртути составил 0,084–0,151 мг/кг.

Методика определения ртути методом ААС ХП может быть рекомендована для рутинного геохимического мониторинга, оценки фоновых содержаний и геохимического картирования потенциально золотоносных территорий.

Список источников

1. Анализаторы ртути. RA-915M. Руководство по эксплуатации. Санкт-Петербург, 2023.

2. Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах почв, грунтов, в том числе тепличных, глин и донных отложений атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915М. ПНД Ф 16.1:2:2.2.80-2013. Москва, 2013. 24 с.

3. Программное обеспечение РАПИД. В0100-00-00-00 ИН. Санкт-Петербург, 2023. 9 с.

4. Смагунова А. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 25-77-30006, https://rscf.ru/project/25-77-30006/, Палеогеодинамические реконструкции и изучение месторождений на основе методов аналитической химии и геохронологии.

УДК 543.554.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИОННЫМ ПЕРЕНОСОМ

А. А. Холопкина, Л. Ю. Мартынов, Т. М. Байгильдиев, И. А. Родин

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: shev@igc.irk.ru

Пер- и полифторалкильные соединения (ПФАС) – это группа синтетических веществ, широко применяемых в промышленности и потребительском секторе. Из-за высокой химической стабильности и способности к биоаккумуляции в живых организмах ПФАС подолгу сохраняются в окружающей среде, представляя серьезную экологическую угрозу [1]. Своевременное обнаружение ПФАС критически важно для успешной рекультивации загрязненных территорий, контроля качества воды и сохранения экосистем в целом. Для идентификации и количественного анализа ПФАС во всем мире активно разрабатываются быстрые, простые и чувствительные экспресс-методы для работы непосредственно на месте (on-site). Одним из способов прямого определения ПФАС является вольтамперометрия (ВА) на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ITIES) [2]. Метод основан на обратимом межфазном переносе ионизированных форм ПФАС через поляризованную границу «вода / мембрана / органический растворитель» с последующим амперометрическим детектированием. Цель настоящей работы – изучение процесса ионного переноса на примере аниона перфтороктановой кислоты (ПФОК) на микро-ITIES и его применении для электрохимического определения ПФАС в водных средах.

Реакция ионного переноса ПФОК на μ-ITIES исследована методами циклической и квадратноволновой вольтамперометрии (КВ ВА) в системе вода/*о*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ). В целях практической реализации метода применен портативный амперометрический датчик оригинальной конструкции, ключевым элементом которого является микроперфорированная лавсановая плёнка толщиной 10 мкм, содержащая 819 микроотверстий диаметром 40±4 мкм. Плёнка выполняет функцию гидрофобной несущей подложки, в микроотверстиях которой формируется упорядоченный массив индивидуальных жидкостных микрограниц раздела вода/*о*-НФОЭ; такая конфигурация обеспечивает механическую стабиль-

ность межфазной поверхности и высокую воспроизводимость аналитического сигнала (рис. 1).

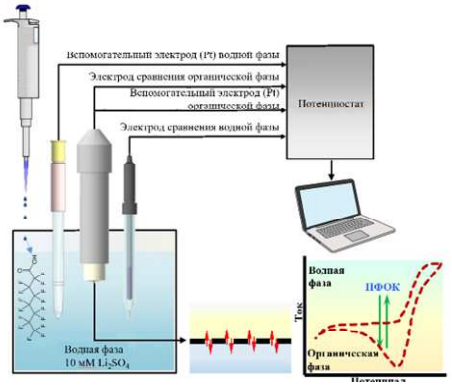


Рис. 2. Схема электрохимической установки для проведения вольтмперометрических измерений на микро-ITIES

На основании циклических вольтамперограмм определены ключевые термодинамические параметры межфазного переноса: гальвани-потенциал переноса ПФОК $\Delta_o^w\varphi$ = –161 мВ, потенциал полуволны $\Delta_o^w\varphi_{1/2}$ = –235 мВ, свободная энергия Гиббса $\Delta_o^w G_{tr}^0$ = 15.5 кДж/моль и коэффициент межфазного распределения $lgP_{o-НФОЭ}$ = -2.7. Из анализа влияния скорости сканирования потенциала (v) на ток пика (I_n) (o-НФОЭ → H_2O) установлена линейная зависимость, описываемая уравнением регрессии:

$$I_п[А] = 7.5 \cdot 10^{-9} \cdot v^{0.5}[В/с^{0.5}] + 1 \cdot 10^{-8},\ R^2 = 0.988.$$

На основе уравнения Рэнделса-Шевчика и правила Вальдена рассчитаны коэффициенты диффузии в органической (o) и водной фазе (w): $D^o = 1.43 \cdot 10^{-7}$ см^2/с, $D^W = 1.98 \cdot 10^{-6}$ см^2/с.

В режиме КВ ВА исследована зависимость силы тока $I_п$ от концентрации C_{PFOA^-} при переходе из органической фазы в водную и получена линейная зависимость с уравнением регрессии: $I_п[мкА] = 0.03 \cdot C_{PFOA^-}[моль/л] + 0.04$, R^2 = 0.988. Линейный диапазон отклика составил $10^{-5} \div 10^{-4}$ моль/л, предел обнаружения (3σ критерий) равен $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л (2.5 мг/л).

Для повышения чувствительности определения проводились измерения в инверсионном режиме с предварительным накоплением аналита в органической фазе. При увеличении времени накопления пик возрастал вплоть до 60 с и по сравнению с режимом без накопления сигнал увеличивается в 1.8 раз. Оптимальным временем накопления было выбрано 60 с и предел обнаружения составил $1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л (0.41 мг/л).

Валидация разработанной методики осуществлена путем анализа модельных растворов, а также образцов питьевых и природных вод с применением метода «введено-найдено». Соответствующие экспериментальные данные систематизированы в таблице 1.

Таблица 1

Результаты вольтамперометрического определения ПФОК в растворах (n = 6, P = 0.95)

Объект анализа	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	
		BA-ITIES	R^*, %
Модельный раствор	$4 \cdot 10^{-6}$	$(3.97 \pm 0.69) \cdot 10^{-6}$	99
Минеральная вода	$4 \cdot 10^{-6}$	$(4.40 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	110
Водопроводная вода	$8 \cdot 10^{-6}$	$(8.58 \pm 0.28) \cdot 10^{-6}$	107
Речная вода	$1 \cdot 10^{-5}$	$(0.99 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	99

$^*R = C_{экп}/C_{доб} \cdot 100\%$, где $C_{экп}$ – концентрация аналита, экспериментально найденная в пробе после внесения добавки, $C_{доб}$ – концентрация внесенной добавки.

Практическая применимость разработанного вольтамперометрического метода продемонстрирована при определении ПФОК в двух образцах текстильных материалов (спецодежда пищевых производств). Методика анализа включала экстракцию ПФОК метанолом, центрифугирование и последующее вольтамперометрическое детектирование. Для оценки правильности результатов параллельно проводили независимый анализ методом ВЭЖХ-МС. Содержание ПФОК в образце №1 составило 0.125 ± 0.025 мг/г (BA-ITIES) и 0.100 ± 0.010 мг/г (ВЭЖХ-МС); в образце №2 — 0.572 ± 0.110 мг/г (BA-ITIES) и 0.598 ± 0.060 мг/г (ВЭЖХ-МС) при P = 0.95, n=3. Сравнение полученных массивов данных с помощью критериев Фишера ($F_{эксп} < 4.387 < F_{табл} < 19$) и Стьюдента ($t_{эксп} < 1.752 < t_{табл} < 2.776$) подтвердило отсутствие систематической погрешности и статистически значимых различий между методами, что доказывает высокую точность и надежность предложенного подхода.

Вольтамперометрия на микро-ITIES открывает новые возможности для определения и молекулярного распознавания поли- и перфторалкильных соединений, не требуя протекания окислительно-восстановительных реакций, и может служить надежной платформой для создания электрохимических сенсоров. Метод применим как для фундаментального исследования физико-химических свойств перфторированных соединений, так и для их детектирования в объектах окружающей среды.

Список источников

1. Zarębska M., Bajkacz S. Poly– and perfluoroalkyl substances (PFAS) – recent advances in the aquatic environment analysis // TrAC – Trends Anal. Chem. 2023. Vol. 163.

2. Lamichhane H.B., Arrigan D.W.M. Electroanalytical chemistry of per- and polyfluoroalkyl substances // Curr. Opin. Electrochem. Elsevier B.V., 2023. Vol. 40. P. 101309.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-02081, https://rscf.ru/.

УДК 543.42+543.51+543.55

МНОГОМЕРНЫЕ ГРАДУИРОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ: СТРУКТУРА И ТИПЫ МОДЕЛЕЙ

Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: shev@igc.irk.ru

Для комплексного изучения природных объектов существует немного многоэлементных методов с такими богатыми аналитическими возможностями, как у атомно-эмиссионной спектрометрии – одного из старейшего аналитического инструментального метода. Природные объекты по своему происхождению многомерны, поэтому наибольший интерес представляют многомерные подходы для одновременного анализа разнотипных объектов (горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, руд и продуктов их переработки) прямыми методиками атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС ДР) [1].

Благодаря современным достижениям в области инструментальной аналитической химии регистрация множества аналитических сигналов в спектре одного объекта позволяет одновременно определять всё большее число элементов с более низкими содержаниями, дополнительно уточнять формы вхождения элементов и структуру веществ. Эти достижения опираются на совершенствование приборов и применение специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов в эмиссионных спектрах, чтобы снизить затраты при улучшении точности аналитических результатов. В связи этим, стало эффективным использование многомерных математических способов обработки спектральных данных, в том числе и на этапе градуирования. Однако определение связи между измеряемым свойством и содержанием аналитов усложняется тем, что для образцов, содержащих несколько форм вхождения элементов, может присутствовать несколько не повторяющихся видов влияний [2]. Бесчисленное число публикаций с описание новых или улучшенных аспектов градуировки указывает на развитие научных исследований в области градуирования и касаются разнообразных аналитических методов, но не АЭС ДР. В этих работах показано, что оптимальный тип градуировки для

одного набора данных не может остаться таким же при изменении набора данных, поскольку предсказательная способность разных типов градуировки всегда зависит от структуры используемых аналитических данных [3].

Таким образом, цель исследования заключалась в нахождении и апробации различных наборов аналитических линий и стандартных образцов, необходимых для моделей n-мерного градуирования в методике дугового атомно-эмиссионного определения валовых содержаний макро- и микроэлементов в геологических пробах и улучшения правильности результатов анализа при обработке спектральной информации, полученной с помощью спектрального комплекса ДФС-458С с фотодиодными линейками МАЭС. Кроме этого, в работе проведена верификация этих многомерных моделей для одновременного анализа разнотипных объектов методом АЭС ДР.

Многомерное градуирование применено к спектрам, зарегистрированным в условиях методики прямого одновременного атомно-эмиссионного определения массовых долей макро- и микроэлементов (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, Ti, Ba, Sr, B, P, Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Pb, Zn, Mo, W, Sn, Ga, Ge, Be, Ag, As, Bi, Cd, Sb, Te, Zr, Nb, Y, La и Zr) по способу полного испарения из канала графитового электрода в дуговой разряд вещества образцов разного состава и генезиса [4]. В методике не используется изменение агрегатного состояния анализируемого вещества, поэтому при введении вещества в плазму дугового разряда проявляются систематические погрешности, обусловленные разнообразным минеральным и гранулометрическим составом. Для разных типов аналитов (макро- и микроэлементы) требуются специфические подходы к структурированию наборов аналитических линий и стандартных образцов.

Линии макроэлементов испытывают меньше спектральных помех, чем линии микроэлементов, поэтому при многомерном градуировании для снижения взаимного влияния (матричных эффектов) рассмотрены варианты МЛР-градуировки с изменяемой структурой по числу аналитов и их спектральных линий. Тогда как при определении содержания микроэлементов дополнительно с МЛР-градуировками были изучены РПЛС-градуировки со структурой данных, включающих группы линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии), линий макроэлементов и линий-аналогов мешающих элементов.

В любом случае, содержание аналитов в пробах устанавливается по спектрам градуировочных образцов, к которым относятся сертифицированные стандартные образцы и референтные материалы состава природных и техногенных сред. Корректность предлагаемых структур и моделей многомерных градуировок оценены с помощью стандартных образцов разнообразных природных сред и размаха относительной погрешности [4]. Размах относительной погрешности является интервальной оценкой

качества градуировки при обучении и тестировании без ограничений на тип и размерность градуировочной модели.

В исследовании показано, что для проб неизвестного состава предпочтительней применять единые для групп аналитов многомерные градуировки, построенные по стандартным образцам разнообразного состава и генезиса. С помощью многомерных градуировок, которые учитывают возможное спектральное и матричное влияние в образцах, для ряда элементов расширены диапазоны определяемых содержаний и улучшена точность результатов. Однако для такого градуирования при анализе образцов неизвестного состава требуются обучающие выборки градуировочных образцов, охватывающие широкий диапазон объектов при наибольшей вариации содержаний макро- и микроэлементов.

Список источников

1. Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 296–307. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.006

2. Danzer K. Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals. Berlin: Springer. 2007. 339 p. DOI: 10.1007/978-3-540-35990-6

3. Raposo F. Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review // Trends in Analytical Chemistry. 2016. Vol. 77. P. 167–185. DOI: 10.1016/j.trac.2015.12.006

4. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005. Т. 71, № 10. С. 10–16.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме НИР № 0284-2026-0010 «Совершенствование метрологического и методического обеспечения физико-химических исследований природного и техногенного вещества в науках о Земле».

УДК 543.42+543.51+543.55

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОЛОКОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНЕСТЕТИКОВ

Е. В. Шаброва, М. А. Бухаринова, Е. И. Хамзина

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: lena_karasova@mail.ru

Местные анестетики широко применяют в различных областях медицины. Они эффективно, безопасно и точечно исключают болевые ощущения во время медицинских процедур, обеспечивая целенаправленную блокаду натриевых каналов и передачу нервных импульсов, при этом сохраняя сознание и когнитивные функции. Для местных анестетиков характерен иерархический порядок: сначала прерывается боль мелких вегетативных волокон, затем сенсорные пути, а при высоких концентрациях блокируются двигательные функции. Продолжительность действия анестетиков варьируется от 30 минут до 12 часов. Местные анестетики делятся на две основные группы: аминоамиды и аминоэфиры. Они могут вызывать системную токсичность при внутримышечном или пероральном введении в больших дозах. Симптомы проявляются со стороны центральной нервной системы и включают возбуждение, судороги, помутнение зрения, нарушения слуха. Все местные анестетики являются сосудосуживающими средствами (кроме кокаина), что приводит к повышению артериального давления. Оба класса местных анестетиков могут вызывать также аллергические реакции, а в некоторых случаях наблюдалась и анафилактическая реакция. Метаболизм местных анестетиков эфирного ряда приводит к образованию соединений, подобных парааминобензойной кислоте. Местные анестетики амидного ряда могут содержать консервант метилпарабен, который также может вызывать тяжелые аллергические реакции [1]. В целях обеспечения безопасности и успешного лечения пациентов необходим контроль анестетиков в биологических жидкостях, таких как плазма, сыворотка и цельная крови. Среди инструментальных физико-химических методов анализа электрохимические методы обладают рядом преимуществ: высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью, портативностью, низкой стоимостью аппаратурного обеспечения, минимальной пробоподготовкой.

В качестве модификаторов электрохимических сенсоров для определения анальгетиков и анестетиков нашли применение наночастицы, полимеры,

аптамеры и т.д. Се и соавторы использовали аптамеры для определения прокаина в биологических жидкостях. Предел обнаружения составил $1{,}9 \cdot 10^{-9}$ [2]. Исмаил и соавторы для разработки сенсора использовали полимер полипиррол для определения прокаина в фармацевтических препаратах. Предел обнаружения составил $2{,}4 \cdot 10^{-3}$М [3]. Координационные соединения также являются перспективными материалами для модифицирования электродной поверхности благодаря способности целенаправленно регулировать пористость и избирательность к конкретным молекулам.

В данной работе предложены электрохимические сенсоры для определения лидокаина и прокаина. Для определения лидокаина разработан вольтамперометрический сенсор на основе углеволоконного электрода (УВЭ), модифицированного металлорганическим комплексом формазанатом меди и шунгитом (Ш-CuOK) [4]. Модифицирование поверхности УВЭ обеспечило двукратное увеличение пика тока окисления лидокаина по сравнению с немодифицированным электродом, что обусловлено увеличением электроактивной площади поверхности электрода. Область линейности разработанного сенсора составила три порядка. Сенсор характеризуется низким пределом обнаружения $0{,}18 \cdot 10^{-6}$ М и чувствительностью 0,7553 мкА/В. Стабильность отклика исследуемого аналита сохранялась на протяжении 20 дней. Межэлектродная и внутриэлектродная повторяемость свидетельствуют о надежности сенсора и хорошей воспроизводимости результатов. Величина относительного стандартного отклонения находится на уровне 3,5%. Электрохимический сенсор Ш-CuOK/УВЭ использован для определения лидокаина в реальных образцах: растворе для инъекций, глазных каплях, спрее для горла, обезболивающем геле. Результаты анализа продемонстрировали хорошую воспроизводимость, величина относительного стандартного отклонения не превысила 5,5%, точность определения подтверждена величиной показателя правильности, значение которого находится в диапазоне 98–102%.

Для определения прокаина предложен электрохимический сенсор на основе металлорганического каркаса CuUiO-66 с добавлением наночастиц золота [5]. В качестве подложки используется углеволоконный электрод, который благодаря трехмерной структуре и развитой поверхности, позволяет надежно закреплять модификатор. По данным циклической вольтамперометрии, сигнал прокаина был в 2 раза больше на модифицированном электроде по сравнению с немодифицированным углеволоконным электродом. По сравнению с немодифицированный электродом, у модифицированного электрода электроактивная площадь оказалась почти в два раза больше. Исследовали влияние pH на ток окисления прокаина, pH 7 является оптимальным для электрохимического определения прокаина. Природа процесса электропревращения прокаина показала необра-

тимый процесс, установлены аналитические характеристики сенсора и проанализированы реальные образцы: ушные капли «Отолорин», раствор для инъекций, модельная сыворотка крови, модельная урина. Относительное стандартное отклонение не превышает 4,2 %, показатель правильности составляет 105 %, что указывает на хорошие метрологические показатели результатов анализа.

Список источников

1. Harmon E. H., Hendricks J. M. Topical, local and anesthesia and anesthetics // StatPearls Publishing, 2025. NBK430894. DOI:10.1093/med/9780190659110.003.0052
2. Sandwich-tipe electrochemical aptamer-baser sensor for rapid nanomolar detection of anesthetic drug procaine in biofluids / Y. Xie, F. Deng, L. Xu [et al.] // Microchemical Journal. 2025. Vol. 211.Article 113147. DOI: 10.1016/j.microc.2025.113147
3. Electrochemical sensor based on polypyrrole/triiron tetraoxide (PPY/Fe_3O_4) nanocomposite deposited from a deep eutectic solvent for voltmmetric determination of procaine hydrochloride in pharmaceutical formulations / I. B. Oader, H. K. Ismail, H. F. Alesary [et al.] // Microchemical Journal of Electroanalytical Chemistry. 2023. Vol. 951. Article 117943. DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117943
4. Бухаринова М. А. Вольтамперометрический сенсор на основе модифицированной шунгитом и формазанатом меди углеволоконной бумаги для определения лидокаина // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79, № 7. С. 702–715. DOI: 10.31857/S0044450224070027
5. Электрохимические свойства наночастиц фитосинтезированного золота для электросенсорики / Н. Ю. Стожко, Е. И. Хамзина, М. А. Бухаринова, А. В. Тарасов // Сенсор. 2022. Т. 1, № 19. Статья 311. DOI: 10.3390/s2201311

УДК 543.42+543.51+543.55

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОРОВ – ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ И ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ

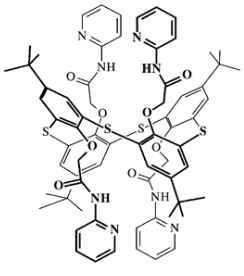
Р. В. Шамагсумова, Д. Н. Шурпик, И. И. Стойков, А. В. Порфирьева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
E-mail: rezeda84190@mail.ru

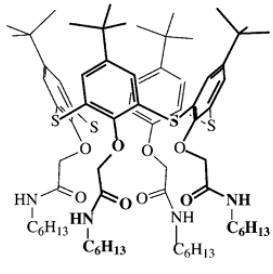
Интерес к макроциклическим соединениям, таким как каликсарены, краун-эфиры, циклодекстрины, кукурбитурилы и пилларарены, обусловлен их способностью к молекулярному распознаванию. Введение макроциклических соединений в состав распознающих слоев электрохимиче-

ских сенсоров позволяет повысить селективность и чувствительность определения широкого круга аналитов.

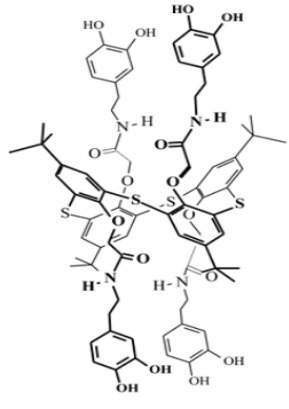
Тиакаликсарены – макроциклические соединения, состоящие из фенольных фрагментов, связанных через атомы серы (рис. 1). Они находят применение в составе потенциометрических сенсоров в качестве ионофоров. В зависимости от состава функциональных групп в верхнем и нижнем ободах они способны селективно связывать различные катионы и анионы. Нами продемонстрирована возможность применения тиакаликсаренов в составе твердоконтактных потенциометрических сенсоров на основе полианилина в составе мультисенсорных систем для дискриминации объектов сложного состава (соки, зеленый чай, травяные бальзамы и ликеры). Полианилин, обеспечивал преобразование ионной проводимости в растворе в электронную на поверхности электродов. Близость показателя дискриминации образцов к 100 % достигалась за счет использования тиакаликсаренов, содержащих различные функциональные группы в заместителях нижнего обода (ТКА1, ТКА2), введения различных концентраций ионов железа(III) как индикаторного иона и варьирования степени разбавления объектов сложного состава.



ТКА1



ТКА2

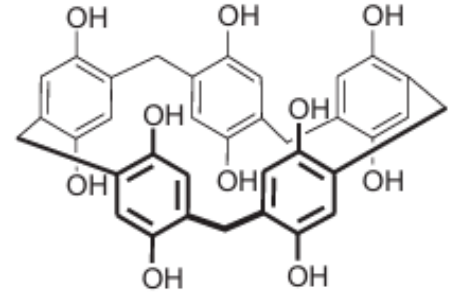


ТКА3

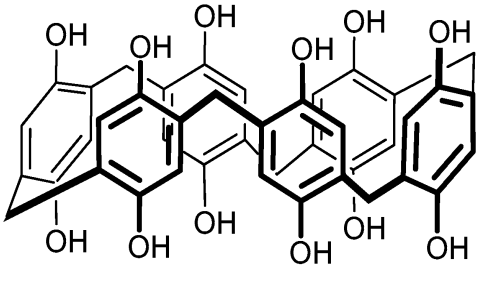
Рис. 1. Структуры тиакликс[4]аренов

Пиллар[n]арены представляют собой макроциклические соединения, состоящие из гидрохиноновых или бензохиноновых фрагментов, связанных метиленовыми мостиками в *n*-положении (рис. 2). В отличие от тиакаликсаренов, пилларарены способны проявлять собственную электрохимическую активность, что позволяет использовать их в качестве эффективных медиаторов электронного переноса. Пергидроксилированные пиллар[5]арены (ПА1) и пиллар[6]арены (ПА2) были использованы

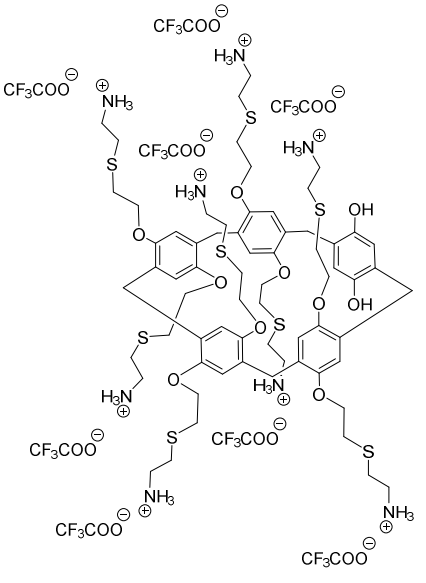
в составе амперометрических сенсоров для ферментативного определения фосфорорганических (малаоксон, метил-параоксон) и карбаматных пестицидов (карбофуран, алдикарб) при потенциале 0,2 В. Разработанные сенсоры были апробированы для определения пестицидов в образцах свеклы и арахиса. Пергидроксилированный пиллар[6]арен также был использован для вольтамперометрического определения параквата с пределом обнаружения 0,5 мкМ. На примере тирозина продемонстрировано влияние числа бензохиноновых фрагментов в молекуле макроцикла на аналитические характеристики определения. Наилучшие результаты были получены для макроцикла с двумя бензохиноновыми фрагментами (предел обнаружения тирозина составил 2 мкМ).



ПА1



ПА2



ПА3

Рис. 2. Структуры пиллар[n]аренов

Кроме того, тиакаликсарены, несущие пирокатехиновые фрагменты, и пиллар[n]арены, содержащие гидрохиноновые фрагменты, проявляли восстановительные свойства в отношении ионов серебра. Образование наночастиц серебра было подтверждено с помощью метода трансмиссионной электронной микроскопии. Макроциклы при этом выполняли роль стабилизаторов, поскольку растущие наночастицы серебра были равномерно распределены в органической матрице. Серебро играло роль мос-

тика между молекулами макроциклов, при этом макроциклы препятствовали избыточному росту зародышей с образованием более крупных агрегатов наночастиц. Также на размер наночастиц серебра влияло введение триэтиламина: в его присутствии размер наночастиц составил 4–6 нМ, тогда как без этой добавки размер наночастиц серебра мог достигать 15–20 нм. Наночастицы серебра, полученные восстановлением нитрата серебра тиакаликсареном, несущим пирокатехиновые фрагменты (ТКАЗ), были использованы в составе вольтамперометрического сенсора для определения дофамина. Диапазон определяемых концентраций составил 1 нМ –1 мкМ с пределом обнаружения 0,5 мкМ. Гибридный модификатор, содержащий наночастицы серебра и пергидроксилированный пиллар[6]арен (ПАЗ), использовали в составе ацетилхолинэстеразных биосенсоров для определения лекарственных препаратов, применяемых в лечении нейродегенеративных заболеваний. Разработанные сенсоры были апробированы для определения донепезила, гуперзина А, берберина и галантамина в образцах искусственной урины. Наночастицы серебра, полученные восстановлением нитрата серебра пиллар[5]ареном, содержащим 1 гидрохиноновый фрагмент и 8 терминальных аминогрупп, демонстрировали медиаторные свойства при окислении нитрит- и хлорид-ионов.

Таким образом, применение макроциклических рецепторов в составе электрохимических сенсоров является перспективным и актуальным направлением развития современной аналитической химии.

УДК 543.42+543.51+543.55

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ

Р. В. Шамагсумова, М. И. Сорвин, И. И. Стойков, А. В. Порфирьева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
E-mail: rezeda84190@mail.ru

Массовое применение пестицидов с целью защиты сельскохозяйственных культур от вредителей и болезней растений приводит к загрязнению окружающей среды и повышению их содержания в овощах

и фруктах. В этой связи разработка способов контроля содержания пестицидов в сельскохозяйственных культурах является актуальной задачей современной аналитической химии. Альтернативой дорогостоящим и трудоемким хроматографическим методам могут служить электрохимические сенсоры, которые отличаются простотой сборки, экспрессностью и совместимостью с портативными приборами. В зависимости от принципа работы выделяют ферментные и неферментные электрохимические сенсоры. В основе работы ферментативных сенсоров лежит реакция между анализируемым веществом и ферментом, выступающим в роли биокатализатора. В литературе описан ряд ацетилхолинэстеразных сенсоров, позволяющих определять фосфорорганические пестициды. Несмотря на высокую чувствительность и специфичность, ферментные сенсоры имеют ряд недостатков (высокая стоимость, малый срок эксплуатации, необходимость строгого соблюдения условий хранения). Бесферментные сенсоры отличаются меньшей стоимостью, стабильностью при хранении, простотой масштабирования технологий. Работа таких сенсоров может быть основана либо на определении концентрации электроактивных пестицидов посредством регистрации их редокс-отклика, либо на изменении сигнала индикатора, метки или электроактивного покрытия электрода в случае отсутствия у пестицида собственной редокс-активности.

В работе предложено использовать в составе электрохимических сенсоров макроциклические трубчатые соединения – пиллар[5]арены, содержащие тетразольные заместители (рис. 1). Их уникальное строение, а именно наличие богатой электронами полости и заместителей, содержащих различные функциональные группы в верхнем и нижнем ободе, обеспечивает селективное распознавание и связывание аналитов за счет множественных нековалентных взаимодействий. Наличие собственной редокс-активности данных соединений позволяет использовать их в составе электрохимических сенсоров в качестве медиаторов электронного переноса. Предварительно, с помощью УФ-спектроскопии был проведен скрининг трубчатых макроциклов и пестицидов, образующих между собой комплексы «гость-хозяин». Показана возможность образования комплексов с тиабендазолом, ацетамипридом и имзалил сульфатом.

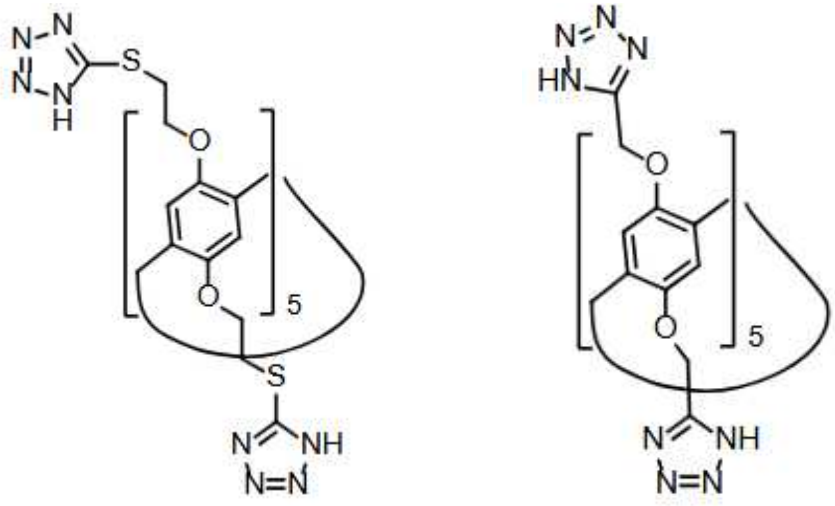


Рис. 1. Структуры трубчатых макроциклических соединений

Роль макроциклов в модифицирующем слое заключается в аккумулировании пестицидов вблизи электродной поверхности за счет образования комплексов «гость – хозяин», с другой стороны, они выполняют функцию редокс-меток, токи которых меняются после взаимодействия с аналитами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 25-23-01184 «Электрохимические бесферментные сенсоры на основе полифункциональных трубчатых макроциклов для аграрной и пищевой промышленности».

СЕКЦИЯ 2

МОЛЕКУЛЯРНО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ТОКАРЕВСКИЙ МАЯК В ЗИМНЕЙ БУХТЕ

Фото: Yaroslav Shuraev · Pexels License

УДК 543.42

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В НИКЕЛЬНОМ АНОДЕ

У. М. Абилова, С. Р. Гаджиева, Ф. М. Чырагов

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
E-mail: u.abilova@mail.ru

Исследование литературные данное изучено что степени загрязненности окружающей среды, оценка качества пищевых продуктов и определение малых количеств ионов благородных металлов в биологических объектах является актуальной проблемой. Сложный состав анализируемых объектов и очень низкое содержание определяемого микрокомпонента на фоне мешающей матрицы затрудняет анализ, а в некоторых случаях делает невозможным получение достоверных результатов анализа. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного концентрирования. Для концентрирования палладия использованы сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащие хелатообразующие фрагмент стрептоцида (М1). Полученный сорбент систематически исследован для сорбции микроколичеств ионов Pd(II). Определены оптимальные условия сорбции и аналитические характеристики процесса: интервал pH максимальной степени сорбции; оптимальное время контакта; ионная сила; максимальная сорбционная емкость сорбентов по отношению к определяемым ионам металла.

0,04 г. образца (0,032 % Pt; Pd 0,08 %; Rh 0,0019 %; Ir 0,001 %; Ru 0,002 %; Ni-ном основе) растворить в 50 мл царской водке при нагревании в химическом стакане. После растворения твердое вещество испаряем до остатка твердого раствора. Остаток растворяется в 50 мл дистиллированной воде и снова выпариваем до получения сухого остатка и переносим в мерную колбу емкостью один литр. При использовании 0,01М HNO_3 создается оптимальный pH-ı для сорбции и анализируется путем концентрирования с сорбентом М1 (табл. 1).

Таблица 1

Определение ионов Pd(II) в никелевом аноде методом концентрирования с помощью М1 (обем образца 1000 мл; обем элюента 5мл; $m_{сорб.}$ = 100,000 мг; P = 0,95; n = 5)

Pd(II) паспортное данные, мг/т	Pd(II) найдено, $\overline{x} \pm \frac{t_P s}{\sqrt{n}}$, мг/т
0,032	0,030±0,002

УДК 547.772.2+543.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕНИЛАРИЛАМИНО-4-АНТИПИРИЛМЕТАНОВ В ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Ф. Н. Бочарников[1], Л. В. Шумилова[1], А. Ф. Бочарников[2], Г. Ф. Бочарников[2]

[1] Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия
[2] Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: bocharnikov.af@dvfu.ru

Производные антипирина представляют интерес как основа для разработки органических реагентов, применяемых для выделения, концентрирования и фотометрического определения ионов металлов. Их аналитические свойства определяются способностью к комплексообразованию, распределением между водной и органической фазами, устойчивостью извлекаемых соединений и выраженностью спектрального отклика. Фениларилламино-4-антипирилметаны содержат антипирильный фрагмент, вторичную аминогруппу и ароматические заместители различной природы. Пиридилзамещённые представители данного класса получают при взаимодействии 2-аминопиридина, ароматических альдегидов и антипирина [1]. Карбонильная группа, вторичная аминогруппа, а для пиридилзамещённых производных также атом азота гетероароматического цикла, могут выступать потенциальными центрами протонирования и взаимодействия с ионами металлов (рис. 1). Варьирование природы заместите-

лей Ar и X позволяет изменять липофильность, основность, растворимость и селективность реагентов.

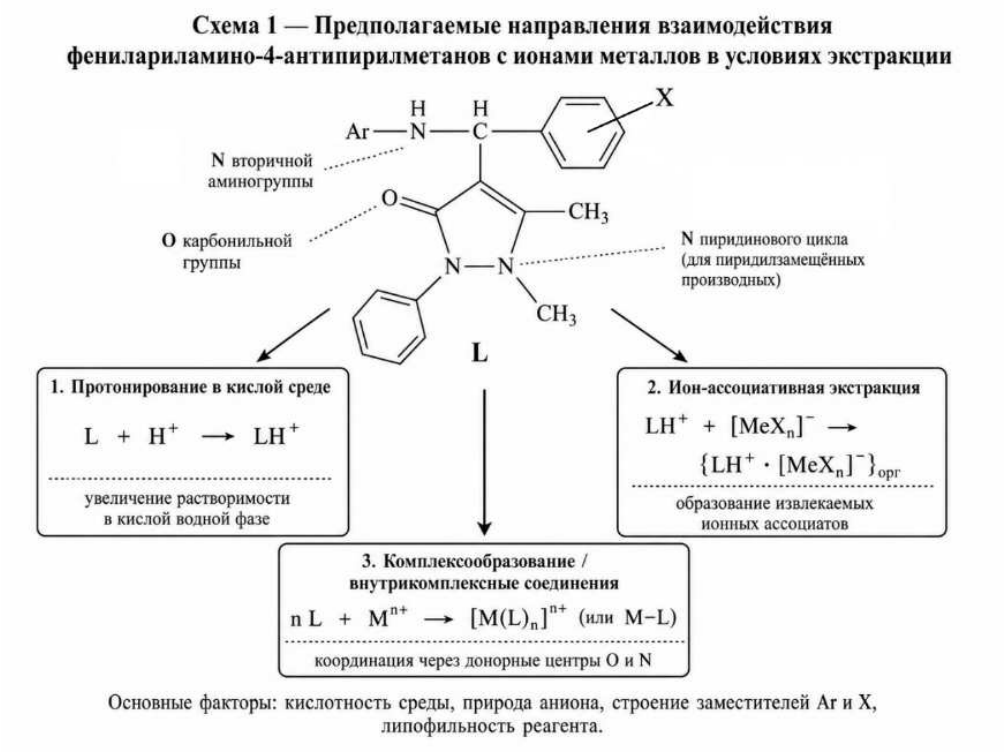


Рис. 1. Общая структурная формула фениларилламино-4-антипирилметанов; Ar – арильный заместитель, X – заместитель в ароматическом кольце

В кислой среде реагенты могут существовать в протонированной форме, что способствует увеличению их растворимости в водной фазе. В присутствии анионных комплексов металлов возможно образование извлекаемых ионных ассоциатов; наряду с этим не исключается образование координационных или внутрикомплексных соединений. Характер взаимодействия определяется природой металла, анионным фоном, кислотностью водной фазы и строением заместителей.

Физико-химические характеристики отдельных представителей ряда приведены в табл. 1. Низкая растворимость в воде, высокая растворимость в хлороформе и значения констант распределения 108–301 подтверждают преимущественное накопление реагентов в органической фазе, необходимое для жидкостной экстракции [2].

Таблица 1

Растворимость и константы распределения отдельных фениларилами-но-4-антипирилметанов в системе «хлороформ–вода»

Реагент	Растворимость в воде при 20 °С, г/100 мл	Растворимость в хлороформе при 20 °С, г/100 мл	Константа распределения в системе «хлороформ–вода», *K*
ФПАМ	0,034 ± 0,001	5,354 ± 0,160	157
ФМАМ	0,079 ± 0,002	12,144 ± 0,164	153
ФТАМ	0,053 ± 0,001	16,005 ± 0,180	301
ФААМ	0,100 ± 0,003	10,800 ± 0,124	108

Для фенил-2-аминопиридил-4-антипирилметана в тиоцианатной среде при взаимодействии с Au(III) образуется экстрагируемое соединение с максимумом поглощения 325 нм и молярным коэффициентом поглощения ε = 1,95 × 10^4 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [1]. При с(HCl) = 0,4 моль/л, с(SCN^-) = 0,4 моль/л и с(реагента) ≥ 0,08 моль/л извлечение Au(III) составляет 94 % при однократной и 99,9 % при двукратной экстракции; закон Бугера–Ламберта–Бера соблюдается в диапазоне 5–40 мкг/мл [1].

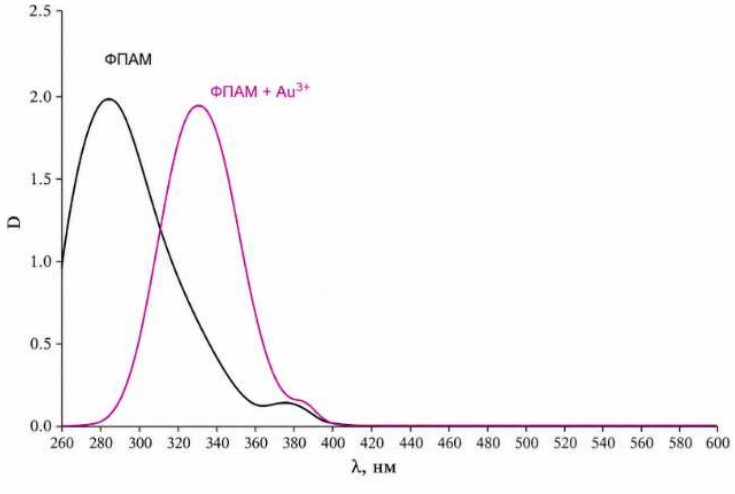


Рис. 2. Спектры поглощения фенил-2-аминопиридил-4-антипирилметана и его экстрагируемого соединения с Au(III) в тиоцианатной среде

Таким образом, фениларилами-но-4-антипирилметаны сочетают низкую растворимость в воде, выраженную липофильность, наличие потенциальных донорных центров и способность к формированию спектрально контрастных экстрагируемых соединений. Это позволяет рассматривать

их как перспективные реагенты для экстракционно-фотометрического определения благородных, переходных и редкоземельных металлов. Возможность применения производных данного класса в качестве маскирующих агентов и сорбционно-экстракционных реагентов подтверждает перспективность дальнейшего изучения их заместительных эффектов, состава комплексов и менее токсичных экстракционных систем

Список источников

1. Бочарников Ф. Н., Летунов В. И., Лозовская А. С. Фениларилами-но-4-антипирилметаны как аналитические реагенты // Учёные записки Забайкальского государственного гуманитарно-педагогического университета. 2011. № 1 (36). С. 146–151.

2. О возможности применения фениларилами-но-4-антипирилметанов в качестве маскирующих агентов / В. И. Летунов, В. В. Лимберова, Е. В. Салогуб [и др.] // Успехи современного естествознания. 2018. № 5. С. 14–19.

3. Бочарников Ф. Н., Салогуб Е. В. Твердофазная экстракция катионов металлов ариларил-4-антипирилметанами // Кулагинские чтения: материалы научно-практической конференции. Чита, 2024. С. 124–130.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-17-20004, https://rscf.ru/project/26-17-20004/.

УДК 543.42

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

А. Н. Задорожная[1], И. В. Калиновская[2], А. Г. Мирочник[2]

[1]Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава, г. Владивосток, Россия
[2]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: anna_zadorozhnaya@rambler.ru

Современные технологии получения и очистки соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) обусловили их широкое применение в различных областях науки и техники. РЗЭ широко применяются в качестве добавок для получения защитных покрытий, люминесцентных зондов, электролюминесцентных устройств. В этих устройствах используют разнообразные комплексы лантаноидов, в частности европия, неодима, самария, тербия и диспрозия.

Близость химических свойств лантаноидов осложняет их разделение друг от друга. Подбор методов анализа смеси РЗЭ и способов снижения предела их индивидуального определения представляет собой одну из наиболее трудных и актуальных проблем. Как известно, комплексные соединения РЗЭ с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области.

Интенсивность люминесценции координационных соединений лантаноидов зависит от степени поглощения энергии (электрической или электромагнитной) органическим лигандом и ее передачи иону лантаноида. Таким образом, молекулярный дизайн перспективных люминесцирующих соединений лантаноидов сводится к подбору лигандов, способных эффективно поглощать и передавать энергию на ион лантаноида.

Установлено существование яркой люминесцентной реакции красного цвета европия в комплексе с коричной и метоксикоричной кислотами. Подобраны оптимальные условия комплексообразования европия и органического лиганда.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений европия(III) с коричной и метоксикоричной кислотами. В спектрах люминесценции регистрируются отдельные линии магнитнодипольного $^5D_0–^7F_1$ и электродипольных $^5D_0–^7F_2$, $^5D_0–^7F_4$ переходов Eu(III) с максимумами при 595, 615 и 700 нм соответственно. Интенсивность линий полос электродипольного $^5D_0–^7F_0$ перехода незначительна. Наиболее интенсивными являются полосы электродипольного $^5D_0–^7F_2$ перехода.

Исследовано влияние азотсодержащих лигандов на интенсивность люминесценции иона европия(III) в растворах комплексов. Обнаружено, что введение в раствор комплекса европия(III) с коричной кислотой азотсодержащих лигандов (phen, dipy) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции комплекса в растворе.

Изучено влияние различных растворителей на интенсивность люминесценции иона европия в растворах комплексных соединений коричной и метоксикоричной кислотами: воды, этилового спирта, ацетона, толуола, хлороформа. Показано, что наибольшая интенсивность люминесценции комплексов наблюдается в водно-спиртовых растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWFN № (0205) – 2025-0005.

УДК 543.42

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

М. А. Кочеткова, А. В. Булатов, И. И. Тимофеева

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: maria.kochetkova@spbu.ru

Хемилюминесцентный анализ (ХЛА) является высокочувствительным методом, основанным на регистрации излучения, возникающего в результате химической реакции с образованием электронно-возбужденных частиц. При переходе этих частиц в основное состояние происходит испускание квантов света, интенсивность которого связана с концентрацией определяемого вещества. Благодаря высокой чувствительности, низким пределам обнаружения, относительной простоте аппаратурного оформления и возможности автоматизации метод нашел применение при анализе пищевых продуктов, в экологическом, фармацевтическом и клиническом анализе. Однако существенным ограничением методов ХЛА является выраженное влияние матрицы исследуемых объектов, особенно сложных многокомпонентных систем, таких как пищевые продукты, объекты окружающей среды и биологические жидкости. Компоненты проб способны вызывать как тушение, так и усиление аналитического сигнала, а также изменять кинетику реакций. В связи с этим ключевую роль в ХЛА играет стадия пробоподготовки, включающая методы разделения и концентрирования аналитов.

В настоящее время одним из наиболее распространенных подходов к пробоподготовке в ХЛА является твердофазная экстракция. В качестве сорбентов применяются углеродные нанотрубки, наногибридные композиционные материалы и полимеры с молекулярными отпечатками, обладающие высокой селективностью по отношению к аналитам [1, 2]. Особый интерес представляют методы мицеллярной микроэкстракции, которые обеспечивают не только селективное извлечение аналитов, но и способствуют повышению интенсивности хемилюминесцентного сигнала за счет влияния мицеллярных систем на протекание люминесцентных реакций [3]. Наиболее простым способом разделения и концентрирования является жидкостная микроэкстракция, однако ее применение в ХЛА ограничено способностью органических растворителей вызывать тушение сигнала. Поэтому такие методы, как правило, требуют дополнительной стадии реэкстракции в водную фазу, что увеличивает продолжительность и трудоемкость аналитических процедур [4].

В последние годы значительное внимание в методах разделения и концентрирования уделяется глубоким эвтектическим растворителям (ГЭР). Такие растворители характеризуются низкой токсичностью, простотой получения и возможностью целенаправленного варьирования физико-химических свойств за счет выбора природы и соотношения компонентов. Однако применение ГЭР в пробоподготовке для ХЛА не изучено.

В данной работе показана возможность использования гидрофильных ГЭР в пробоподготовке для хемилюминесцентного определения фунгицида тиабендазола в пищевых продуктах. Способ основан на микроэкстракционном выделении аналита в ГЭР на основе четвертичного аммониевого соединения и мочевины с последующим проведением реакции окисления люминола пероксидом водорода в присутствии катализирующих ионов металла непосредственно в органической фазе. Показано, что в присутствии аналита интенсивность хемилюминесценции уменьшается вследствие образования его комплекса с ионами металла, что снижает каталитическую активность системы. Изучены кинетика реакции в среде ГЭР и влияние условий ее проведения, включая pH, концентрации и соотношения реагентов, на интенсивность сигнала. Показано, что применение жидкостно-жидкостной микроэкстракции с использованием ГЭР позволяет эффективно снижать мешающее влияние матрицы. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования ГЭР при пробоподготовке при анализе сложных матриц пищевых продуктов.

Список источников

1. Abdolmohammad-Zadeh H., Talleb Z. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe_3O_4/Mg-Al layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection // Talanta. 2014. Vol. 128. P. 147–155. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.04.070

2. Mohammadi Toudeshki R., Dadfarnia S., Haji Shabani A. M. Chemiluminescence determination of furazolidone in poultry tissues and water samples after selective solid phase microextraction using magnetic molecularly imprinted polymer // New Journal of Chemistry. 2018. Vol. 42. P. 10751–10760. DOI: 10.1039/C8NJ01670D

3. On-line sorption preconcentration of metals based on mixed micelle cloud point extraction prior to their determination with micellar chemiluminescence: application to the determination of chromium at ng l−1 levels / E. K. Paleologos, A. G. Vlessidis, M. I. Karayannis, N. P. Evmiridis // Analytica Chimica Acta. 2003. Vol. 477. P. 223–231. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)01429-0

4. Vakh C., Likanov G., Bulatov A. Stir flat sheet membrane liquid phase microextraction for the selective chemiluminescence determination of ofloxacin and flerox-

acin in human urine // Microchemical Journal. 2021. Vol. 163. Art. 105913. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105913

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 26-13-00387 (https://rscf.ru/project/26-13-00387/), Разработка тест-систем с применением дизайнерских растворителей для экспрессного определения ксенобиотиков в пищевых продуктах.

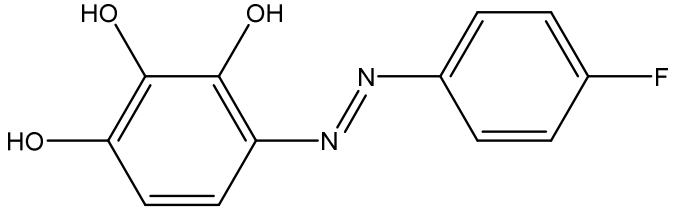
УДК 543.42

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Mo(VI) С 4-[(4-ФТОРФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]-1,2,3-ТРИГИДРОКСИБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОПИРИНА

Ч. А. Маммадова, Ф. С. Алиева, С. Р. Гаджиева, Ф. М. Чырагов

Бакинский государственный университет, химический факультет, г. Баку, Азербайджан
E-mail: Chinara.mamedova.86@mail.ru

В данной работе азопроизводное пирогаллола – 4-[(4-фторфенил)диазенил]-1,2,3-тригидроксибензол предложен как новый органический реагент для спектрофотометрического определения молибдена в присутствии аминопирина. Реагент был синтезирован известным методом. Состав и структура синтезированного соединения был определен с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии:



1H ЯМР спектр (DMSO-d_6,δ): 2,31 (s, 3H, CH_3), 6,77−7,86 (5H, C_6H_5 və 4H, C_6H_4), 13,27 (s, 1H, HN). δ: 2,24 15 (s, 3H, CH_3), 6,77−7,86 (5H, C_6H_5 və 4H, C_6H_4), 14,44 (s, 1H, NH).

13C ЯМР спектр (DMSO-d_6,δ): 26,4 (CH_3), 112,3 (ArNH-N), 128,4, 128,6, 133,1, 133,7 və 135,5 (Ar-H), 137,8 (C = N), 139,7 (Ar-C = O), 141,8 (Ar − F), 191,7 və 194,9 (C = O). δ: 31,1 (CH_3), 114,6 (Ar − NH − N), 126,5, 128,8, 134,4, 135,2 və 135,9 (ArH), 139,2 (C = N), 141,2 (Ar − C = O), 145,1 (Ar-F), 196,1 və 198,2(C=O)

Спектр поглощения комплекса изучались фотометрическим методом в диапазоне длин волн 315–600 нм в зависимости от pH. Был исследован оптические условия комплексообразования молибдена с используемым реагентом в присутствии аминопирина. Установлено, что оптимальные условия наблюдаются при 0,2N HCl, с максимумом поглощением при $\lambda_{мах}$ = 505нм. Изучена кинетика комплексообразования, показано, что оптическая плотность комплексов остается стабильной в течение 24 часов. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса Mo-R-аминопирина при $\lambda_{опт}$ равно 27 400. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентрации молибдена 0,294–7,36 мкг/мл. Методом изомолярных серий и Старика-Барбанеля было определено соотношение компонентов в комплексе. Все методы показали, что соотношения в комплексе Mo:R:аминопирин=1:2:2, Изучено влияние посторонних ионов на образование комплекса Mo–R-аминопирин, и установлено, что большинство металлов, даже в высоких концентрациях, не мешают определению молибдена. Разработана методика спектрофотометрического определения молибдат иона, которая применена к анализу стандартных образцах сплавов.

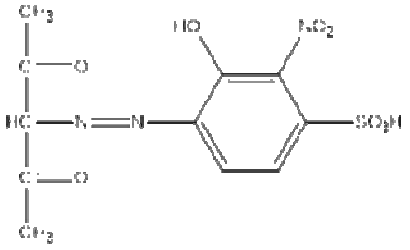
УДК 543.42

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИИ (IV) 3-[2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛАЗО]-ПЕНТАДИОН-2,4,-ЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬИХ КОМПОНЕНТОВ

В. И. Марданова, С. Р. Гадхиева, Х. Д. Нагиев, Ф. М. Чырагов

Бакинский государственный университет, химический факультет, г. Баку, Азербайджан
E-mail: mardanova.vusala@mail.ru

Микроэлемент Ge(IV) с физиологическими функциями противоракового действия, замедления старения, повышения иммунитета организма все больше используется во многих областях, таких как медицина, клиническая медицина, продукты здорового питания и т. д. 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]-пентадион-2,4 (R) синтезировали по известному методу.



При исследования было выявлено взаимодействие германии (IV) с азосоединением на основе ацетил-ацетона – 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]-пентадион-2,4, (R) в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) – хлорида цетилпиридиния (ЦПСl), бромида цетилпиридиния (ЦПВr) и бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАВr). Были выявлены спектры поглощения реагента при различных условиях pH среды. Ge(IV) с реагентом в кислой среде при pH 4 и в соотношение 1:2 образует окрашенное комплексное соединение. В присутствии хлорида цетилпиридиния, бромида цетилпиридиния и бромида цетилтриметиламмония образуются разнолигандное комплексное соединение в соотношение G(II)R:(КПАВ)=1:2:2, при образования которых в спектре поглощения наблюдается батохромный сдвиг, максимальный выход которого сдвигается в более кислую среду по сравнению с однороднолигандным комплексом Ge(IV)-R. На образование разнолигандных комплексов влияют следующие факторы: концентрации реагирующих веществ, время и температура, константа устойчивости. При определения германии (IV) была выявлена линейность в градировочном графике и расчёты были проведены по уравнению наименьших квадратов. Молярные коэффициенты светопоглощения и другие химико-аналитическое характеристики однородно- и разнолигандных комплексов германии (IV) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химико-аналитическое характеристики изученных комплексов германия (IV)

Комплекс	$pH_{опт}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	Соотношение компонентов	$\varepsilon_{макс}\cdot10^{-4}$	lgβ	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/мл
Ge(IV)-R	3,5–4,0	439	29	1:2	2,30±0,02	9,75±0,05	0,29–1,75
Ge(IV)-R-ЦПСl	2,0–2,5	451	41	1:2:2	2,91±0,03	13,46±0,08	0,18–2,19
Ge(IV)-R-ЦПВr	2,0–2,5	456	46	1:2:2	3,15±0,04	14,40±0,07	0,18–2,19
Ge(IV)-R-ЦПМАВr	1,0–1,5	467	57	1:2:2	3,50±0,03	15,73±0,06	0,15–2,92

Было выявлено, что определения германии (IV) в виде разнолигандных комплексов Ge(IV)-R-КПАВ можно избирательно определять в присутствии больших избытков сопутствующих ионов. Разработана методика спектрофотометрического определения микроколичеств германии (IV) в нефтяном коксе.

УДК 543.42

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И РН НА АКТИВНОСТЬ А-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

Л. Д. Мухамедова, К. А. Бакай, И. С. Нестеренко, А. Д. Прийма, В. А. Сафронова

ФГБУ «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов», г. Москва, Россия
E-mail: l.mukhamedova@vgnki.ru

Современное животноводство требует использования кормов высокого качества и питательной ценности. Однако экономически выгодные кормовые ингредиенты – крупы грубой обработки и корма с высоким содержанием клетчатки – часто содержат компоненты, трудноусвояемые собственными (эндогенными) ферментами животного, а также обладают антипитательными свойствами: например, олигосахариды и другие растворимые углеводы повышают вязкость пищи и снижают усвоение питательных веществ. Поэтому собственную ферментативную активность животного целесообразно дополнять экзогенными ферментами, не относящимися к организму-хозяину [1, 2], среди которых перспективны галактозидазы – ферменты, расщепляющие олиго- и полисахариды, содержащие остатки галактозы и входящие в состав растительного кормового сырья. Эффективность применения таких ферментов существенно зависит от условий протекания реакции, поэтому для корректной оценки их активности важно знать оптимальные значения параметров среды – температуру и pH.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры и pH реакционной среды на активность α-галактозидазы при определении ее ферментативной активности.

Важным условием проведения ферментативной реакции является температура взаимодействия фермента с субстратом. При повышении температуры скорость реакции возрастает, однако у ферментативных реакций существуют ограничения: при превышении определенного температурного порога молекула фермента подвергается денатурации, а субстрат –

неферментативному гидролизу. Активность α-галактозидазы оценивали при трех температурных режимах (30 °С, 37 °С и 50 °С) и значениях pH от 4, 5, 6, 7 (рис. 1–3). Измерение проводили следующим образом – в опытные пробирки вносили по 1 см³ раствора субстрата и 1 см³ раствора экстракта кормовой добавки, далее инкубировали в водяной бане при заданной температуре. Через фиксированные интервалы времени (5, 10, 15, 20, 25, 30 мин) реакцию останавливали добавлением 8 см³ стоп-раствора. По измеренным при длине волны 400 нм значениям рассчитывали концентрацию п-нитрофенола, образовавшегося при гидролизе синтетического субстрата п-нитрофенил-α-D-галактопиранозида, и активность фермента.

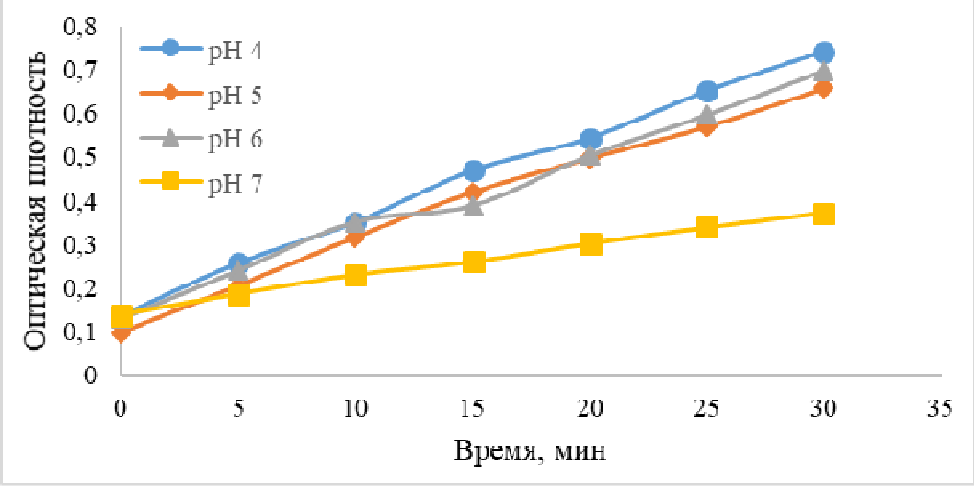


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени при температуре 30 °С

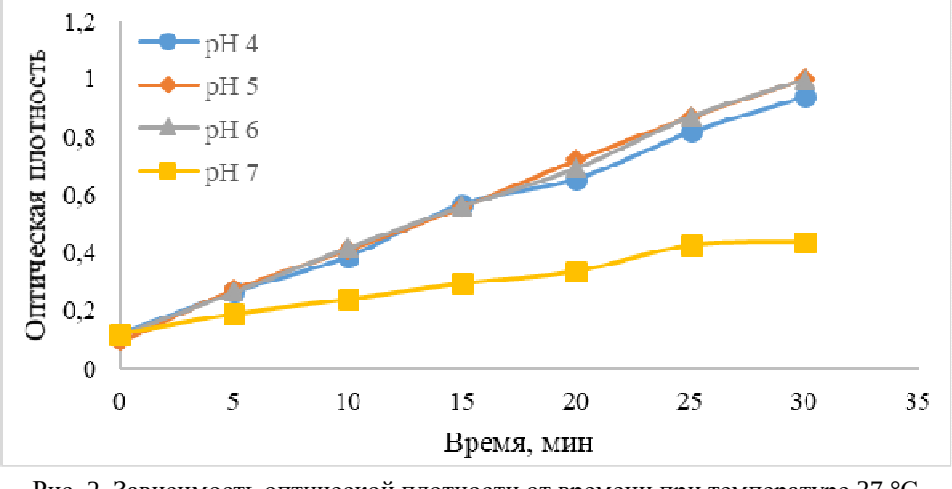


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени при температуре 37 °С

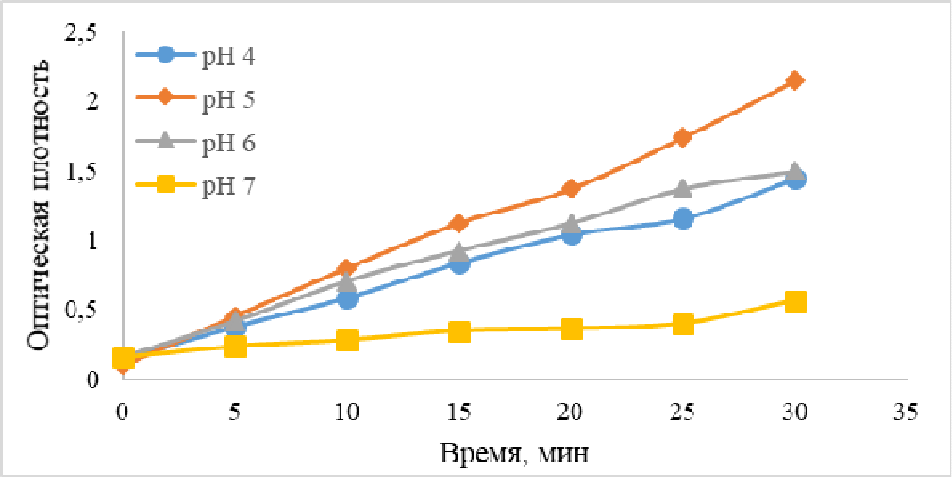


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от времени при температуре 50 °С

Показано, что при температуре 30 °С оптическая плотность реакционной смеси при всех значениях pH была заметно ниже по сравнению с другими температурными режимами. Во всех температурных режимах минимальная оптическая плотность наблюдалась в буфере с pH 7: при 30 и 37 °С она составляла от 0,1 до 0,4 оптических единиц, при 50 °С – от 0,1 до 0,5 оптических единиц. Таким образом, использование буфера с pH 7 нецелесообразно, поскольку при этом значении pH скорость ферментативной реакции минимальна.

Стоит отметить, что наибольшее увеличение оптической плотности наблюдалось при температуре 50 °С и pH 5 после 10 минуты реакции, в то время как реакции, проводившиеся при pH 4 и 6 имели одинаковые значения оптической плотности.

Термостабильность субстрата изучали в буфере при pH 4, 5 и 6 и температурах 37 °С и 50 °С. Установлено, что при 37 °С оптическая плотность практически не изменялась во времени (0,10-0,14 оптических единиц), тогда как при 50 °С и pH 5 она возрастала от 0,12 до 0,18 оптических единиц.

После рассмотрения совокупного влияния температуры и pH среды на протекание реакции было продемонстрировано, что оптимальными условиями проведения реакции являются температура 37 °С и буфер с pH 5.

Список источников

1. Klasing K. C. Comparative Avian Nutrition. Wallingford: CAB International, 1998. 408 p.

2. Bedford M. R. The effect of enzymes on digestion // Journal of Applied Poultry Research. 1996. Vol. 5. P. 370–378.

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ МС-ИСП С ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ ПОСЛЕ МИКРОВОЛНОВОГО КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

С. В. Палесский, И. В. Николаева, О. А. Козьменко, А. С. Шайбалова, Е. Н. Воднева

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: stas@igm.nsc.ru

Уровень содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) и Re, которые вызывают особый интерес в науках о Земле и планетологии из-за их уникальных геохимических характеристик, составляет обычно от пг·г $^{-1}$ до нг·г $^{-1}$ в магматических ультраосновных и основных породах, увеличиваясь до долей мкг/г в рудах, и характеризуется неравномерным распределением, в связи с чем одновременное определение концентраций ЭПГ и изотопных отношений Re-Os в одной и той же аликвоте является сложной аналитической задачей, особенно из-за возможных потерь осмия в виде летучего OsO_4 на стадии пробоподготовки.

Целью настоящей работы является разработка методики определения Os, наряду с остальными ЭПГ и рением, в геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием после кислотного выщелачивания в микроволновых системах, выбор которого обусловлен низкими пределами обнаружения и возможностью ускорения процесса достижения изотопного равновесия в системе твердый образец – изотопно-смещенный трасер за счет микроволнового нагрева, что является необходимым требованием для определения концентраций методом изотопного разбавления с минимальными погрешностями по сравнению с другими способами градуировки.

Режим микроволновой обработки, включающий начальное давление, время нагревания и выдерживания при максимальной температуре, скорость и температуру начала сброса давления, объем кислотной смеси $HCl{:}3HNO_3$, отрабатывали во избежание потерь осмия на этой стадии за счет не герметичности реакционных сосудов микроволновой системы UltraWave. В результате экспериментов был выработан оптимальный режим микроволновой кислотной обработки твердых образцов с добавлением изотопно-смещенных трасеров в кислотной смеси в течение 3 часов, что существенно быстрее, чем с применением трубок Кариуса.

Все исследования выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Для выбора оптимальных условий МС-ИСП измерения изотопных отношений осмия на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT Finnigan MAT были опробованы разные варианты – как измерения в охлажденном после микроволновой обработки образца растворе, так и после отгонки осмия в разные растворы улавливания. В первом варианте определение Os^{190}/Os^{192} осложнено изобарными наложениями от изотопов $Pt^{190,192}$ и полиатомными ионами $^{174}Hf^{16}O+$, $^{176}Hf^{16}O+$, а также интенсивность сигнала уменьшается за счет разбавления, что приводит к увеличению погрешности определения. При использовании отгонки в водно-спиртовый раствор для восстановления и стабилизации осмия необходима была дополнительная стадия высушивания для удаления спирта и последующего переведения осмия в солянокислую форму для измерения. Предложенный в работе вариант отгонки при температуре около 130°С в чистую воду с охлаждением приемника смесью льда с водой позволил получить водный раствор, содержащий OsO_4, который сразу можно использовать для ИСП-МС определения Os без дополнительных операций, при этом чувствительность существенно повышается за счет летучести OsO_4, отсутствия наложений и разбавления. Оптимальное время отгонки было оценено в процессе экспериментов и составило 30 минут.

Концентрации остальных ЭПГ и рения определяли также изотопным разбавлением после кислотной обработки в микроволновых системах SINEO и UltraWave и хроматографического отделения аналитов на катионите AG50Wx8. Достигнутые пределы обнаружения составляют от 0,003 нг/г (Ir) до 0,09 нг/г (Pt). Правильность определения ЭПГ и рения подтверждена на основе анализа международных стандартных образцов состава – GP-13 и UB-N.

Разработанная методика применена для определения ЭПГ и рения в кандидатах в стандартные образцы СЛг-1А и СЧС-1А, которые представляют собой углеродистые пиритизированные сланцы надрудной и рудной зон золоторудного месторождения Сухой Лог, для аттестации природных образцов и оценки перспективности сырьевых источников благородных металлов.

УДК 543.42

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОЛИТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Ю. Ю. Петрова[1], Н. Г. Таныкова[1], Е. С. Чудова[1], О. В. Кардаш[1,2]

[1] Сургутский государственный университет, г. Сургут, Россия
[2] АНО «Институт археологии Севера», г. Нефтеюганск, Россия
E-mail: petrova_juju@surgu.ru

Развитие современных методов химического анализа существенно расширяет возможности изучения археологических керамических материалов, позволяя реконструировать состав формовочных масс, условия обжига и особенности сырьевой базы древней керамики. Для территории северной части Западной Сибири такие исследования особенно важны, поскольку данные о технологиях ранненеолитического гончарства остаются немногочисленными.

Объектом исследования в данной работе стала керамика ранненеолитического поселения Каюково 1, расположенного в Нефтеюганском районе Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Памятник относится к каюковской археологической культуре и датируется рубежом VII–VI тыс. до н.э. В работе рассмотрены 8 фрагментов сосудов (К-1 – К-8) постройки № 4 и прилегающей территории [1].

Для химического анализа и прогнозирования технологии производства керамических изделий был использован комплекс физических методов: ИК-Фурье спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС). Такой подход позволил сопоставить данные о минеральном и элементном составе, распределении элементов и степени термического преобразования керамических объектов; а также воссоздать ряд условий древнего гончарного технологического процесса.

По данным ИК-спектроскопии, для всех образцов характерно отсутствие полосы около 915 $см^{-1}$, связанной с Al–OH-группами глинистых минералов, что свидетельствует об обжиге выше 500 °C. Наличие полосы Fe–O в области 530–535 $см^{-1}$ указывает на формирование гематита и, следовательно, на обжиг в окислительной атмосфере. По конфигурации полос Si–O в области 1000–1040 $см^{-1}$ температура обжига оценивается в

пределах 750–850 °C [2, 3]. Следовательно, можно предположить, что обжиг осуществлялся на открытом наземном или приподнятом кострище.

Результаты РФА показали, что основными компонентами керамики (в пересчете на оксиды) являются SiO_2 (42,59–60,55 мас. %), Al_2O_3 (14,01–18,94 мас. %) и Fe_2O_3 (14,01–19,41 мас. %). Относительно высокое содержание P_2O_5 (до 10.75 мас. %), образующегося только при горении в избытке кислорода, при полном отсутствии следов утилитарного использования керамических сосудов для приготовления пищи на открытом огне, вероятно, связано с добавлением в формовочную массу органических ингредиентов, например, жира животных. Присутствие следов Ti и Zr также согласуется с предположением об использовании песка в качестве основного отощителя [1].

СЭМ-ЭДС анализ показал микроструктурную неоднородность поверхности керамических образцов. Образец К-1 характеризуется высоким содержанием кремния (локально до 92 мас. % SiO_2), и признаками контролируемого спекания. Образец К-3, напротив, отличается значительными содержаниями Al_2O_3, Fe_2O_3 и фосфатов, а также локально углерода и азота, что может свидетельствовать о присутствии органических включений. Зафиксирована умеренная и/или высокая степень витрификации, подтверждающая достаточно развитые гончарные технологии древнего населения [1, 4].

Полученные данные свидетельствуют о похожих условиях обжига образцов при выраженной вариабельности их химического, а также минерального состава. По результатам РФА и СЭМ-ЭДС установлены различия в соотношении SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и P_2O_5, что указывает на неоднородность исходного сырья и/или применение различных минеральных и органоминеральных добавок в формовочной массе. Высокое содержание кремния подтверждает возможное добавление кварцевого отощителя, железа – вклад железосодержащих минералов и продуктов окислительного обжига, а фосфора – возможные фосфатсодержащие органические включения. Следовательно, уже на ранненеолитическом этапе население Каюково 1 владело устойчивыми навыками отбора сырья и термической обработки керамики, варьируя состав формовочной массы. Относительно вариативный состав керамического теста в разных образцах также свидетельствует об использовании природных глинистых минералов в сложившейся древней технологии, что вероятно отражает начальный этап расселения и адаптации на новой территории.

Таким образом, комплексное применение ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа позволило реконструировать ряд технологических условий изготовления керамической посуды поселения Каюково 1 и получить новые данные о ранней истории гончарства населения Севера Западной Сибири.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа-Югры, грант № 2023-227-08 «Геохимическая характеризация пород нетрадиционных коллекторов и бурового шлама комплексом физико-химических методов анализа» (экспериментальные исследования, включая подготовку образцов, анализ методами ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ-ЭДС, а также интерпретацию и обработку результатов) и грант № 2023-227-18 «Югорская археология и этнография: сохранение и изучение культурного наследия в условиях нефтегазового освоения Севера» (археологические раскопки, отбор и паспортизация образцов неолитической керамики).

Список источников

1. Новые исследования ранненеолитического городища Каюково-2 на севере Западной Сибири / О.В. Кардаш, Н.М. Чайркина, Е.Н. Дубовцева, H. Piezonka // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: История, филология. 2020. Т. 19, № 7. С. 109–124. DOI: 10.25205/1818-7919-2020-19-7-109-124

2. Playing with fire: Exploring ceramic pyrotechnology in the Late Neolithic Balkans through an archaeometric and experimental approach / S. Amicone, V. Forte, B. Solard [et al.] // Journal of Archaeological Science: Reports. 2021. Vol. 37. Art. 102878. DOI: 10.1016/j.jasrep.2021.102878

3. Spectroscopic and porosimetric studies to estimate the firing temperature of some archaeological pottery sherds from India / G. Velraj, K. Janaki, A.M. Musthafa, R. Palanivel // Microchemical Journal. 2009. Vol. 91, № 2. P. 303–309. DOI: 10.1016/j.microc.2008.12.006

4. Dey T., Carter J.C., Swift K. SEM-EDX and FTIR analysis of archaeological ceramic potteries from southern Italy // Microscopy. 2020. Vol. 69, № 5. P. 371–380. DOI: 10.1093/jmicro/dfaa034

УДК 543.42

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ЗОНДОМ КАК ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА

Д.-М.В. Ратова, А.Г. Баннов, Е.Ю. Жукова, М.В. Коробов, М.А. Проскурнин, И.В. Михеев

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: darmarrat@gmail.com

Оксид графена (ОГ) – химически неоднородный слоистый материал, поверхностные свойства которого определяются не только составом кислородсодержащих групп, но и их локальным окружением и доступностью поверхности материала для взаимодействия. Поэтому данные об

элементном составе и эффективной кислотности не характеризуют в полной мере реакционную и сорбционную способность материала.

Перспективным подходом к решению этой задачи является метод молекулярного зонда в сочетании с ИК-спектроскопией. В отличие от методов, дающих суммарные характеристики, он позволяет избирательно оценивать тип центров, участвующих в специфических взаимодействиях. Так молекула-зонд (пиридин) селективно связывается с кислотными центрами Брёнстеда и Льюиса, формируя характеристические полосы в ИК-спектре. Это открывает возможность сравнительной характеристики и классификации образцов ОГ по типам активных центров, что важно для контроля воспроизводимости и качества материалов.

Цель работы – оценить применимость изопиестической сорбции пиридина в сочетании с ИК-спектроскопией для характеризации кислотно-основных центров поверхности ОГ как показателя её химической активности.

В докладе будет показано, что сорбция пиридина на серии образцов ОГ с разной степенью окисленности выявляет одновременно Брёнстедовские (1545 $см^{-1}$) и Льюисовские (1440 $см^{-1}$) кислотные центры, у которых от образца к образцу меняется соотношение сигналов спектров; положения полос при этом изменяются незначительно (не более 2 $см^{-1}$), а информативным параметром служит их интенсивность и площадь. Установлено, что данные кислотности из титрования по Бёму коррелирует с интенсивностью Брёнстедовской полосы 1545 $см^{-1}$, а соотношение полос 1630 и 1545 $см^{-1}$ связано с содержанием фенольных групп ($r = 0,64$). По этому признаку образцы разделяются на группы с преобладанием более сильных или более слабых центров, причём такое разделение не сводится к общему содержанию функциональных групп.

Достоверное разделение Брёнстедовских и Льюисовских взаимодействий зависит от способа предобработки спектров: нормировка и коррекция базовой линии напрямую влияют на воспроизводимость высот и площадей диагностических полос. Показано, что одноточечная нормировка по внутренней полосе матрицы ОГ (карбонильные группы, 1720 $см^{-1}$) снижает относительное стандартное отклонение площадей полос с 30–47% (без предобработки) до 8–11% и сохраняет согласованное изменение полос одного типа. Тем самым корректная нормировка выступает необходимым условием надёжного выявления и сравнения кислотных центров разной природы для образцов с разной химической предысторией.

Таким образом, ИК-спектроскопия с пиридином позволяет перейти от описания состава ОГ к характеристике центров, определяющих его кислотно-основное поведение, и может служить дополнительным подходом к сравнительной оценке химической активности поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10012).

УДК 543.42

ПОЛИМЕТАКРИЛАТНАЯ МАТРИЦА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА КАК МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО И ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛИТОВ

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

Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Контроль загрязнителей окружающей среды требует разработки простых, доступных и чувствительных методов анализа. Наночастицы золота (Au^0) широко используются в аналитической химии благодаря уникальным оптическим свойствам, обусловленным эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Их интенсивное поглощение и рассеяние света в видимой области, а также зависимость цвета от размера, формы и степени агрегации позволяют создавать чувствительные колориметрические и флуоресцентные сенсоры. Кроме того, Au^0 проявляют каталитическую активность, в том числе пероксидазоподобную, что открывает возможности для детектирования аналитов по реакции окисления хромогенных субстратов. Однако в коллоидных системах наночастицы склонны к агрегации, что снижает их стабильность и воспроизводимость аналитического сигнала. Перспективным подходом является использование полиметакрилатной матрицы (ПММ) с иммобилизованными наночастицами золота, которая сочетает свойства твердофазного экстрагента и оптического сенсора. Стабилизация наночастиц в полимерной фазе предотвращает их агрегацию, обеспечивает длительную стабильность и позволяет регистрировать аналитический сигнал непосредственно в твёрдой фазе без стадии элюирования.

Цель работы – разработка мультифункционального сенсора на основе ПММ-Au^0 для определения трёх классов аналитов: тетрациклина (флуоресцентное детектирование), тиоцианата (колориметрическое детектирование по сдвигу плазмонного резонанса) и ртути(II) (каталитическое окисление субстрата).

Наночастицы золота синтезировали непосредственно в ПММ методом in-situ восстановления Au(III) из раствора $HAuCl_4$ с использованием $NaBH_4$. Полученный композит имел винно-красный цвет с максимумом плазмонного поглощения при 530 нм (рис. 1).

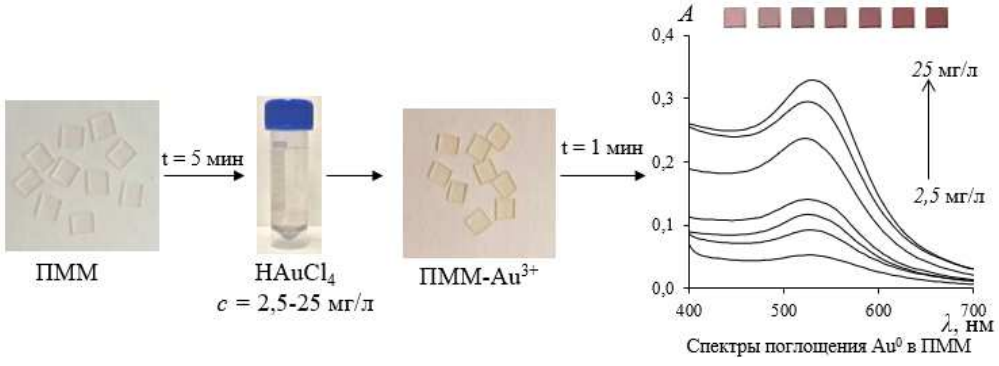


Рис. 1. Схема получения наночастиц золота в ПММ

Иммобилизация наночастиц в полимерной матрице обеспечивает их стабильность в течение не менее двух лет без изменения спектральных характеристик, что выгодно отличает предложенный сенсор от коллоидных систем.

Для всех исследуемых аналитов наряду со спектрофотометрическим детектированием была реализована возможность регистрации аналитического сигнала методом цифровой колориметрии с использованием смартфона. В качестве универсального аналитического сигнала использовали цветовое различие ΔE в системе RGB.

Для определения тетрациклина использовали эффект усиления металлом флуоресценции (MEF) благодаря спектральному перекрытию плазмонного резонанса наночастиц (530 нм) и полосы эмиссии тетрациклина (520 нм) (рис. 2*a*). Экстракцию тетрациклина проводили из щелочной среды (pH 9,18) в течение 60 мин. Диапазон определяемых концентраций составил 0,001–0,100 мг/л, предел обнаружения – 0,0005 мг/л. Методика апробирована на речной и бутилированной воде, а также на молоке и мёде.

Тиоцианат определяли по изменению окраски композита с красной на сине-фиолетовую, обусловленному сдвигом плазмонного максимума с 530 до 630 нм в результате взаимодействия SCN^- с поверхностью наночастиц (рис. 2*b*). Оптимальные условия: pH 4,8 и время контакта 25 мин. Линейный диапазон составил 0,3–50,0 мг/л, предел обнаружения – 0,1 мг/л. Метод применён для анализа пластовых вод и модельных водонефтяных эмульсий.

Ртуть(II) определяли по усилению пероксидазоподобной активности ПММ-Au^0 в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ)

пероксидом водорода. В присутствии Hg^{2+} наблюдается увеличение интенсивности синего окрашивания матрицы, пропорциональное концентрации ртути (рис. 2*c*). Максимальный аналитический сигнал достигается при 40 °C. Разработанный подход позволяет определять ртуть(II) в диапазоне концентраций 0,005 – 0,5 мг/л с пределом обнаружения 0,003 мг/л. Методика апробирована на природной и водопроводной воде.

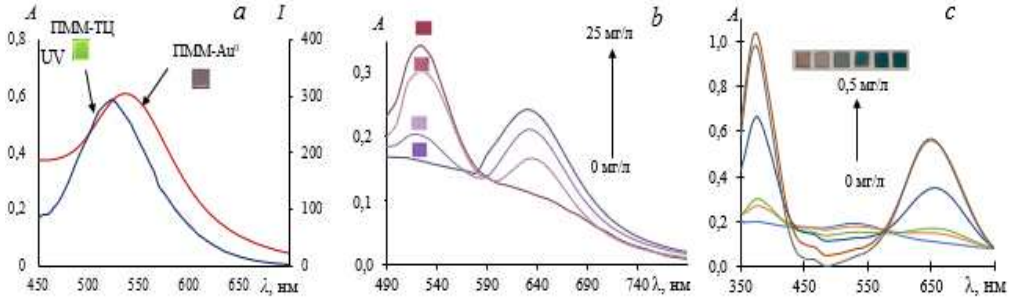


Рис. 2. Спектры поглощения ПММ-Au0 до и после контакта с раствором тетрациклина (a); после контакта с раствором SCN- (b) и после контакта с раствором ртути(II) в присутствии пероксида водорода и ТМБ (c)

Таким образом, предложенный композит ПММ-Au^0 представляет собой универсальную платформу для определения различных классов загрязнителей с возможностью выбора способа детектирования (флуориметрия, спектрофотометрия, цифровая колориметрия). Гибкость аналитического сигнала в сочетании с простотой анализа и возможностью цифровой колориметрии на смартфоне открывает перспективы для создания портативных устройств экологического мониторинга.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту 25-23-20058 (https://rscf.ru/project/25-23-20058/) и Администрации Томской области.

УДК 543.42

ТВЕРДОФАЗНЫЙ НАНОЗИМ НА ОСНОВЕ ПММ Au^0 ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Н. В. Саранчина[1], О. А. Баженова[2], Н. А. Гавриленко[1], М. А. Гавриленко[1]

[1] Томский государственный университет, г. Томск, Россия
[2] Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Определение глюкозы является одной из наиболее востребованных аналитических задач, поскольку этот метаболит служит ключевым индикатором состояния здоровья человека. Традиционные методы определения глюкозы, основанные на использовании нативных ферментов (глюкозооксидазы и пероксидазы), обеспечивают высокую чувствительность и селективность, однако они имеют ряд существенных ограничений: ферменты дороги, нестабильны при хранении, чувствительны к изменению pH и температуры, а их иммобилизация требует сложных и многостадийных процедур.

Перспективной альтернативой ферментам выступают нанозимы – наноматериалы, проявляющие ферментоподобную каталитическую активность. Они превосходят биологические ферменты по стабильности, стоимости и устойчивости к жёстким условиям эксплуатации. Среди различных нанозимов особое внимание привлекают наночастицы благородных металлов, в частности золота (Au^0), которые демонстрируют выраженную пероксидазоподобную активность, катализируя окисление хромогенных субстратов пероксидом водорода. Однако применение коллоидных растворов наночастиц золота ограничено их склонностью к агрегации и нестабильностью во времени. Решение этой проблемы возможно путём иммобилизации наночастиц в твёрдую полимерную матрицу. В данной работе в качестве такого носителя предложена полиметакрилатная матрица (ПММ), которая обеспечивает длительную стабильность наночастиц, сохраняет их каталитическую активность и позволяет регистрировать аналитический сигнал непосредственно в твёрдой фазе, что открывает возможности для создания простых, дешёвых и стабильных сенсорных систем.

Цель данной работы – разработка твердофазного колориметрического сенсора на основе ПММ-Au^0 для определения глюкозы глюкозооксидазным методом.

Наночастицы золота синтезировали непосредственно в полиметакрилатной матрице методом in-situ восстановления Au(III) из раствора $HAuCl_4$ с использованием $NaBH_4$ (рис. 1). Полученный композит имел винно-красный цвет с максимумом плазмонного поглощения при 535 нм. Преимуществом предлагаемой методики синтеза по сравнению с другими методами является ее простота и малые затраты времени. Иммобилизация наночастиц в полимерной матрице обеспечивает их стабильность в течение не менее двух лет без изменения спектральных характеристик.



Рис. 1. Схема синтеза Au^0 в ПММ.

Методика определения глюкозы включает два этапа. На первом этапе глюкоза окисляется под действием глюкозооксидазы (ГОД) при температуре 37 °С в течение 10 мин с образованием глюконовой кислоты и пероксида водорода. На втором этапе в присутствии иодид-ионов в кислой среде пероксид водорода окисляет наночастицы золота, иммобилизованные в ПММ, вследствие выделения I_2, что сопровождается уменьшением интенсивности плазмонного поглощения при 535 нм и обесцвечиванием матрицы (рис. 2). Время контакта ПММ-Au^0 с анализируемым раствором на втором этапе взаимодействия составляет 30 мин. Степень изменения окраски пропорциональна концентрации глюкозы в анализируемом растворе.

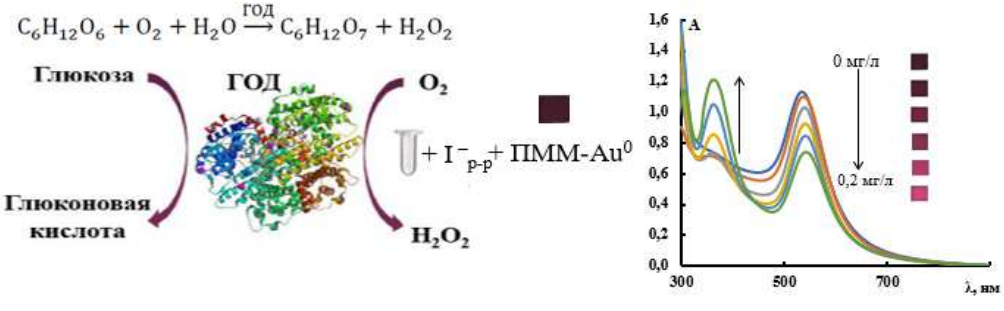


Рис. 2. Схема определения глюкозы и спектры поглощения ПММ-Au^0 до и после контакта с растворами глюкозы различной концентрации (0–0,2 ммоль/л)

Ключевым преимуществом предложенного подхода является использование полимерной матрицы как твердофазного носителя. В отличие от коллоидных растворов наночастиц золота, которые склонны к агрегации и требуют постоянного контроля условий хранения, иммобилизованные в

ПММ наночастицы сохраняют свои оптические и каталитические свойства без изменения в течение длительного времени. Это обеспечивает высокую воспроизводимость аналитического сигнала от образца к образцу. Кроме того, прозрачность полиметакрилатной матрицы позволяет регистрировать изменение окраски непосредственно в твёрдой фазе, исключая стадии элюирования и переноса аналита, что значительно упрощает процедуру анализа и сокращает её продолжительность. Низкая стоимость сенсорного материала делает его доступным для массового применения.

Наряду со спектрофотометрическим детектированием реализована возможность регистрации аналитического сигнала методом цифровой колориметрии с использованием смартфона, что перспективно для создания портативных устройств неинвазивного мониторинга глюкозы в биологических жидкостях (слюне). Цифровая колориметрия на основе смартфона позволяет проводить количественное определение глюкозы без использования спектрофотометра. Анализ цифрового изображения матрицы в системе RGB даёт результаты, сопоставимые с твердофазной спектрофотометрией, при этом значительно снижаются требования к аппаратурному обеспечению и квалификации оператора. Разработанный алгоритм обработки изображений учитывает изменения всех трёх цветовых каналов, что повышает надёжность определения. Сочетание простоты синтеза сенсора, его длительной стабильности и возможности смартфонной детекции открывает перспективы создания доступных тест-систем для массового скрининга уровня глюкозы.

Разработанный подход позволяет определять глюкозу в диапазоне концентраций 0,02–0,20 ммоль/л с пределом обнаружения 0,013 ммоль/л. Методика апробирована на реальных образцах, результаты хорошо согласуются с данными, полученными с использованием коммерческого набора «Глюкоза-Нова».

Таким образом, предложенный композит ПММ-Au0 представляет собой эффективный твердофазный нанозим для колориметрического определения глюкозы, сочетающий высокую стабильность, простоту использования и возможность интеграции со смартфонной детекцией. Разработанный подход открывает перспективы для создания неинвазивных тест-систем мониторинга уровня глюкозы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту 25-23-20058 (https://rscf.ru/project/25-23-20058/) и Администрации Томской области.

УДК 543.42

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУТАМАТА НАТРИЯ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАЗИГИДРОФОБНОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Д. Д. Смирнова, М. А. Кочеткова, А. В. Булатов, И. И. Тимофеева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st117523@student.spbu.ru

Пищевые добавки широко используются в промышленности для улучшения различных сенсорных характеристик продуктов питания. Среди них важную группу составляют усилители вкуса, к которым относится глутамат натрия – соль натрия глутаминовой кислоты, которая естественным образом содержится в некоторой пище. Несмотря на привлекательность использования данной соли с целью улучшения вкусовых качеств продуктов питания, чрезмерное потребление этой пищевой добавки может негативно влиять на работу мозга, печени, почек и сердца, что приводит к развитию многих заболеваний [1]. В связи с этим мониторинг содержания глутамата натрия в продуктах питания является важным аспектом обеспечения их безопасности. Существующие способы определения глутамата натрия характеризуются трудоемкой пробоподготовкой с использованием дорогого оборудования. Именно поэтому актуальной задачей является разработка простого и относительно дешёвого способа для определения глутамата натрия в продуктах питания.

В данной работе предложен способ хемилюминесцентного определения глутамата натрия в продуктах питания с использованием квазигидрофобного эвтектического растворителя. Способ основан на сопровождаемой свечением реакции окисления люминола пероксидом водорода в щелочной среде, катализируемой ионами металлов. Глутамат натрия, способный образовывать с ионами металлов комплексы, попадая в реакционную систему при добавлении пробы анализируемого образца, приводит к снижению интенсивности хемилюминесценции, численное значение которой фиксируется с помощью хемилюминометра. Использование в разработанном способе определения квазигидрофобного эвтектического растворителя на основе спирта и четвертичной аммониевой соли, содержащего ионы металла-комплексообразователя, замедляет реакцию окисления люминола за счёт постепенного перехо-

да катализатора в реакционную смесь. Это явление позволяет получать значительно более длительную и стабильную хемилюминесценцию, что положительным образом сказывается на воспроизводимости определения. Разработанный способ проиллюстрирован на примере определения содержания глутамата натрия в мясных продуктах методом построения градуировочного графика.

Список источников

1. Çakmakçı S., Salik M. A. Monosodium Glutamate (MSG) as a Food Additive and Comments on Its Use // 4th International Conference on Advanced Engineering Technologies. 2022.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 26-13-00387 https://rscf.ru/project/26-13-00387/).

УДК 543.42

АНАЛИЗ НЕФТЯНЫХ СЛАНЦЕВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ИК-МИКРОСКОПИИ И СЭМ-ЭДС

Н. Г. Таныкова[1], Ю. Ю. Петрова[1], Е. С. Чудова[1], Е. М. Колосова[1], Е. В. Козлова[2]

[1] Сургутский государственный университет, г. Сургут, Россия
[2] Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия
E-mail: tanykova_ng@surgu.ru

Породы баженовской свиты обладают сложно построенной минеральной матрицей. Органическое вещество (ОВ) находится в форме керогена, который локализован в порах и микротрещинах. Распределение керогена отличается крайней неравномерностью, а его состав является уникальным для каждой скважины. Актуальной задачей является использование неразрушающих методов анализа для оценки структурно-группового состава ОВ и минералов в нефтематеринской породе.

Цель работы – оценка аналитических возможностей инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием (ИК-спектроскопии), ИК-микроскопии и сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) при исследовании структурно-группового состава, распределения и локализации ОВ в нефтяных сланцах баженовской свиты.

Объектом исследования служил образец нефтяного сланца баженовской свиты Западной Сибири, отобранный с глубины около 3,0 км. Образец разделили на две части. Одну часть разделили еще на 6 частей и каждую измельчили до 200 меш для дальнейшего исследования структурно-группового состава методом ИК-спектроскопии на пропускание в таблетках KBr в области 4000–400 $см^{-1}$. Для минимизации влияния карбонатных минералов предварительно проводили кислотную обработку измельченных образцов раствором соляной кислоты. На поверхности второй части образца была проведена пришлифовка для последующего изучения распределения минеральных фаз и ОВ методом ИК-микроскопии, а также для анализа морфологии, распределения элементов и особенностей пустотно-порового пространства с использованием СЭМ-ЭДС. В качестве метода сравнения использовали программируемый пиролиз Rock-Eval, обеспечивающий корреляцию количественных показателей содержания общего органического углерода (ТОС) с данными, полученными тремя представленными методами.

По данным пиролиза Rock-Eval содержание ТОС в исходных образцах составляло 8.9-11.3 мас. %, после дебитуминизации методом хлороформной экстракции в аппарате Сокслета – 6,0–8,6 мас. %, а T_{max} 433–436 °C, что соответствует зрелому ОВ. В ИК-спектрах идентифицированы полосы поглощения карбонатных, глинистых и кремнистых минералов, а также алифатических и ароматических фрагментов ОВ. Показано, что предварительная кислотная обработка существенно ослабляет влияние карбонатной матрицы на полосы поглощения фрагментов ОВ в области 3000–2800 и 1700–1500 $см^{-1}$ и повышает достоверность его полуколичественной оценки: после декарбонизации содержание алифатических и ароматических фрагментов достигало 9 и 3 мас. % соответственно, а результаты определения ТОС по данным ИК-спектроскопии были лучше согласованы с данными, полученными пиролизом Rock-Eval.

Картирование поверхности методом ИК-микроскопии выявило выраженную неоднородность распределения органического вещества и минеральных компонентов: содержание кварца варьировало от 6 до 12 мас. %, глинистых минералов – от 37 до 81 мас. %, карбонатов – от 4 до 57 мас. %, органического вещества (по алифатическим фрагментам при волновом числе 2925 $см^{-1}$) – до 6 мас. %. По данным СЭМ-ЭДС было показано преобладание мезопор размером 10–200 мкм над микропорами (менее 10 мкм), а в поровом пространстве зафиксирована повышенная концентрация углерода органического происхождения.

Таким образом, совокупность методов ИК-спектроскопии, ИК-микроскопии и СЭМ-ЭДС представляет собой информативный аналитический подход для структурно-группового и элементного анализа нефтяных сланцев. Данный комплекс может быть рекомендован для дополни-

тельной геохимической характеристики нефтематеринских толщ и количественной оценки их нефтегенерационного потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, грант № 2023-227-08, Геохимическая характеризация пород нетрадиционных коллекторов и бурового шлама комплексом физико-химических методов анализа.

УДК 543.42

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

А. А. Тимофеева, С. Л. Дидух-Шадрина, В. Н. Лосев, Е. А. Раевская, В. А. Мамлев

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов,
г. Красноярск, Россия
E-mail: an.natm@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды антибиотиками – глобальная проблема, ставшая причиной серьезных опасений за здоровье человека, в связи с резким возрастанием бактериальной резистентности, и как следствие неэффективностью антибактериальной терапии. Обусловлено это увеличением содержания данных загрязнителей в окружающей среде и продуктах питания в результате неконтролируемых сбросов фармацевтических производств и стоков больниц, массового применения препаратов в сельском хозяйстве для лечения и стимуляции роста животных и растений, а также повсеместного смыва в канализацию неиспользованных или просроченных лекарств. Тетрациклиновые антибиотики являются наиболее широко используемыми антибиотиками, благодаря своим высоким антибактериальным свойствам и относительно низкой стоимости [1]. В связи с этим возрастает необходимость в разработке доступных экспрессных и одновременно чувствительных методик для обнаружения тетрациклина (ТЦ). Поэтому целью данной работы была разработка методик сорбционно-фотометрического и экспресс-определения тетрациклина.

В качестве сорбента для извлечения ТЦ из водных растворов предложен кремнезем, модифицированный полиэтиленимином (ПЭИ) разветвленного строения. Данный сорбент (SiO_2-ПЭИ) не имеет собственной

окраски. Кроме того, его синтез достаточно прост и происходит в водной среде.

Сорбент SiO_2-ПЭИ извлекает ТЦ из водных растворов при pH > 3,5. Максимальная степень извлечения тетрациклина наблюдается при pH 3,8–8,0 и составляет 50 ± 2. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин.

Сорбционная емкость SiO_2-ПЭИ по отношению к ТЦ, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 35 мкмоль/г и удовлетворительно описывается моделью сорбции Ленгмюра. Свободная энергия по модели Дубинина-Радушкевича E < 8 кДж/моль указывает на физический механизм сорбции.

Применение динамического режима концентрирования позволило увеличить степень извлечения тетрациклина до 85 %.

При концентрировании ТЦ поверхность сорбента SiO_2-ПЭИ приобретает желтую окраску. Спектры диффузного отражения в диапазоне длин волн 380 - 720 нм представляют собой ниспадающие кривые. Максимальная интенсивность окраски сорбента достигается в том же диапазоне pH, что и количественное извлечение ТЦ. С увеличением концентрации ТЦ в водном растворе усиливается интенсивность окраски сорбента после его концентрирования.

Данный эффект положен в основу разработки сорбционно-фотометрической методики определения ТЦ в фармацевтических препаратах в варианта спектроскопии диффузного отражения. Линейность градуировочной зависимости для определения ТЦ сохраняется в диапазоне 1-20 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,04 мг/л. Относительно стандартное отклонение не превышает 0,05.

Определению ТЦ не мешают вспомогательные компоненты, находящиеся в лекарственных препаратах, в составе: 0,2 мг/л желатина, 4 мг/л крахмала, 1 мг/л сахарозы, 2 мг/л кармуазина.

Образование интенсивной окраски сорбента при извлечении ТЦ использовано и для разработки методики его экспрессного определения, основанного на цветометрической обработке изображения тест-средства с использованием смартфона и программы Adobe Photoshop®, графического редактора Gimp® и приложения для смартфона Color picker®. С помощью данных программ измеряли значения интенсивностей цветовых параметров в моделях RGB (Red – Green – Blue), HSV (Hue – Saturation – Value) и CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Key). Оптимальный для определения ТЦ цветовой параметр выбирали по коэффициенту корреляции зависимостей интенсивности цветовых параметров (I) от логарифма концентрации. Интенсивность цветового сигнала канала B (модели RGB) линейна в области концентрации 1-400 мг/л. По значениям

интенсивностей цветовых параметров моделей RGB, HSV и CMYK строили лепестковые диаграммы, которые также возможно применять для цветометрического определения ТЦ.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического и экспрессного цветометрического определения ТЦ апробированы при анализе фармацевтических препаратов. Результаты эксперимента показали, что заявленное производителем содержание тетрациклина находится в пределах доверительного интервала измеримых значений, что свидетельствует о правильности методики и соответствии образца установленным требованиям.

Список источников

1. Gul A., Yabalak E., Nural Y. Tetracycline chemosensors: Materials, mechanisms, and applications // Journal of Organometallic Chemistry. 2026. Vol. 1044. ArtID: 123942

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках научного проекта №2141ГССС27/109546, Экспрессное определение тетрациклина с помощью смартфона.

УДК 543.42

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ СИНИЙ ПАТЕНТОВАННЫЙ ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Н. Н. Чаш-оол, А. А. Сады

ФГБОУ ВО «Тувинский государственный университет», г. Кызыл, Россия
E-mail: nadezhda_1711@mail.ru

Неотъемлемой частью технологического процесса на производстве пищевых продуктов является использование синтетических пищевых красителей (СПК). Трифенилметановый краситель Синий патентованный (Е131) широко используется в пищевой промышленности благодаря своей яркой окраске и стабильности. Вместе с тем синтетические пищевые красители могут оказывать негативное влияние на организм человека. В связи с чем возникает необходимость в контроле за содержанием синтетических пищевых красителей.

Применение известных методов анализа СПК часто ограничено высокой стоимостью необходимого оборудования и использованием токсичных реагентов. В связи с этим применяются разнообразные физико-

химические методы, которые комбинируют с предварительным концентрированием.

На этапе пробоподготовки для селективного извлечения данных аналитов из многокомпонентных систем широко применяется метод сорбционного концентрирования, обеспечивающий высокую скорость анализа и низкую себестоимость определений. Сорбционное концентрирование является одним из самых распространенных методов извлечения красителей из матричных компонентов.

Применение сорбентов позволяет повысить чувствительность и селективность определения компонентов за счет возможности их предварительного концентрирования из большого объема раствора. Однако большинство сорбентов малодоступны и имеют сложную процедуру синтеза. Поэтому изучение эффективных методов извлечения и концентрирования СПК с использованием сорбентов является актуальным.

Цель работы – исследование сорбционных свойств оксида кремния, модифицированного полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и поли(диалдиметил)аммонием (ПДДА), по отношению к трифенилметановому синтетическому пищевому красителю Синий патентованный (Е131).

В качестве исходного для получения сорбентов был выбран кремнезем. Процесс синтеза сорбентов включает обработку кремнезема водными растворами полиаминов. Были синтезированы сорбенты SiO_2-ПГМГ и SiO_2-ПДДА, не обладающие собственной окраской.

Краситель Синий патентованный имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом при 637 нм и при 418 нм.

В спектрах диффузного отражения на поверхности сорбента присутствует максимумы при λ=637 нм, которые аналогичны максимумам в спектрах поглощения водных растворов красителя. Сохранение хромофорных свойств красителя Е131 в процессе сорбции на SiO_2-ПГМГ подтверждает нековалентный характер его извлечения.

Одним из ключевых характеристик сорбционного концентрирования является время установления сорбционного равновесия. При сорбции красителя Е131, время установления сорбционного равновесия для не превышает 5 мин для сорбента SiO_2–ПГМГ и 10 мин для сорбента SiO_2–ПДДА.

Сорбент SiO_2-ПГМГ эффективно извлекает краситель Е131 из более кислых растворов, по сравнению с сорбентом SiO_2-ПДДА. Это различие может быть обусловлено образованием водородных связей между гидроксогруппами молекул СПК и аминогруппами полигуанидинов, закрепленных на поверхности кремнезема.

Поскольку на зависимостях степени извлечения красителя наблюдается две области количественного извлечения, были построены изотермы сорбции красителя при pH 3,0 и pH 6,5 на исследуемых сорбентах.

Различие в сорбционной емкости сорбента SiO_2-ПДДА по отношению к красителю Е131 обусловлено разным пространственным расположениием молекул СПК относительно поверхности сорбента. При pH ~ 3,0 гидроксогруппы СПК протонированы и закрепление красителя на поверхности сорбентов осуществляется за счет взаимодействия сульфогрупп красителя и аминогруппами полиаминов, закрепленных на поверхности кремнезема. При pH > 6,5 гидроксогруппы СПК депротонированы и взаимодействуют с аминогруппами полиаминов.

Незначительное различие сорбционной емкости сорбента SiO_2-ПДДА по отношению к красителю Е131 наблюдается при значениях pH 3,0 и pH 6,5. Это обусловлено сорбцией за счет взаимодействия сульфогрупп красителя с аминогруппами ПДДА.

Синтезированы и исследованы сорбционные материалы на основе оксида кремния, иммобилизованного полиаминами. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при разработке методики определения красителей непосредственно в фазе сорбента.

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКА ЦИПРОФЛОКСАЦИНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С ИОНАМИ Fe^{3+}

Е. М. Чудовская, Т. А. Залевская, Л. И. Соколова

ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ),
Институт наукоемких технологий и передовых материалов (ИТПМ),
г. Владивосток, Россия
E-mail: chudovskaia.em@dvfu.ru

Фторхинолоновые антибиотики (ФХАБ) – класс синтетических антимикробных препаратов, производных хинолонов [1], структурная формула приведена на рис. 1.

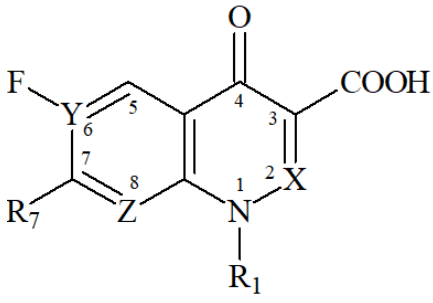


Рис. 1. Общая структура ФХАБ [2]

Фторхинолоны обладают выраженными антимикробными свойствами, что делает их весьма распространенными лекарственными препаратами для лечения и профилактики широкого круга заболеваний не только человека, но и животных [1, 2].

Фторхинолоновые антибиотики являются стойкими органическими загрязнителями, что обусловлено их постоянным поступлением в сточные воды вместе с отходами пищевых и перерабатывающих предприятий, поэтому их определение в объектах окружающей среды – актуальная проблема, позволяющая оценить экологическое состояние объекта и его безопасность с точки зрения обеспечения здоровья населения.

Одним из популярных, недорогих и распространенных ФХАБ, применяемых в терапии многих заболеваний (в том числе в ветеринарии), является ципрофлоксацин.

Нами исследована возможность определения ципрофлоксацина в образцах пресной и морской воды в виде комплекса с ионами железа (III). Фторхиноловые антибиотики являются эффективными лигандами, образующими хелатные комплексы солеобразного типа с кислотами Льюиса [3]. Хинолоны демонстрируют превосходную растворимость как в кислых, так и в щелочных средах, сохраняя стабильность в широком диапазоне pH [3, 4].

Известно, что хинолоны проявляют сходное металлосвязывающее сродство, формируя наиболее прочные и стабильные хелатные структуры с катионами, классифицируемыми как «жесткие» кислоты Льюиса (Al^{3+}, Fe^{3+}). С трёхвалентными катионами металлов (Al^{3+}, Fe^{3+}) для ципрофлоксацина характерно комплексообразование в пропорциях 1:1, 1:2 или 1:3.

Одним из наиболее предпочтительных в аналитическом плане является образование координационных соединений с ионами железа Fe^{3+}, которые отличаются высокой стабильностью и обладают специфической кирпично-красной окраской, что делает их подходящими объектами для аналитического детектирования в видимой области спектра [5].

Нами предложен способ определения ципрофлоксацина – фторхинолонового антибиотика II поколения методом спектрофотометрии в видимой области, основанный на проведении реакции комплесообразования и получения соединения красно-оранжевого (кирпичного) цвета при его взаимодействии с ионами железа (III), как в дистиллированной, так и в морской воде.

Проведен подбор условий проведения реакции комплексообразования ципрофлоксацина и ионов железа (III), позволяющих получить окрашенное соединение с максимумом поглощения при λ = 435 нм: pH среды, концентраций и объемных соотношений реагентов.

Подобраны следующие условия образования устойчивого комплекса ципрофлоксацина с ионами железа (III):

1. Фотометрический реагент – 1 %-й солянокислый раствор хлорида железа (III) с концентрацией $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

2. Соотношение компонентов: исследуемые растворы антибиотика и хлорида железа (III) брали в равных объемных соотношениях (1:1);

3. pH растворов исследуемых комплексных соединений равно 1 ед.pH;

4. Условия фотометрирования: измерения проводили на спектрофотометре «UV-mini 1240» («Shimadzu», Япония) при λ = 435 нм в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см;

5. Диапазоны линейности: подтверждено соответствие исследуемых систем закону Бугера – Ламберта – Бера для диапазонов концентраций ципрофлоксацина $(1{,}0 – 5{,}0)\ 10^{-4}$; $(1{,}0 – 5{,}0)\ 10^{-5}$; $(1{,}0 – 5{,}0)\ 10^{-6}$ моль/л в образцах пресной и морской воды (коэффициент аппроксимации составил $R^2 = 0{,}99$).

6. Нижний предел обнаружения составил $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Показано, что подобранные условия позволяют получить значения оптической плотности, находящиеся в диапазоне (0,05 – 0,6), что соответствует интервалу, обеспечивающему максимальную воспроизводимость результатов, которые могут быть использованы для определения ципрофлоксацина методом спектрофотометрии в видимой области в образцах пресной и морской воды.

Методом изомолярных серий подтверждено образование комплексного соединения металл-лиганд ML состава [M]:[L] = 1:1. Определение проводили при одинаковых концентрациях растворов антибиотика и хлорида железа (III) с постоянной суммарной молярной концентрацией компонентов, взятых в разных объемных соотношениях: смеси имели постоянную сумму концентраций (объемов) металла (M) и лиганда (L), но разное соотношение [M]:[L]: от 1:9 до 9:1.

Список источников

1. Яковлев В. П. Антимикробные препараты группы фторхинолонов // Consilium Medicum. 2012. Т. 14, № 4. С. 8–14.

2. Фторхинолоны: состав, строение и спектроскопические свойства / А. В. Полищук, Э. Т. Карасева, М. А. Медков, В. Е. Карасев // Вестник ДВО РАН. 2005. № 2. С. 128–137.

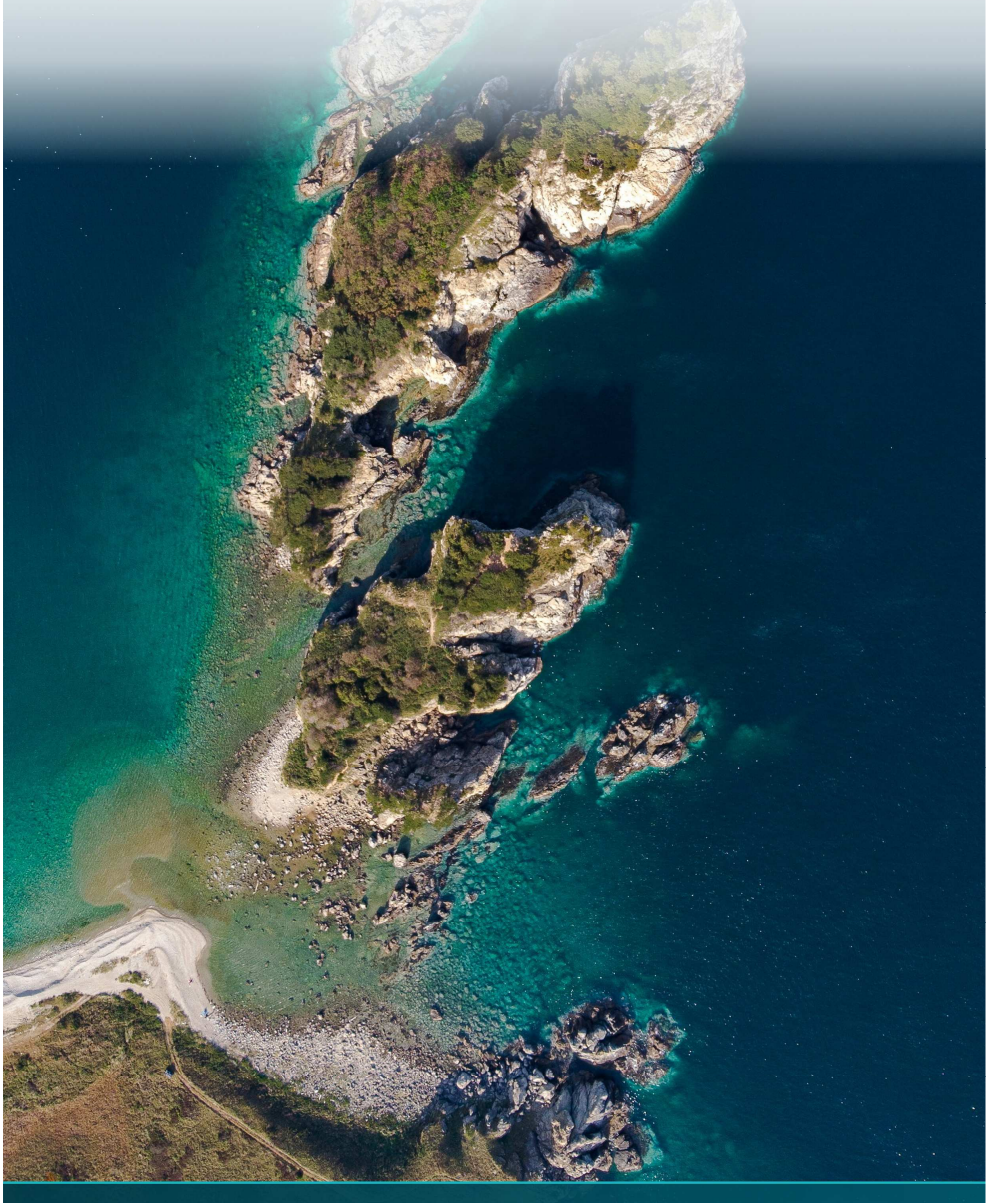
3. Uivarosi V. Metal Complexes of Quinolone Antibiotics and Their Applications: An Update // molecules. 2013. № 18. С. 11153–11197.

4. Шашура Д. А., Привар Ю. О. Влияние природы металлоцентра на эффективность извлечения фторхинолонов из водных сред металл-хелатными сорбентами на основе ковалентно-сшитого карбоксиэтилхитозана // Вестник ДВО РАН. 2019. № 6. С. 124–131.

5. Дедова Т. Д. Взаимодействие ионов железа (III) с антибиотиком фторхинолонового ряда // Актуальные проблемы науки, производства и химического образования. Материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Астрахань. 2020. С. 16, 17.

СЕКЦИЯ 3

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ПОЛУОСТРОВ ГАМОВА С ВОЗДУХА

Фото: Danila Danilenko · Unsplash License

УДК 543.427+543.52

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПИГМЕНТОВ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ПРОИЗВЕДЕНИЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

И. В. Абдрашитова, А. В. Смирнова

МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: abdrashitovaiv@my.msu.ru

Пигменты – это окрашенные неорганические соединения, которые входят в состав красок. Данные об элементном составе пигментов используют для атрибуции произведений искусства, изучения творчества художников, выбора условий реставрации и выявления фальсификаций. Создание базы данных элементного состава пигментов позволит идентифицировать краски, использованные в различных произведениях живописи и дополнить работу искусствоведов.

РФА ПВО является высокочувствительным методом элементного анализа растворов и суспензий образцов малой массы без пробоподготовки. В литературе описано его применение для определения типа пигментов, использованных для изготовления предметов искусства [1, 2]. Однако в этих работах идентификация пигментов производится на основании результатов качественного анализа, в то время как для установления технологических особенностей производства красок необходимы данные о количественном элементном составе пигмента. Универсальным способом количественных расчетов в РФА ПВО является метод внутреннего стандарта, но алгоритм выбора внутреннего стандарта в литературе практически не обсуждают. Авторы руководствуются общими правилами – отсутствие данного элемента в образце и учет спектральных наложений.

Целью данной работы является разработка подходов к определению элементного состава пигментов на основе сульфид-селенида кадмия («Кадмий красный тёмный») и соединений кобальта (накраска предоставлена лабораторией физико-химических исследований Государственного научно-исследовательского института реставрации).

Для оценки принадлежности образца синего пигмента к уже известным группам синих пигментов проведен его качественный и полуколичественный анализ. Показано, что основные компоненты образца – Al, Co и Zn, в качестве микрокомпонентов присутствуют Pb, Ca, Mn и Fe. Их наличие может быть обусловлено как загрязнением из окружающей среды, так и захватом слоя грунта при отборе пробы.

На модельных растворах определены диапазоны линейной зависимости РФА ПВО сигнала (линии S Kα 2,307 кэВ, Se Kα 11,207 кэВ, Cd Lα 3,133 кэВ; Al Kα 1,486 кэВ, Co Kα 6,924 кэВ, Zn Kα 8,630 кэВ) от концентрации. Показано, что с увеличением концентрации данных элементов относительное стандартное отклонение результатов (s_r) их определения увеличивается. Этот эффект связан с морфологией поверхности высушенной пробы: согласно данным оптической микроскопии, при увеличении концентрации элементов на подложке-отражателе увеличивается размер кристаллов и образуются их агломерации, что может приводить к рассеиванию первичного рентгеновского излучения и, как следствие, к уменьшению воспроизводимости.

Для количественных расчетов предложено использовать метод внутреннего стандарта. Для системы Cd-S-Se опробованы Ti, V, Co, Ni, Ga, Ge и Cs – элементы, спектральные линии которых не перекрываются с линиями аналитов. Подтверждена правильность определения Cd при использовании Ni в качестве внутреннего стандарта, а для определения S и Se – V. Таким образом, для правильного определения Cd, S и Se необходимо использовать два внутренних стандарта – Ni и V. Показано, что правильность определения Cd методом РФА ПВО с использованием внутреннего стандарта зависит от способа деконволюции спектра. Для системы Al-Co-Zn в качестве внутреннего стандарта опробованы V, Ga, Ge и Se. Подтверждена правильность определения Co и Zn при использовании V и Se в качестве внутреннего стандарта, однако для определения Al нельзя использовать Se из-за наложения Se Lα (1,379 кэВ) на Al Kα (1,486 кэВ). Показано, что в данной системе возможно правильное определение Al по градуировочной зависимости.

На основании данных РФА ПВО определения элементов в суспензии образцов пигмента на основе сульфид-селенида кадмия и соединений кобальта с использованием внутреннего стандарта рассчитано соотношение основных компонентов, проведена оценка содержания примесей. Соотношение массовых концентраций Cd:S:Se в пигменте составляет (5,0 ± 0,6): 1: (1,48 ± 0,09). Массовое соотношение Al: Co: Zn в суспензии образца синего пигмента составляет (2,0 ± 0,9): (7,3 ± 0,4): 1. Найденный состав синей краски соответствует смеси $CoAl_2O_4$ со смешанным оксидом $CoO \cdot xZnO$, что согласуется с литературными данными [3].

Список источников

1. Inorganic pigment study of the San Pedro Gonzalez Telmo Sibyls using total reflection X-ray fluorescence / C. Vázquez, G. Custo, N. Barrio [et al.] // Spectrochimica Acta Part B. 2010. Vol. 65. P. 852–858.

2. Characterization of binders and pigments using an integrated analytical approach: Application to wooden reliefs created by Vasko Lipovac in the 1970s / E. Marguí, I. Queralt, S. Pessanha [et al.] // Microchem. J. 2022. Vol. 73. P.106959.

3. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Ленинград, 1960. 756 с.

УДК 543.427+543.52

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТЕХНОГЕННЫХ ПОЧВ ПРИАНГАРЬЯ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

О. Ю. Белозерова, Г. А. Белоголова, Б. А. Баенгуев, М. В. Пастухов

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: obel@igc.irk.ru

Интенсивная производственная деятельность предприятий промышленных центров оказывает пагубное воздействие на окружающую среду, изменяя ее химические и физические характеристики. Почвы, как основной компонент геохимических ландшафтов, являются одним из показательных индикаторов загрязнения окружающей среды. Именно в почвах протекают важнейшие геохимические процессы, которые позволяют оценить условия накопления содержаний тяжелых металлов, их рассеивания и миграции в сопряженные природные среды. Поэтому развитие и проведение экологических исследований по изучению различных техногенных образований в природных средах, а также процессов биологического поглощения тяжелых металлов микроорганизмами, направленных на ремедиацию почв, на сегодняшний день являются весьма актуальными. При изучении техногенных образований очень важно иметь информацию не только о химическом составе, но и о фазовом распределении вещества на микронном и субмикронном уровне, структуре поверхности, размерах и формах выделения минеральных фаз. Перспективными в этом направлении являются локальные методы исследования вещества, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА).

В данной работе представлены результаты исследования методами СЭМ и РСМА минеральной составляющей почв техногенных районов г. Свирска (Приангарье), обработанных биологическими препаратами, с целью определения их фазового минерального и химического состава в целом, а также изучения влияния ризосферных бактерий (Azotobacter и

Bacillus) на распределение и миграцию элементов, мышьяка (As) и свинца (Pb), в системе «почва-растение».

Образцы почв были отобраны на участках с разной степенью техногенной нагрузки от источника загрязнения, бывшего Ангарского металлургического завода по производству мышьяка. Каждая почва со всех участков разделена на контрольную и почву, обработанную биопрепаратами (опыт), на которых проведено выращивание растений (пшеница, овес). Биопрепараты, разработанные в Томском государственном университете, использовали в качестве стимуляторов роста растений.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН, сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

С использованием комплекса методов СЭМ и РСМА разработана методика РСМА минеральной составляющей почв. На её основе изучен фазовый минеральный и химический состав почвенного покрова. В режиме сканирующего электронного микроскопа во вторичных, в обратно рассеянных электронах и в рентгеновских лучах характеристического излучения определяемых элементов изучены поверхность, форма исследуемых объектов, оценены их размеры, а также отличия фазовых состояний и распределения As и Pb в минеральных образованиях контрольных почв и почв опыта, инокулированных ризосферными бактериями. Идентификация элементного состава минеральных фаз почв первоначально была проведена на микроскопе с помощью системы энергодисперсионного микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия). Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec. Точный количественный анализ химического состава минеральной составляющей почв был выполнен на микроанализаторе с помощью волновых дисперсионных спектрометров. Расчет содержаний определяемых элементов выполнен методом ZAF-коррекции по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Результаты исследований показали, что минеральная составляющая почв представляет собой смесь частиц и их конгломератов различной формы и размеров. Размер частиц по образцам изменяется от 1 до 300 микрон и более. В целом матрица всех исследуемых образцов неоднородна по составу. По ней наблюдаются в большей степени тёмно-серые, серые, светло-серые частицы огранённой, полуогранённой, правильной формы. Основной элементный состав этих частиц представлен силикатной составляющей с содержанием оксидов породообразующих элементов, присутствующих в различных соотношениях массовых содержаний. Минеральная составляющая подобных частиц выражена кварцем, шпатами,

пироксенами, амфиболами. Наряду с этими частицами, в анализируемых образцах также наблюдаются светлые и яркие частицы ограненной, неправильной, хлопьевидной, овальной и сферической формы, в которых определены высокие содержания элементов Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Pb, S. Минеральная составляющая этих частиц выражена более разнообразным составом по образцам разных участков, в зависимости от степени техногенной нагрузки, и представлена шпинелями, магнетитами, сульфидами, единичными цирконами, отдельными металлическими гранулами и сферулами.

Результаты комплексного исследования методами СЭМ и РСМА также позволили установить признаки воздействия ризосферных бактерий на кристаллизацию вторичных минеральных образований As и Pb в почвах техногенных районов, содержащих минералы арсенопирита и галенита. Показана геохимическая активность ризосферных бактерий, способных воздействовать на трансформацию соединений мышьяка, свинца в почве и значительно влиять на процессы иммобилизации и мобилизации этих элементов в системе «почва – растение».

Исследования выполнены в рамках государственного задания по проекту № FWEG-2026-0010 «Совершенствование метрологического и методического обеспечения физико-химических исследований природного и техногенного вещества в науках о Земле» и государственного задания по проекту № FWEG-2026-0007 «Динамика водных и наземных экосистем юга Восточной Сибири в настоящем и прошлом».

УДК 543.427+543.52

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

И. Е. Васильева[1], С. Г. Ленник[2], В. П. Колотов[3], Е. В. Шабанова[1], А. Ю. Дмитриев[4], А. Ф. Судыко[5], С. И. Иванников[6], Е. А. Жукова[4], Н. В. Лобачева[4], О. С. Филиппова[4]

[1] Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия
[2] Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, г. Алматы, Республика Казахстан
[3] Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия
[4] Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
[5] Томский политехнический университет, Инженерная школа природных ресурсов, г. Томск, Россия
[6] Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: vasira@igc.irk.ru

В рамках Программы дополнительной аттестации сертифицированных стандартных образцов черных сланцев СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и СЛг-1 (ГСО 8550-2004), проводимой ИГХ СО РАН, выполнено сравнение аналитических возможностей методик инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) пяти лабораторий, принявших участие в межлабораторном эксперименте (МЛЭ) по определению элементных составов черно-сланцевых проб СЧС-1А и СЛг-1А. Оценка аналитических возможностей ИНАА-методик необходима для уточнения и расширения списка аттестованных массовых долей элементов в сертифицированных стандартных образцах (ССО) пиритизированных черных сланцев.

МЛЭ показал надёжность определения до 40 макро- и микроэлементов в составе черносланцевых пород и руд методом ИНАА (навески 0,1–0,2 г). Средние значения результатов анализа ССО черных сланцев СЧС-1, СЛг-1 и дополнительно усредненного материала СЧС-1А и СЛг-1А убедительно демонстрируют идентичность их элементного состава и стабильность вещества во времени. Анализ результатов показал, что значения массовых долей большинства элементов, полученные при изучении элементного состава черносланцевых пород с использованием методик ИНАА, совпадают с аттестованными значениями при уменьшении пределов границ абсолютной погрешности, указанных в сертификатах ССО. Использованные методики прямого ИНАА черносланцевых пород из навесок 0,1–0,2 г обеспечили получение новых данных для уточнения содержаний высоко-зарядных (Ta, Hf), редкоземельных (Ce, La, Eu, Dy, Lu, Sm, Tb) и радиоактивных (U, Th) элементов в ССО. Продемонстрированы ограниченные возможности прямых методик ИНАА для определения драгоценных металлов из-за неоднородности их распределения в породе и руде. Тем не менее, при анализе представительных проб были получены новые данные о содержании золота в ССО черных сланцев СЧС-1 (ГСО 8549-2004) и СЛг-1 (ГСО 8550-2004).

Исследования выполнены в рамках государственных заданий ИГХ СО РАН, тема № 0284-2026-0010 «Совершенствование метрологического и методического обеспечения физико- химических исследований природного и техногенного вещества в науках о Земле» и ИХ ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002; бюджетного финансирования Министерства Науки и Высшего образования Республики Казахстан (ИРН: BR31716181); на средства темы ОИЯИ № 03-4-1146-3-2024/2028 «Исследования взаимо-действия нейтронов с ядрами и свойств нейтрона»; гранта РНФ 18-17-00004 «Теоретическое и эмпирическое обоснование условий и факторов накопления ценных и токсичных элементов-примесей в углях, прогнозно-поисковые критерии металлоносных углей и оценка металлоносности угольных бассейнов азиатской части России».

УДК 543.427+543.52

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗАТОРА (ПРФА) ПРИ РАБОТЕ С АРХЕОЛОГИЧЕСКИМИ ОБЪЕКТАМИ

И. А. Вишневская[1,2], А. М. Хаценович[2]

[1] ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Москва, Россия
[2] Институт археологии и этнографии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: vishnevskaia.i.a@gmail.com

Цели и задачи исследования. Целью работы является оценка возможностей, ограничений и специфики применения портативного рентгенофлуоресцентного анализатора (пРФА) Olympus Vanta для экспресс-анализа рыхлых отложений на археологических памятниках. В рамках эксперимента решались следующие задачи:

– сравнить результаты элементного анализа, полученные на стационарном РФА ARL 9900XP и портативном Olympus Vanta, для выявления систематических расхождений;

– оценить влияние матрицы образца, влажности и наложения спектральных линий на точность измерений пРФА;

– разработать эмпирические коэффициенты коррекции данных портативного прибора для получения достоверных результатов;

– определить оптимальные протоколы пробоподготовки и режимы измерения рыхлых осадков в полевых условиях;

– продемонстрировать эффективность использования пРФА как инструмента первичной оценки геохимического профиля памятника с последующей селекцией материала для детального лабораторного изучения. Показать, как наиболее эффективно использовать портативный анализатор при полевых исследованиях.

Материалы и методы. Объектами исследования послужили образцы рыхлых отложений из разрезов памятников открытого типа (долина реки Орхон, Хангайские горы) и закрытого типа (пещера Цагаан-Агуй, Гобийский Алтай), Монголия. Всего проанализировано более 80 образцов. Для сравнения использовались два метода:

Стационарный РФА ARL 9900XP (Thermo Fisher Scientific). Анализ проводился после сложной подготовки проб – истирания до пудры, прокаливания и сплавления со стандартным флюсом. Измерения проводились с помощью построения калибровочной кривой по стандартам ГСО. В данной работе этот метод считается эталонным.

Портативный РФА Olympus Vanta серии M с родиевым анодом и увеличенной площадью детектора. Измерения проводились непосредственно образцах, насыпанных в кювету с прозрачным дном из майларовой пленки, без разрушения пробы. Использовался режим «Геохимия-3» с тремя энергетическими лучами (40 кВ, 10 кВ, 50 кВ). Время экспозиции на каждый луч составляло 20 секунд.

Основные результаты. Сравнительный анализ показал высокую корреляцию данных по ряду элементов (Fe, Mn, Ca, Ti), что подтверждает возможность использования пРФА для определения базового состава породообразующих оксидов. Однако выявлены существенные ограничения, требующие введения поправок:

Матричные эффекты: крупнозернистость и неоднородность рыхлых осадков приводят к искажению флуоресцентного отклика. Минералогический состав (например, высокое содержание карбонатов) влияет на ослабление сигнала.

Влажность: высокая влажность образцов занижает содержание легких элементов (Mg, Al, Si) за счет присутствия водорода и кислорода, завышая показатель LE (сумма легких элементов). Для тяжелых элементов (Ti–U) влияние влаги незначительно. Однако при работе на памятниках центральной Монголии проблема влияния влажности исключена по причине пустынного климата и крайне низкого уровня осадков в течение года.

Спектральные наложения: пик кальция накладывается на пик фосфора, а линии кобальта – на железо, что затрудняет определение этих элементов при низких концентрациях. Натрий практически не определяется прибором из-за низкой энергии излучения.

Корреляция данных: наблюдается высокая корреляция по тяжелым элементам (Fe, Mn, Ti), однако данные по легким породообразующим оксидам требуют обязательной корректировки.

На основе статистической обработки данных составлена таблица эмпирических коэффициентов (табл. 1), позволяющая корректировать показания пРФА для получения значений, сопоставимых с данными стационарного прибора. Например, значения для Si необходимо делить на коэффициент 0.410, для Fe – использовать без изменений (коэффициент 1.000).

Несмотря на погрешности, использование пРФА оправдано для расчета относительных показателей (индексов), используемых в палеоклиматических реконструкциях. Расчет индекса терригенного сноса $Iитс = [(CaO + MnO + MgO) / (SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)] \cdot 100$ продемонстрировал схожесть трендов изменения климата, полученных обоими методами, особенно для памятников открытого типа.

Таблица 1

Поправочный коэффициент для результатов, получаемых на пРФА

Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	Ba
0,410	1,000	0,450	1,000	0,925	0,580	0,975	0,690	0,660

Выводы

Портативный рентгенофлуоресцентный анализатор Olympus Vanta является эффективным инструментом для неразрушающего экспресс-анализа химического состава рыхлых археологических осадков непосредственно на месте раскопок.

Метод обладает существенными преимуществами: высокой скоростью проведения анализа (2–3 минуты на образец), мобильностью и отсутствием необходимости транспортировки и сложной подготовки проб.

Использование пРФА целесообразно для первичного геохимического профилирования разреза, отбраковки образцов и отбора репрезентативных проб для последующего дорогостоящего лабораторного анализа (ИСП-МС или стационарный РФА). Его можно использовать непосредственно при проведении полевых работ в камеральных условиях и/или на разрезе, если это позволяют условия работы.

Для обеспечения надежности количественных интерпретаций необходима обязательная калибровка прибора по данным стационарного РФА и применение предложенных коэффициентов коррекции, учитывающих особенности матрицы и минералогии конкретных отложений. Что авторам представляется весьма затруднительным в условиях экспедиции. Поэтому оправдано использовать пРФА для первичной отбраковки образцов и выявления (подтверждения) аномалий на основе элементного состава.

При соблюдении условий контроля качества и учета аналитических погрешностей методика позволяет реконструировать палеоклиматическую обстановку осадконакопления и может быть рекомендована для широкого круга археологических памятников Северной и Центральной Азии.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ 24-48-03020 «Расселение видов человека и животных вдоль цепи Алтайских гор в плейстоцене».

УДК 543.427+543.52

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ТРАНСГРАНИЧНЫХ С РОССИЕЙ ОЧАГОВ ЧУМЫ В МОНГОЛИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

М. В. Густова[1], С. П. Каплина[1], В. Л. Корогодина[2], Н. Балжинням[3], Н. Норов[4], А. Ю. Бодров[1], Н. В. Аксенов[1]

[1] Лаборатория ядерных реакций им. Г. Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
[2] Лаборатория радиационной биологии, Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
[3] Геологический центр исследований и анализа, г. Улан-Батор, Монголия
[4] Национальный институт ядерной науки и технологий, НУМ, г. Улан-Батор, Монголия
E-mail: gust@jinr.ru

Чума – эндемичное заболевание для Монголии и приграничных регионов соседних стран. Две трети монгольской территории входят в трансграничный с Россией Сайлюгемский природный очаг чумы, который включает в себя также и 62 % площади Кош-Агачского района Республики Алтай. Мониторинг данного природного очага, проводимый начиная с 1959 г., показал, что на этой территории циркулирует возбудитель чумы, относящийся к алтайскому, реже улэгейскому подвидам. Чумная паразитарная система функционирует в определенном географическом ландшафте независимо от человека и по этому признаку чума относится к природно-очаговой инфекции и, по классическим представлениям, является типичным зоонозом, где человек заражается чумой случайно. В частности, случаи заражения населения чумой в Монголии и республиках Алтай и Тува в основном возникают при свежевании тушки тарбагана (*Marmota sibirica*) и употреблении в пищу его мяса. Однако в свете современных представлений о существовании внеорганизменной популяции чумного возбудителя в составе почвенной биоты, специалисты [1] относят чуму к сапрозоонозам, считая, что нахождение возбудителя в почве и субстрате нор носителей влияет на его изменчивость и определяет формирование конкретных популяций возбудителя. Таким образом, природная очаговость чумы определяется сочетанием факторов, связанных с возбудителем (*Yersinia pestis*), носителем (теплокровное животное, способное в естественных условиях заражаться и болеть чумой, это суслики, сурки), переносчиками (кровососущее членистоногое, способное в естественных условиях передавать возбудителя от донора реципиенту, как правило, это блохи) и условиями окружающей среды (в том числе,

состав почв). Механизмы взаимодействия между возбудителем, носителем и переносчиками в природных очагах чумы достаточно хорошо изучены. Однако механизмы сохранения и локализации возбудителя чумы как члена почвенного биоценоза остаются малоисследованными.

Если на географическую карту Монголии схематично нанести основные природные очаги чумы, то можно заметить, что их локация соотносится или с горным ландшафтом, или с наличием урановых месторождений (рис. 1), что определяет повышенный уровень естественной радиоактивности в этих районах. Эффект малых доз радиации был выявлен еще в середине 1950-х годов в лаборатории Н. В. Тимофеева-Ресовского, где впервые продемонстрировали нелинейную зависимость цитогенетических эффектов от малых доз радиации [2].

Целью данного исследования является анализ возможного влияния элементного состава, естественного и антропогенного радиационного фона почв на изменчивость и активизацию возбудителя чумы, что определяет локацию возникновения природных очагов заражения. Для определения элементного и радионуклидного состава образцов почв, отобранных в различных районах Монголии с целью определения дозовой нагрузки на популяции животных, в которых живут и размножаются патогенные микроорганизмы, применяли ядерно-физические методы анализа: гамма-активационный, рентгенофлуоресцентный методы и гамма-спектрометрию природной радиоактивности.

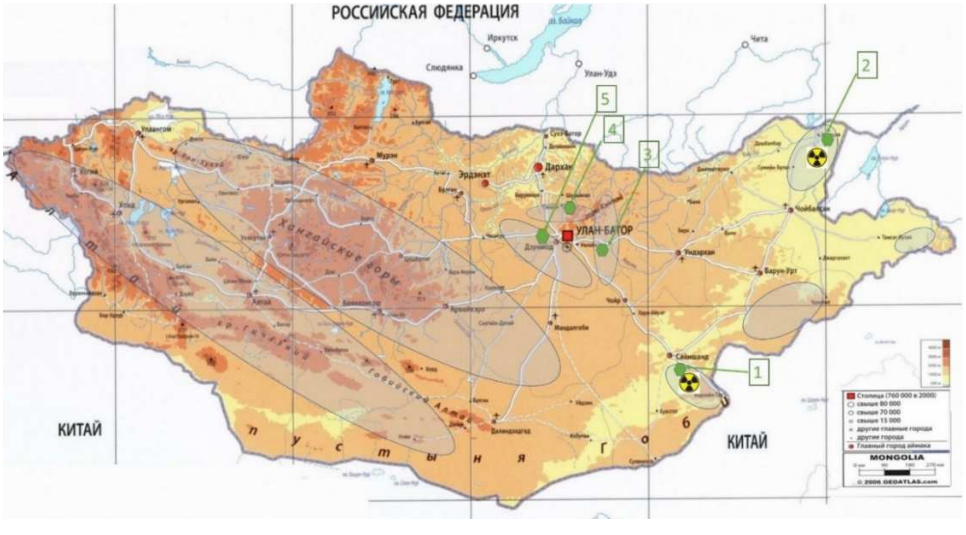


Рис. 1. Схема основных природных очагов чумы в Монголии, согласно [3], – урановые месторождения, – локализация очага, – район отбора проб

В таблице 1 представлены результаты расчетов минимальной и максимальной суммарной мощности дозы внешнего облучения для мелкого

млекопитающего в различных районах Монголии. Расчеты проведены согласно Рекомендациям [4].

Таблица 1

Суммарная мощность дозы внешнего облучения в различных районах Монголии

Район отбора образцов	Шифр образца	Удельная активность радионуклидов в почве, Бк/кг			Суммарная мощность дозы, $*10^3$, мГр/сут
		^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	
№ 1, г. Сайншанд, U мест. аймака Дорноговь	M1	11,9	21,9	254	0,49
	M5_1	3803,0	1,4	12	54,30
№ 2, г. Матад, U мест. аймака Дорнод	sample №8	17,5	5,1	559	0,96
	sample №4	40,6	9,3	1094	1,97
№ 3, г. Налайх	2023Soil5	11,5	15,2	356	0,80
	2023Soil3	35,2	4,9	558	1,21
№ 4, г. Улан-Батор, 5 км	T.3	21,0	17,0	567	1,00
№ 4, г. Улан-Батор, 10 км	T.4	36,0	22,0	559	1,23
№ 5, г.Улан-Батор, река Туул	Хорс1	1,3	1,4	417	0,55
	Хорс8	131,0	17,0	619	2,66

Данные о возможных причинах активизации природных очагов важны для предотвращения возникновения эпидемий чумы [5].

Список источников

1. Слудский А. А. Эпизоотология чумы (обзор исследований и гипотез). Деп. в ВИНИТИ 11.08.2014, № 231-В 2014. Саратов, 2014. 313 с.

2. Adaptation to mountain γ-background: bacteria speciation / V. L. Korogodina [et al.] // International Journal of Radiation Biology. 2024. Vol. 100, № 3. P. 1–10. DOI: 10.1080/09553002.2024.2396378

3. Вержуцкий Д. Б., Адъясурэн З. Природные очаги чумы в Монголии: аннотированный список // Байкальский зоологический журнал. Эпизоотология. 2019, Т. 25, № 2. С. 92–103.

4. Рекомендации Р52.18.820-2015. Оценка радиационно-экологического воздействия на объекты природной среды по данным мониторинга радиационной обстановки. Обнинск, 2015. 60 с.

5. Особенности современной эпизоотической ситуации и эпидемиологической обстановки по чуме в Южной Сибири, Монголии и Китае (обзор) / Д. Б. Вержуцкий [и др.] // Санитарный врач. 2021. № 8. DOI: 10.33920/med-08-2108-05

УДК 543.427+543.52

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ИСТОЧНИКОМ CF-252: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

С. И. Иванников[1], Н. С. Маркин[1], И. С. Гордеев[1,2,3], А. В. Голуб[1], В. В. Железнов[1], Л. А. Земскова[1]

[1] Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2] Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
[3] Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия
E-mail: fyajkfqn@mail.ru

В условиях растущего спроса на критически важные металлы, включая Sc, редкоземельные элементы (РЗЭ), W, Au, U и другие стратегические компоненты, особое значение приобретают аналитические методы, обеспечивающие надёжное определение широкого круга элементов в сложных природных и техногенных объектах. Анализ таких материалов осложняется неоднородностью состава, широким диапазоном концентраций и необходимостью определения микро- и ультраследовых содержаний элементов. Одним из наиболее эффективных подходов к решению подобных задач является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), сочетающий высокую чувствительность, многоэлементность, отсутствие необходимости химического разложения проб и высокую точность определения.

Ограниченная доступность исследовательских реакторов стимулирует развитие альтернативных нейтронно-аналитических технологий. Одним из перспективных направлений является использование радиоизотопных источников нейтронов, позволяющее создавать компактные автономные аналитические комплексы.

В Институте химии ДВО РАН разработана и используется установка ИНАА на основе источника ^{252}Cf (Cf-ИНАА), включающая блок активации (рис. 1) и γ-спектрометрическую систему на базе HPGe-детектора.

Установка обеспечивает анализ крупных навесок (до 1800 см³ одновременно), что существенно повышает представительность исследования неоднородных геологических и техногенных материалов.

Cf-ИНАА позволяет определять до 25 элементов (РЗЭ, Sc, Au, W, U, Co, Sb, As и др.) в сложных минеральных объектах без химической подготовки проб. Использование оптимизированной геометрии облучения и высокоразрешающей γ-спектрометрии обеспечивает пределы обнаружения для Au, Sm и Eu на уровне 0,1–0,5 г/т, для Sc, La и U – 1–10 г/т при погрешности 5–20 %, что соответствует диапазону концентраций большинства природных и техногенных объектов.

Методом Cf-ИНАА выполнены комплексные исследования широкого круга потенциальных источников критически важных элементов, включая чёрные сланцы, угли, руды, золошлаковые отходы, хвосты обогащения монацитовых, золотых и оловянных руд, а также продукты переработки минерального сырья. Полученные результаты подтвердили эффективность метода для выявления повышенных концентраций Sc, Au, W, U и РЗЭ и оценки перспектив комплексного извлечения ценных компонентов. В частности, при исследовании лежалых хвостов Балейской ЗИФ-2 впервые установлены содержания W и выявлено почти двукратное занижение ранее принятых оценок содержания Au. Для хвостов обогащения монацита бывшего Новотроицкого рудоуправления установлены содержания лёгких РЗЭ до 2000 г/т, что свидетельствует о перспективности их комплексной переработки.

Возможности Cf-ИНАА не ограничиваются исследованием геологических объектов и охватывают задачи контроля содержания критических металлов на различных стадиях обогатительных и гидрометаллургических процессов. Перспективным направлением является применение метода радиоактивных индикаторов для оперативного контроля технологических процессов в режиме реального времени.

Сопоставление результатов Cf-ИНАА с данными, полученными другими аналитическими методами, показало их высокую согласованность. На примере анализа хвостов обогащения Балейской ЗИФ-2 установлено согласие результатов определения Au, W, As, Sb, Mn и Na с данными, полученными на установке ИРЕН (ЛНФ ОИЯИ). При исследовании графитоносных метаморфических пород показана высокая согласованность определения РЗЭ с результатами реакторного ИНАА (ВВР-М, ПИЯФ им. Б. П. Константинова). Анализ проб углей и аргиллитов подтвердил сопоставимость результатов Cf-ИНАА с данными масс-спектрометрических исследований, выполненных в ДВГИ ДВО РАН. Во всех случаях получено согласие результатов в пределах аналитической погрешности методов.

Метод непрерывно совершенствуется. Выполняются исследования влияния микро- и макрокомпонентного состава пород на результаты ана-

лиза, а также поиск ранее не учтённых источников погрешности. Одним из новых направлений является разработка цифровой модели установки на основе метода Монте-Карло (PHITS). На текущем этапе расхождение между экспериментальными и расчётными значениями наведённой активности не превышает 20 %. Разработанная модель позволяет прогнозировать активационные характеристики образцов различного состава, корректировать матричные эффекты, оптимизировать параметры облучения и расширять калибровку на элементы, для которых отсутствуют государственные стандартные образцы.

Полученные результаты показывают, что Cf-ИНАА является эффективной платформой для создания автономных нейтронно-аналитических комплексов, предназначенных для решения задач геологоразведки, переработки минерального сырья и мониторинга техногенных объектов. Дальнейшее развитие методических подходов и цифрового моделирования открывает перспективы существенного расширения аналитических возможностей метода и создания нейтронно-аналитических систем нового поколения.

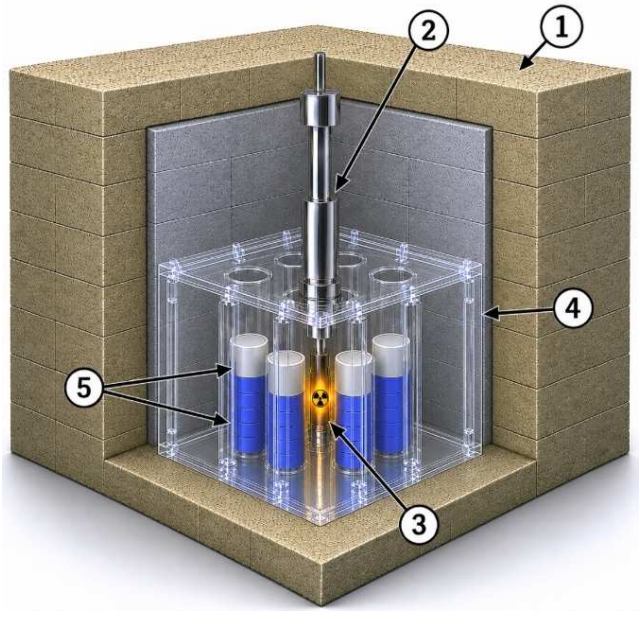


Рис. 1. Схема блока активации установки Cf-ИНАА ИХ ДВО РАН: 1 – радиационная защита; 2 – подвижный шток с источником ^{252}Cf; 3 – радионуклидный источник ^{252}Cf; 4 – блок-замедлитель из оргстекла с активационными каналами; 5 – кассеты с пробами

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Институт химии ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002.

УДК 543.427+543.52

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ Cf-252 ИНАА, ИСП-АЭС, ИСП-МС И АСЭМ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕЙ И ГЛИНИСТЫХ ПРОСЛОЕВ ШУБАРКОЛЬСКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

С. И. Иванников[1], В. В. Иванов[2], Н. В. Зарубина[2], Д. С. Остапенко[2], А. Н. Копобаева[3], А. Бакыт[3], А. Амангельды-кызы[3]

[1] Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия,
[2] Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия,
[3] НАО «Карагандинский технический университет им. Абылкаса Сагинова»,
г. Караганда, Казахстан
E-mail: fyajkfqn@mail.ru

В связи с растущим интересом к углям как потенциальному источнику критически важных металлов актуальна разработка комплексных аналитических подходов для определения редких и редкоземельных элементов в углях и продуктах их переработки. Наиболее перспективным является сочетание многоэлементных методов анализа, позволяющее получать взаимодополняющую информацию о валовом составе, формах нахождения и распределении элементов в минеральной матрице.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ с радионуклидным источником нейтронов ^{252}Cf (Cf-ИНАА), обеспечивающий прямой анализ твёрдофазных проб с минимальной пробоподготовкой и одновременным определением ряда редких и редкоземельных элементов (РЗЭ), в сочетании с методами плазменной спектрометрии (ИСП-АЭС и ИСП-МС), позволяет исследовать геохимические особенности углей и зол, оценить распределение ценных элементов и верифицировать аналитические результаты.

В работе представлены результаты исследования состава углей, аргиллитов и контактных зон уголь-аргиллит из различных частей угленосной толщи в карьере каменноугольного месторождения Шубарколь методами Cf-ИНАА, ИСП-АЭС и ИСП-МС, а также аналитической сканирующей микроскопии (АСЭМ) с целью оценки возможностей методов по определению содержания и минеральных форм РЗЭ и других ценных элементов.

Методом Cf-ИНАА определено содержание Na, Mn, Sc, La, Sm, Eu и Dy в пробах угля, аргиллита и контактных зон. Для ИСП исследований

применены методики, изложенные в предшествующих публикациях авторов. Методом ИСП-АЭС определены Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P; ИСП-МС – Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Sn, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th и U. Для проверки правильности результатов определения использованы стандартные образцы углей Геологической службы США SARM 18, SARM 19 и CLB-1 и зол ГСО 9237-2008 (ЗУК-2), ГСО 7177-95 (ЗУА-1), Россия.

Для Sc и La установлена высокая степень согласованности результатов Cf-ИНАА и ИСП-МС, а для MnO – Cf-ИНАА и ИСП-АЭС (рис. 1). Для остальных элементов коэффициент корреляции не ниже 0,77, что свидетельствует об удовлетворительной согласованности результатов. Пределы обнаружения Cf-ИНАА составили 0,2–2,0 г/т для РЗЭ и 0,002–0,03 % для основных компонентов, что обеспечивает возможность анализа углей и углевмещающих пород без химического разложения проб.

Установлено, что аргиллиты и контактные зоны уголь-аргиллит характеризуются повышенными содержаниями Sc, РЗЭ по сравнению с угольными пробами, что свидетельствует о приуроченности ряда редких и редкоземельных элементов преимущественно к минеральной составляющей пород (см. рис. 1).

Показано, что Cf-ИНАА обеспечивает корректное определение Sc, La, Sm, Eu и Dy в угольных объектах Шубаркольского месторождения. Сопоставление с данными ИСП-МС и ИСП-АЭС продемонстрировало удовлетворительную согласованность результатов (R^2 = 0,77–0,92), что подтверждает перспективность метода для экспрессного многоэлементного анализа углей и продуктов их переработки.

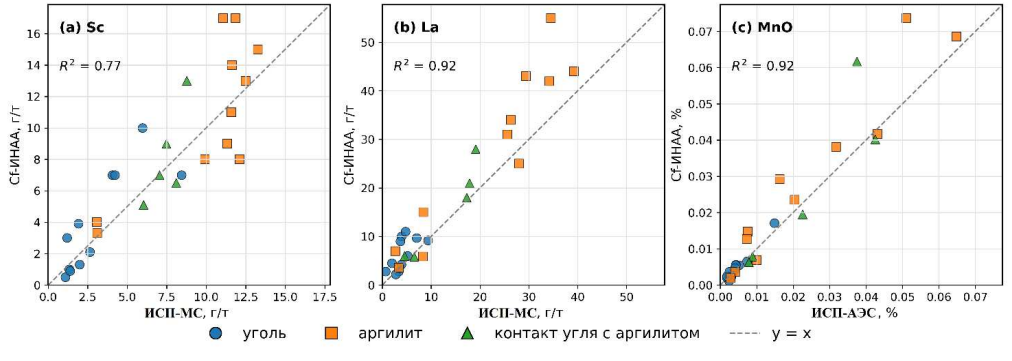


Рис. 1. Сопоставление результатов определения Sc, La и MnO методами Cf-ИНАА и ИСП-МС/ИСП-АЭС в шубаркольских пробах угля, аргиллита и контакта уголь-аргиллит

Таблица 1

Сопоставление результатов Cf-ИНАА, ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа проб каменноугольного месторождение Шубарколь

Элемент	Cf-ИНАА ср. знач.	ИСП-МС / ИСП-АЭС ср. знач.	Коэфф. корр. (R^2)	ПО Cf-ИНАА	Кларк для углей*
Na, %	0,74	0,69	0,84	0,03	0,30 ± 0,02
MnO, %	0,042	0,039	0,92	0,002	0,10 ± 0,01
Sc, г/т	8,0	6,9	0,77	1,0	4,1 ± 0,2
La, г/т	18,0	15,4	0,92	2,0	10 ± 0,5
Sm, г/т	4,7	4,1	0,88	0,8	1,9 ± 0,1
Eu, г/т	2,0	1,7	0,86	0,2	0,50 ± 0,02
Dy, г/т	3,2	2,8	0,82	0,5	2,0 ± 0,1

*По литературным данным, для углей и углеродистых пород.

Установлено, что данные угли и глинистые породы юрской угленосной толщи примечательны повышенными содержаниями Na, Sc и РЗЭ относительно их средних содержаний в мировых углях. Наиболее значимое обогащение установлено для Na (Коб = 2,5), Sm (Коб = 2,5) и Eu (Коб = 4,0). Этот их геохимический профиль обусловлен присутствием алюмосиликатной и редкоземельной фосфатной минеральных фаз. Их тонкие зерна обнаружены в порошковых пробах при энергодисперсионном рентгеновском анализе в ходе АСЭМ-исследований. Наличие Na и Sc обусловлено преимущественно глинистыми минералами и полевым шпатам, тогда как La, Sm, Eu и Dy концентрируются в акцессорных минералах групп монацита и ксенотима. Марганец, вероятнее, связан с карбонатными фазами. Однако его содержание не превышает кларковых значений, что свидетельствует о второстепенной роли марганецсодержащих минералов среди минеральных примесей в углях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002; государственного задания Дальневосточного геологического института ДВО РАН, тема 125033104605-6; проектов, финансируемых Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, гранты № AP26102801 и AP13067779.

УДК 543.427+543.52

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, УРАНА И ТОРИЯ В УГЛЯХ И ИХ ЗОЛАХ

С. П. Каплина[1], М. В. Густова[1], Н. Балжинням[2], А. Ундармаа[2], С. Унур-Одонтуяа[2], А. Ю. Бодров[1], Н. В. Аксенов[1]

[1] Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
[2] Геологический центр исследований и анализа, г. Улан-Батор, Монголия
E-mail: svkap@jinr.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) входят в списки основных видов стратегического минерального сырья во многих странах, со временем прогнозируется увеличение спроса. В природе они присутствуют в составе различных минералов, но чаще всего в низких концентрациях недостаточных для экономически выгодного извлечения. Это приводит к необходимости поиска альтернативных источников их получения, например, из отходов золы и шлака, образующихся после сжигания угля.

Уголь, как природный сорбент, аккумулирует различные элементы-примеси, в том числе редкоземельные элементы, образуя комплексные соединения. В Монголии бурый уголь используется для внутреннего потребления на тепловых электростанциях, котельных, а также для отопления юрт и частных домов. В последние годы в стране наблюдается устойчивый рост потребления угля: с 5830,1 тыс. т в 2020 г. до 10162 тыс. т в 2024 г. [1]. После сжигания угля золошлаковые отходы (ЗШО) складируются в золоотвалах, которые, как правило, расположены недалеко от ТЭС, и становятся источником загрязнения окружающей среды. Пыление с поверхности отвалов и фильтрация вод представляет риск для здоровья населения, растительного и животного мира.

Возможность использования золошлаковых отходов угольных ТЭС для производства концентратов редкоземельных элементов представляется особо актуальной. После извлечения всех необходимых элементов из ЗШО, их можно вовлекать в хозяйственный оборот, например, применять как заполнитель для бетонов и асфальтобетонов, тем самым снижая их негативное воздействие на окружающую среду. В США, ЕС и других промышленно развитых странах уровень переработки золошлаков составляет более 60 %, в Индии – 100 %, в Китае – 60 %, в России – около 19 % [2].

В исследовании были использованы пробы углей, отобранные на трех месторождениях Монголии: Багануур, Шивээ-Овоо и Баянбогд, предоставленные лабораторией Геологического центра исследований и анализа (г. Улан-Батор). Образцы углей были высушены при температуре 105 ºС, измельчены до 200 меш (74 мкм) и гомогенизированы. Зола углей была получена путем озоления в муфельной печи при температуре 850 ºС. В ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) образцы были проанализированы с применением ядерно-физических методов анализа: рентгенофлуоресцентного (РФА) и гамма-активационного (ГАА). Измерения проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра S2 PUMA фирмы Bruker, в качестве источника возбуждения использовалась рентгеновская трубка с Ag-анодом (Umax – 50 кВ, Imax – 2 мА), и для регистрации спектров HighSense SDD LE детектор с разрешением 135 кэВ (на линии MnKα), а также с помощью спектрометра фирмы Canberra с радиоизотопным источником ^{241}Am (E = 59,6 кэВ) и полупроводниковым Si(Li) детектором с разрешением 145 кэВ (на линии FeKα). При ГАА облучение образцов и эталонов проводили тормозным излучением электронов Ee = 23 МэВ на микротроне МТ-25, средний ток электронов был равен 10 мкА. Гамма-спектры облученных образцов регистрировали HPGe детектором с разрешением 1,5 кэВ и эффективностью порядка 1 % на линии 1,33 МэВ (60Co). Содержание урана и тория в образцах определи методом РФА и ГАА, основанным на реакциях ^{238}U(γ, n)^{237}U (T1/2 = 6,8 сут, Eγ = 208 кэВ), ^{232}Th(γ, n)^{231}Th (T1/2 = 25,5 ч, Eγ = 84,17 кэВ). Преимуществом примененных методов является отсутствие вмешательства реагентами в химический состав проб на стадии пробоподготовки и возможность одновременного определения более 40 различных элементов.

Образцы имели сложную матрицу, что необходимо было учитывать при определении элементов. При проведении РФА анализа с помощью спектрометра фирмы Canberra использовали единую калибровочную кривую, построенную для насыщенных слоев используя подобранные эталоны со схожими матричными эффектами. При проведении РФА анализа на спектрометре S2 PUMA использовали три режима измерений и калибровочные кривые, построенные отдельно для каждого элемента.

В исследованных углях и золах было обнаружено 8 редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm и Gd), а также торий и уран (рис. 1).

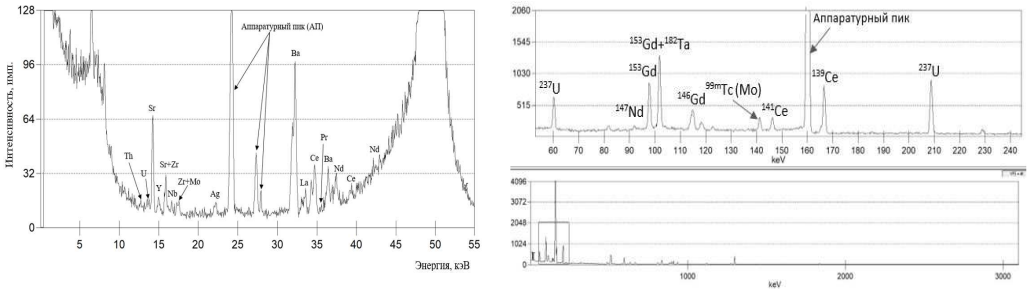


Рис. 1. Пример спектров образца золы угля: а) РФА-спектр, б) гамма-спектр

Результаты исследования показали, что в золах углей происходит концентрирование элементов по сравнению с исходным углем: Sc – в 4,6 – 8,2 раза, Y – в 5 – 6,9 раз, La – в 4,4 – 5 раз, Ce – в 4,8 – 7,1 раза, Pr – в 2 – 3,3 раза, Nd – в 3,3 – 4,7 раз, Sm – в 6 – 8,8 раз, Gd – в 4,4 – 11 раз. Также отмечено высокое содержание тория и урана и их концентрирование в золе в 8 – 10 и 5,3–9,4 раза соответственно.

Применение комбинации ядерно-физических методов позволило на основе полученных данных провести предварительную оценку ресурсного потенциала РЗМ, урана и тория в углях и золах. Ресурсный потенциал содержащихся элементов в золошлаковых отходах Улан-Баторской ТЭС-4 в год составляет: Sc – 5,5 т, Y – 14,75 т, La – 19,25 т, Ce – 47,25 т, Nd – 21,5 т, Th – 6,3 т, U – 20,9 т. ЗШО от сжигания углей с изученных месторождений могут представлять промышленный интерес как источник получения редкоземельных элементов, а процесс сжигания угля на тепловых электростанциях можно рассматривать как способ концентрирования. В дальнейшем планируется проведение исследований по оценке возможности извлечения изученных элементов из золы углей.

Список источников

1. National statistics office of Mongolia. URL: https://www.1212.mn/en/statcate/table-view/Industry,%20service/Industry/DT_-NSO_1100_010V1.px (дата обращения 12.03.2026).

2. Путилова И.В. Предложения по реализации комплексного подхода при обращении с золошлаками угольных ТЭС для их максимального использования в производственных процессах предприятий России // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2025. № 2. С. 121–132. DOI: 10.15518/isjaee.2025.02.121-132

УДК 543.427+543.52

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РСМА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В КАМНЕЛИТЫХ МАТРИЦАХ, ОБРАЗОВАННЫХ СПЛАВЛЕНИЕМ БАЗАЛЬТА И ПЕРЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО U, Cs, Sr, Ln (La, Nd, Sm, Gd)

С. А. Кулюхин, К. В. Мартынов, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г. Москва, Россия
E-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Одной из важных и актуальных проблем гидрометаллургической переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) является проблема, связанная с иммобилизацией перлита насыпных фильтров, применяемых для осветления растворов в процессах гидрометаллургической переработки ОЯТ. Отработанный перлит может содержать не только не растворимые примеси и осадки («белые включения», молибдат циркония, остатки оболочек ТВЭЛов и т.д.), но и небольшие количества растворимых соединений актинидов и продуктов деления (ПД), которые остаются в порах перлита. Одним из направлений иммобилизации перлита, содержащего радиоактивные элементы, является его сплавление с базальтом с образованием камнелитых матриц (КЛМ). При этом актуальной задачей является исследование фазообразования в КЛМ. Учитывая вышесказанное, цель работы состояла в исследовании фазообразования в КЛМ, полученных сплавлением базальта с перлитом марки М150, содержащим U, Cs, Sr и Ln (La, Nd, Sm, Gd), методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Предварительные эксперименты по сплавлению базальта с перлитом марки М150 показали, что в результате сплавления получаются матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло и шпинель.

В результате сплавления базальта и урансодержащего перлита марки М150 при температуре 1623 К на воздухе в течение 5 ч образуются камнелитые матрицы, основными фазами которых являются две, разные по составу Cr-шпинели, урансодержащее стекло и дендритовидные алюмосиликатные кристаллы. Фаза Cr-Fe шпинели практически не содержит урана. Уран сконцентрирован в фазах стекла и дендритовидных кристаллов. Помимо Al и Si фазы стекла и дендритовидных кристаллов обогащены относительно фазы шпинели также по Na, K, Ca и Ti. В дендритовидных кристаллах урана меньше, чем в фазе стекла. Сделан вывод, что при образовании дендритовидных кристаллов уран отжимается в расплав и обогащает стекло.

Установлено, что в результате сплавления базальта и перлита марки М150, содержащего Cs, Sr и Ln (La, Nd, Sm, Gd), при температуре 1623 К на воздухе в течение 5 ч образуются КЛМ, сложенные K-Al-Si и Na-Si фазами. Калиевые алюмосиликатные и натриевые силикатные фазы равномерно распределены по образцу, что подтверждается близостью валового элементного состава различных участков КЛМ. Структура образца КЛМ свидетельствует о том, что по крайней мере одна, а, вероятно, обе фазы являются кристаллическими. Калиевая алюмосиликатная фаза обогащена цезием, а натриевая силикатная фаза – лантанидами. Стронций присутствует в обеих фазах, но больше – в Na-Si фазе.

Образование поликристаллической матрицы при сплавлении базальта с перлитом, содержащим различные ПД, позволит провести иммобилизацию отработанного перлита насыпных фильтров.

УДК 543.427+543.52

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ В ПЛАВЕ БАЗАЛЬТА И СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДОМ РСМА

С. А. Кулюхин[1], К. В. Мартынов[1], В. В. Кулемин[1], Е. П. Красавина[1], И. В. Кулюхина[2]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г. Москва, Россия
[2] ООО «ИНТЕЛЛЕКТ», г. Москва, Россия
E-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Ранее установлено, что в результате сплавления базальта с SiO_2 получаются камнелитые матрицы (КЛМ), содержащие в качестве основных фаз стекло, кварц и шпинель. В тоже время при сплавлении базальта с SiO_2, содержащим UO_3, образуются КЛМ, основными фазами которых являются не расплавившиеся фрагменты SiO_2, обрамленные дендритовидными кристаллами, и базальтовое стекло с включениями новообразованных кристаллов шпинели. В системе присутствуют 2 типа стекла: тип I – стекло, образовавшееся из расплава при кристаллизации дендритовидных кристаллов; тип II – базальтовое стекло. Фаза шпинели вообще не содержит урана. Аналогичные данные по распределению других радионуклидов (Cs, Sr, Pu, Tc и др.), присутствующих в радиоактивных отходах, отсутствуют. В связи с этим, цель работы состояла в изучении распределения Cs и Sr в КМ, полученных в результате сплавления базальта и SiO_2, содержащего $CsNO_3$ и $Sr(NO_3)_2$.

Импрегнирование SiO_2($\varnothing_{гранул}$< 1 мм) проводили методом пропитки водными растворами $CsNO_3$ или $Sr(NO_3)_2$ с последующим высушиванием композитов на воздухе в течение 5 ч при температуре 383 К. Количество $CsNO_3$ или $Sr(NO_3)_2$ в водном растворе соответствовало их содержанию в SiO_2, равному 25-30 масс %. Сплавление порошкообразного базальта с SiO_2, содержащим $CsNO_3$ и $Sr(NO_3)_2$, при массовом отношении базальт/SiO_2 = 2:1 и 5:1, проводили при 1650 К на воздухе в течение 5 ч в корундовых тиглях.

Элементный состав полученных КЛМ изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). РСМА выполнялся на цифровом сканирующем электронном микроскопе TescanVega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 и детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов для получения изображений. Расчет результатов анализов проводился с помощью программы INCA Suite v. 4.15 из пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d + SP3. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов), приведенных в сумме к 100 %. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии.

При сплавлении базальта и силикагеля, содержащего $CsNO_3$, образуются КЛМ, содержащие в качестве основных фаз: шпинель, полуцит, клинопироксен, стекло при отношении базальт/SiO_2 = 2:1; стекло и шпинель при отношении базальт/SiO_2 = 5:1. При отношении базальт/SiO_2 = 2:1 цезий сконцентрирован в фазе полуцита, а при отношении базальт/SiO_2 = 5:1 практически равномерно распределен в фазе стекла.

При сплавлении базальта и силикагеля, содержащего $Sr(NO_3)_2$, образуются КМ, содержащие в качестве основных фаз: магнетит, олевин, шпинель и 2 типа стекла (темное на основе Ca и светлое на основе Sr) при отношении базальт/SiO_2 = 2:1; 2 типа стекла и шпинель при отношении базальт/SiO_2 = 5:1. В обоих случаях Sr сконцентрирован в фазе стекла.

УДК 543.427+543.52

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВА В ИСТОРИЧЕСКОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НАСЕЛЕНИЯ БАЙКАЛЬСКОЙ СИБИРИ

Г. В. Пашкова

Институт земной коры Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

В настоящее время аналитические методы исследования состава вещества широко применяются для археологических и исторических реконструкций жизнедеятельности людей в прошлом. Данные о составе изделий, сохранившихся до наших дней, позволяют изучать технологию их производства, выдвигать предположения о составе исходного сырья и способах его обработки. К важным задачам относятся поиск источников сырья, использовавшегося для производства артефактов, оценка маршрутов транспортировки и культурных взаимосвязей между населением различных регионов.

В докладе представлен опыт междисциплинарных исследований, выполняемых в Институте земной коры СО РАН для исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири. Рассматриваются следующие направления:

Методические подходы к рентгенофлуоресцентному анализу неоднородной неолитической керамики. Использование данных об элементном составе для классификации керамики из разных неолитических комплексов с помощью хемометрических методов.

Оценка применимости портативного рентгенофлуоресцентного анализатора Olympus Vanta M для получения количественных данных об элементном составе археологической керамики.

Использование микрорентгенофлуоресцентного анализа для картирования следов охры на каменных артефактах из верхнепалеолитической стоянки.

Сравнительный анализ состава аргиллитовых артефактов с применением рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализа.

Изучение источников пемзы с использованием геохимических характеристик и данных K-Ar датирования.

Характеристика особенностей химического состава стекла Тальцинского стекольного завода с помощью рентгенофлуоресцентного анализа и метода главных компонент.

Применение рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением для изучения состава микроколичеств металлических нитей из текстильных остатков.

Представленные работы выполнены в сотрудничестве с к.г.-м.н. Е.И. Демонтеровой, д.и.н. А.В. Тетенькиным, к.и.н. И.М. Бердниковым, к.х.н. А.С. Мальцевым, к.х.н. В.М. Чубаровым, д.х.н. М.А. Статкусом, д.и.н. А.В. Харинским и др.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-78-10170, https://rscf.ru/project/26-78-10170/, Междисциплинарный подход к изучению культурного наследия Байкало-Енисейской Сибири от неолита до Нового времени: интеграция археологии и аналитической химии.

УДК 543.423.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Н.В. Полякова

ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: polyakova@ich.dvo.ru

Определение элементного состава отложений как природного, так и техногенного характера необходимо для решения самых разных задач в области геологии, геохимии, экологии. Значимую роль играет простая пробоподготовка, экспрессность и надежность выбранного метода анализа. Применение рентгеноспектральных методов хорошо решает эти задачи, особенно в плане мониторинга – наблюдение за изменением соотношения элементов матрицы, а также появлением токсичных элементов, тяжелых металлов. Цель данной работы – обобщить результаты работ по определению элементного состава отложений различной природы методом рентгенофлуоресцентного анализа на примере двух типов отложений; техногенных (из нефтепромыслового оборудования) и природных (морских донных отложений).

Образцы техногенных отложений из оборудования для подготовки нефти, представляющие собой смесь воды, нефти, органических и неорганических соединений в разных соотношениях подготавливали следую-

щим образом – жидкую часть, по возможности, отфильтровывали, остаток промывали горячим толуолом для отделения нефти и растворимых органических соединений, затем сушили при 105°С, измельчали, часть озоляли при 600°С. Образцы природных (донных) отложений из морей восточного сектора Арктики высушивали до постоянной массы и измельчали в планетарной мельнице. Образец отложения запрессовывали на подложку из борной кислоты. Измерения спектров методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) проводили на приборе Shimadzu EDX-800HS, источник возбуждения – трубка с Rh-анодом, время экспозиции 100с.

Во всех образцах донных отложений были найдены элементы: Si, Ca, Na, K, Mg, Al, S, Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Ti, Cu, Rb, Sr, Y, Zr, Ba. В некоторых образцах присутствовали также As, Br, Nb, Mo, Sn и Pb. Содержание кремния варьировало от 50 до 70 масс.%, железа – 8-20 масс.%, калия и алюминия – порядка 10-15 масс.%. Кальций, натрий, магний и титан содержались в количествах 1-3 масс.%. Концентрации остальных элементов не превышали 1 масс.%. Средние содержания основных элементов донных отложений для разных морей (Al, Si, Ca, K, Na) варьируют в области 1-2%. Та же картина наблюдается для Mg, Mn и Fe. Высокое содержание бария, цинка, марганца, титана и других металлов характерно для глинистых илов, однако, в образцах наблюдается высокое содержание стронция, которое характерно для известковых илов, образуемых из биогенных осадков. Вероятно, основным процессом образования отложений является сорбционное связывание дисперсными взвешенными частицами и биогенного, и небиогенного происхождения.

В спектрах всех образцов отложений из оборудования для подготовки нефти присутствуют характеристические линии кальция, железа, стронция, бария и серы. Также в большинстве образцов присутствуют сигналы кремния, магния, алюминия, натрия и хлора. В некоторых образцах присутствуют линии переходных металлов – хрома, никеля, марганца, титана. По данным рентгенофазового анализа, неорганическая часть отложений представляет собой смесь карбонатов щелочноземельных металлов, сульфата бария, алюмосиликатов натрия и калия и оксидов железа. В зависимости от места отбора проб в технологической цепочке обработки и подготовки нефти, состав и соотношение компонентов меняется, в частности, в узлах, где происходит окончательное отделение воды от нефти (электродегидратор, сепаратор) появляются сульфиды и выделяется сероводород. В узлах, где происходит отделение газа, осадок содержит хлориды натрия и калия. В системе поддержания пластового давления в осадках преобладают сульфаты.

Применение методов рентгеноспектрального анализа позволяет быстро, с простой пробоподготовкой, определять элементный состав образцов отложений разной природы. Для осадков, образующихся в нефтепромысловом оборудовании, – подбирать оптимальные методы ингибирования осадкообразования и способы удаления отложений. Для донных отложений – определять как экологическое состояние объекта окружающей среды, так и источники поступления элементов (терригенные, биогенные, техногенные).

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук FWFN-2025-0002.

УДК 543.427+543.52

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

А. Г. Ревенко

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: xray@crust.irk.ru

Применение рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для исследования природных материалов – это одна из традиционных областей его эффективного использования [1–5]. В докладе представлена информация о специфике методик РФА для определения содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах: некоторые минералы (апатиты, лопарит, монацит, ксенотим), руды, горные породы, почвы, озёрные и океанические отложения). В обзорной работе [6] среди тенденций развития РФА последнего периода отмечено, в частности то, что стало обычным определение содержаний некоторых элементов, проблематичных для определения методом РФА в горных породах. В числе проблемных отмечены и редкоземельные элементы. Рассматриваемые в настоящем докладе элементы – Y, La и лантаноиды (16 элементов). В докладе обсуждены специфические особенности РФА для этой группы элементов: малые содержания в горных породах, трудности реализации метода для варианта с применением рентгеновского излучения K-серии (энергии K-краёв поглощения для элементов от ^{57}La до ^{71}Lu изменяются от 38,93 до 63,3 кэВ), спектральные наложения в случае использования линий характеристического излучения L-серии. Одна из первых работ по рассматриваемой про-

блеме в Советском Союзе – публикация 1940 г. в журнале “Заводская лаборатория” [7]. Из работ начального периода можно также отметить результаты, полученные Э.Е. Вайнштейном [8].

Детально рассмотрены основные этапы РФА: приготовление исследуемого материала к измерениям на спектрометре, выбор условий измерения аналитических линий, учёт наложения линий и фона, оценка, снижение и учёт взаимных влияний элементов, градуировка методики и рекомендуемые стандартные образцы. Представлена информация по сравнению преимуществ и недостатков вариантов РФА и ИСП-МС (метрологические и экономические параметры). Для определения содержаний рассматриваемых элементов используются настольные и портативные спектрометры с энергетической дисперсией (ЭДРФА, EDXRF) и большие спектрометры с волновой дисперсией (ВДРФА, WDXRF) [9, 10], спектрометры с полным внешним отражением (РФА ПВО, TXRF) [11, 12], спектрометры с поляризацией первичного излучения и вариант с возбуждением рентгеновской флуоресценции синхротронным излучением (РФА СИ, SRXRF). Обсуждены возможности каждого из этих вариантов.

Исследования, описанные в данном обзоре, были опубликованы в следующих журналах (количество публикаций указано в скобках): X-ray Spectrom. (18), Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy (7), J. of Radioanal. and Nucl. Chem. (8), Anal. Chim. Acta (6), Журн. аналит. химии (4) и Chem. Geol. (4). Таким образом, 50% статей из 100 опубликованы в шести журналах, а вторая половина статей, рассмотренных в данном обзоре, распределена по 30 журналам. Следует отметить, что некоторые исследования были опубликованы в недоступных региональных или специализированных журналах. Однако это не изменяет общую ситуацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда за счёт гранта № 25-77-30006, https://rscf.ru/project/25-77-30006/. Исследование проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН.

Список источников

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. Москва: Наука, 1969. 336 с.

2. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 227 с.

3. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.

4. Haschke M. Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and applications. Springer. Cham-Heidelberg-N. Y. Dordrecht-London, 2013. 356 p.

5. Willis J., Feather C., Turner K. Guidelines for XRF Analysis. Setting up Programmes for WDXRF and EDXRF. Cape Town: James Willis Consultants cc., 2014. 519 p.

6. Ревенко А. Г., Пашкова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития // Журнал аналитической химии. 2023, Т. 78(11), С. 980–1001. DOI: 10.31857/S0044450223110130

7. Боровский И. Б., Блохин М. А., Гржибовская Л. А. Рентгеноспектральный анализ элементов цериевой группы редких земель // Завод. лаб. 1940, Т. 6, № 7. С. 740, 741.

8. Вайнштейн Э. Е. Методы количественного рентгеноспектрального анализа. Москва: Изд-во АН СССР, 1956. 222 с.

9. Худоногова Е. В., Суворова Д. С., Ревенко А. Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd в горных породах разнообразного состава // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 347–356. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.00

10. Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition // X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46? No. 3. P. 200–208. DOI: 10.1002/xrs.2747

11. Development and validation of a method for multielement analysis of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry / A. S. Maltsev, A. V. Ivanov, V. M. Chubarov [et al.]. Talanta. 2020. Vol. 214. 120870. DOI: 10.1016/j.talanta.2020. 120870

12. New quantification approaches for total-reflection X-ray fluorescence analysis of micro-sized samples: Apatite case study / A. S. Maltsev, A. N. Zhilicheva, G. V. Pashkova, A. A. Karimov // Microchem. J. 2023. Vol. 193. Article 109139. DOI: 10.1016/j.microc.2023.109139

УДК 543.427+543.52

ОЦЕНКА ЭФФЕКТА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ МАТРИЦЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

А. Л. Финкельштейн, А. В. Николаев, О. Ю. Белозерова

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: finkel@igc.irk.ru

Элементы платиновой группы преимущественно локализованы в микрофазах минералов размером 1–50 мкм и часто встречаются в виде минеральных выделений, приуроченных к сульфидным минералам (халькопирит, пирротин, пентландит и др.). При определении состава минера-

лов платиновой группы (МПГ) наиболее широко распространен метод сканирующей электронной микроскопии с регистрацией рентгеновского спектра с помощью энергодисперсионного полупроводникового детектора (СЭМ-ЭД). Одной из проблем интерпретации данных СЭМ-ЭД является идентификация элементов микрофаз, когда эти элементы присутствуют в микрофазе и окружающей матрице, из-за эффекта рентгеновской флуоресценции элементов матрицы, который вносит вклад в регистрируемый аналитический сигнал, если размеры микрофазы сопоставимы или немного больше области генерации первичного рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным зондом. Характеристическое излучение элементов микрофаз (PtL, BiL, AsK) возбуждает флуоресценцию Fe, Cu, Ni, входящих в состав сульфидных матриц, являющихся основными вмещающими фазами для МПГ. При измерении на СЭМ-ЭД невозможно разделить вклад первичного излучения микрофазы и флуоресценции матрицы, и модельные расчёты являются единственным инструментом правильной идентификации примесей. Для оценки влияния эффекта флуоресценции рассматривали геометрическую модель полусферического включения в однородной матрице, которая может служить правдоподобным приближением. Для такой модели использовали модификацию аналитических выражений, описанных в работах [1, 2], в приближении, когда первичное излучение возникает в малой области (почти в точке) фокуса падения пучка электронов, радиус которой много меньше размеров включения. Интенсивности первичного излучения, возбужденного электронным пучком, рассчитывали по выражениям работы [3]. Рассчитывали так называемое $k-ratio = I_f / I_p$, где I_p – интенсивность первичного характеристического излучения элемента матрицы, возбужденного потоком электронов в массивном образце, состоящем из чистого элемента, I_f – регистрируемая детектором флуоресценция элемента матрицы. «Кажущееся» содержание элемента C*, возникающее вследствие эффекта флуоресценции матрицы, приближенно равно $C^* = R \cdot f(\chi)(k-ratio)$, где $R \cdot f(\chi)$ – фактор обратного рассеяния и фактор поглощения, вычисляемые для включения. Измерения проводили на СЭМ ЭД MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия).

На рисунке 1 приведено изображение в обратно-рассеянных электронах зерна сперрилита ($PtAs_2$) размером ~6 мкм в микрополости халькопирита ($CuFeS_2$). На рисунке 2 приведено изображение зерна стибиопалладинита (Pd_5Sb_2) размером ~6 мкм в матрице пирротина (FeS). В таблицах ниже приведены результаты определения содержаний в центре зерна и расчетные значения C* для модели зерна в форме полусферы радиусом (rinc) 2 и 3 мкм. Сравнение результатов определения в центре зерна и результатов расчета C* свидетельствуют о том, что аналитические сигналы Fe, Cu, S обусловлены преимущественно флуоресценцией элементов мат-

рицы и поэтому обнаруженные содержания не могут рассматриваться как примеси в сперрилите или стибиопалладините.

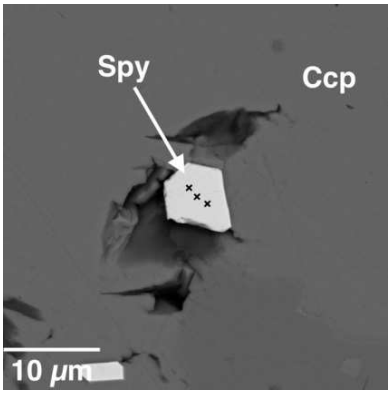


Рис. 1. Изображение в обратно-рассеянных электронах зерна сперрилита (Spy), размером ≈6 мкм, в матрице халькопирита (Ccp). х – точки анализа

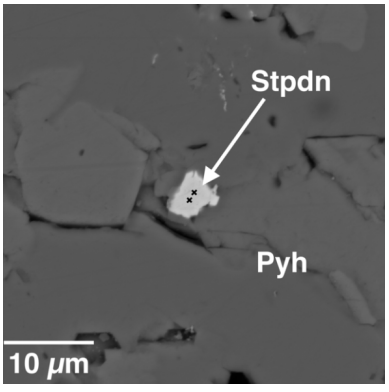


Рис. 2. Изображение в обратно-рассеянных электронах зерна стибиопалладинита (Stpdn), размером ≈6 мкм, в матрице пирротина (Pyh)

Таблица 1

Результаты определения содержаний Fe и Cu (масс. %) в центре зерна сперрилита в матрице халькопирита и расчетные значения *C. r_{inc}- радиус включения**

Элмент	Содержания, центр включения	Расчет *C**	
		r_{inc}=2 мкм	r_{inc} =3 мкм
Fe	2,26±0,09	1,92	1,74
Cu	2,48±0,16	3,04	2,16

Таблица 2

Результаты определения содержаний Fe, S, масс. %, в центре зерна стибиопалладинита в матрице пирротина и расчетные значения *C**

Элемент	Содержания, центр включения	Расчет *C**	
		r_{inc}=2 мкм	r_{inc}=2 мкм
Fe	1,9±0,1	1,95	1,73
S	0,94±0,02	0,35	0,21

Список источников

1. A correction procedure for characteristic fluorescence encountered in microprobe analysis near phase boundaries / G.F. Bastin, F.J.J. van Loo, P.J.C. Vosters,

J.W.G.A. Vrolijk // Scanning. 1983. Vol. 5, No. 4. P. 172–183. DOI: 10.1002/sca.4950050402

2. Secondary fluorescence in electron probe microanalysis of material couples / X. Llovet, P.T. Pinard, J.J. Donovan, F. Salvat // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. Vol. 45, No. 22. Art. 225301. DOI: 10.1088/0022-3727/45/22/225301

3,. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. Calculation of x-ray tube spectral distributions // X-Ray Spectrom. 1999. Vol. 28, No. 1. P. 27–32. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199901/02)28:1<27::AID-XRS302>3.0.CO;2-R

Исследование выполнено в рамках выполнения государственного задания ИГХ СО РАН по проекту № FWEG-2026-0010 «Совершенствование метрологического и методического обеспечения физико-химических исследований природного и техногенного вещества в науках о Земле».

УДК 543.427+543.52

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ МЕТОДАМИ ВОЛНОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ, РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ

В.М. Чубаров[1,2], А.Н. Жиличева[2], С.В. Пантеева[2], Т.С. Айсуева[1], А.С. Мальцев[2], Г.В. Пашкова[2]

[1] Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия
[2] Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: chubarov@igc.irk.ru

Океанические железомарганцевые конкреции (ЖМК) представляют собой ценный полиметаллический ресурс и важный объект геохимических исследований. Определение микроэлементного состава ЖМК необходимо для оценки промышленной значимости, изучения генезиса и палеоокеанологических реконструкций. В отличие от большинства осадочных пород, ЖМК характеризуются не только высокими содержаниями Fe и Mn (до 30–40 мас. %) и сопутствующих рудных элементов (Co, Ni, Cu),

но и повышенными концентрациями микроэлементов (V, Zn, Y, Mo, Pb, РЗЭ), что обусловливает необходимость разработки аналитических подходов, учитывающих возможные матричные влияния и широкие вариации состава. В данной работе представлены результаты определения микроэлементного состава ЖМК с использованием рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией (РФА ВД), рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС).

Объектами исследования являлись 29 образцов кобальтоносных железомарганцевых корок, отобранных на гайотах Говорова и Коцебу (Магеллановы горы, Тихий океан), а также стандартные образцы состава железомарганцевых конкреций и корок производства Института прикладной физики Иркутского государственного университета совместно с Институтом океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ГСО 5373-90 (ООПЕ601, СДО-4), ГСО 5374-90 (ООПЕ601, СДО-5), ГСО 5375-90 (ООПЕ603, СДО-6), ГСО 5376-90 (ООПЕ604, СДО-7)), Всероссийского института минерального сырья (ОСО № 408-10 (ЖМК-1, ЖМК-2), ОСО № 409-10 (КМК-1, КМК-2), ГСО 5409-90 (НФС-17)), Центральной геологической лаборатории Монголии (CGL-131, MnN) и Японской геологической службы (JMn-1). Важной особенностью океанических железомарганцевых образований является высокая гигроскопичность: содержание влаги в образцах на воздухе может достигать 10–15 %. После высушивания порошки быстро поглощают влагу из воздуха, поэтому во избежание неопределенности, связанной со взвешиванием гигроскопичных материалов, анализировали исходные (невысушенные) образцы, а результаты пересчитывали на сухое вещество с учетом их влажности. Содержание влаги определяли весовым методом после просушивания при 120 °C в течение 48 часов.

Измерения методом ИСП МС выполняли на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7900 ce (Agilent Technologies Inc., США). Для коррекции приборного дрейфа и влияния матричных эффектов вводили внутренний стандарт (Rh с концентрацией 10 мкг/кг). Пробоподготовку выполняли в соответствии с методиками открытого кислотного разложения и сплавления с метаборатом лития. Сравнение результатов анализа стандартных образцов после двух вариантов пробоподготовки показало занижение содержаний Nb, Zr, Hf и Ta при кислотном разложении, что обусловлено неполным вскрытием пробы, поэтому для дальнейших исследований был использован способ сплавления с метаборатом лития.

Измерения методом РФА ВД выполняли на волнодисперсионном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), оснащенном рентгеновской трубкой с родиевым анодом. В качестве основного способа подготовки проб использовали прессование порошка массой 1 г в смеси с 0,1 г синтетического воска на подложке из борной кислоты при усилии 10 кН.

Также выполняли анализ образцов, прокаленных при 950 °C и сплавленных со смесью метабората и тетрабората лития в соотношении проба/флюс 1 к 15. Расчет содержаний элементов выполняли по градуировочным уравнениям, построенным с использованием стандартных образцов и учитывающим возможные матричные эффекты.

Исследования методом РФА ПВО проводили на спектрометре S4 T-Star (Bruker GmbH, Германия), оснащённом двумя рентгеновскими трубками с молибденовым и вольфрамовым анодами. Растворы Ga и Se с концентрацией 1 г/л использовали в качестве внутренних стандартов. Образцы конкреций готовили в виде водных суспензий с дополнительным истиранием в мельнице ММ-400 (Retsch), оснащенной стаканами и размольными шарами размером 1 мм из оксида циркония. Поскольку в процессе измельчения возможно загрязнение пробы Zr, Y и Hf, входящими в состав гарнитуры, для определения Y использовали исходные порошки без дополнительного измельчения.

Сравнительный анализ результатов РФА ВД, РФА ПВО и ИСП МС показал, что:

1. Метод РФА ВД обеспечивает определение широкого круга микроэлементов. При подготовке проб сплавлением возможно количественное определение V, Sr, Y, Zr, Mo, Pb и Ba одновременно с породообразующими и рудными элементами [1, 2]. При подготовке прессованием метод эффективен также для оценки содержаний Cl, As, Rb и Tl.

2. Метод РФА ПВО позволяет проводить экспрессную оценку содержаний микроэлементов (As, Sr, Y, Mo, Pb, Tl), а также ряда рудных и породообразующих элементов (Ca, Ti, Ni, Co, Cu, Zn) способом внутреннего стандарта; для повышения точности определения возможно применение градуировочных уравнений [3].

3. Метод ИСП МС обладает наибольшей чувствительностью и является предпочтительным для определения редкоземельных элементов, а также элементов с низкими содержаниями (Hf, Ta, Th, U), определение которых методом РФА затруднено из-за недостаточной чувствительности и спектральных наложений.

Список источников

1. Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 12. С. 5–13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13

2. Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelshtein A. L. X-ray fluorescence determination of major elements in ferromanganese nodules // X-ray Spectrometry. 2020. Vol. 49, № 5. P. 615–621. DOI: 10.1002/xrs.3162

3. Consideration of spectral interference in total reflection X-ray fluorescence analysis using a limited number of calibration samples: Case study of ocean polymetallic nodules / A. N. Zhilicheva, G. V. Pashkova, V. M. Chubarov [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2024. Vol. 222. P. 107070. DOI: 10.1016/j.sab.2024.107070

Исследование выполнено с использованием оборудования Центров коллективного пользования: «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН и «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2026-0010 «Совершенствование метрологического и методического обеспечения физико-химических исследований природного и техногенного вещества в науках о Земле» (исследования методом РФА ВД) и за счет гранта Российского научного фонда № 25-77-30006, https://rscf.ru/project/25-77-30006/ (исследования методами ИСП МС И РФА ПВО).

СЕКЦИЯ 4

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ОСЬМИНОГ ПОД ВОДОЙ

Фото: Sunira Moses · Unsplash License

УДК 543.544+543.51

МИКРОЭКСТРАКЦИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНОВ

К. А. Барбаянов, Д. С. Веселова, А. В. Булатов, И. И. Тимофеева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, Россия,
E-mail: k.barbayanov@spbu.ru

Тетрациклины представляют собой группу широко применяемых антибактериальных веществ, используемых в медицине, ветеринарии и животноводстве [1]. Их интенсивное и зачастую неконтролируемое применение приводит к накоплению остаточных количеств этих антибиотиков в пищевых продуктах животного происхождения, включая молоко, мясо, яйца и мёд. Присутствие остаточных количеств тетрациклинов в пищевых продуктах представляет серьёзную проблему с точки зрения пищевой безопасности вследствие риска формирования антибиотикорезистентности, токсического воздействия и развития аллергических реакций [2]. В связи с этим контроль содержания тетрациклинов в пищевой продукции является актуальной задачей аналитической химии и требует разработки чувствительных, селективных и экспрессных методов для массового анализа проб.

В настоящее время для определения тетрациклинов наиболее широко применяются методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым и диодно-матричным детектированием. Однако данные подходы часто характеризуются недостаточной чувствительностью при определении следовых количеств антибиотиков. Более чувствительным вариантом является использование флуоресцентного детектирования, основанного на образовании хелатных комплексов тетрациклинов с ионами кальция в щелочной среде. Дополнительное повышение чувствительности и снижение матричных эффектов могут быть достигнуты за счёт применения методов микроэкстракции. Особый интерес при этом представляют эвтектические растворители на основе природных терпенов и их производных, соответствующие принципам «зелёной» аналитической химии благодаря низкой токсичности, биоразлагаемости и возможности варьирования физико-химических свойств [3].

Так, в данной работе был предложен новый подход к флуориметрическому определению тетрациклинов, основанный на жидкостно-жидкостной микроэкстракции с использованием гидрофобного эвтектического

растворителя на основе ментола, выполняющего основную экстракционную роль, и первичного амина, обеспечивающего щелочность среды для образования комплексов с ионами кальция. Изучено влияние природы компонентов эвтектического растворителя, их мольного соотношения, объёма образца и времени экстракции на эффективность извлечения тетрациклинов. Было установлено, что применение жидкостно-жидкостной микроэкстракции с использованием гидрофобного эвтектического растворителя позволяет снижать влияние матричных компонентов и повышать чувствительность дальнейшего флуоресцентного определения антибиотиков в сложных пищевых матрицах. В докладе будет представлено сравнение аналитических характеристик разработанного способа с ранее описанными в литературе.

Список источников

1. Scaria J., Anupama K. V., Nidheesh P. V. Tetracyclines in the environment: an overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management // Science of the Total Environment. 2021. Vol. 771. Article 145291. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145291

2. Deep eutectic solvents for the analysis of antibiotics in foods: recent advances, green perspectives and future directions / W. Deng, M. Jin, Ch. Fan, R. Zhang // Food Chemistry. 2025. Vol. 494. Article 146150. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.146150

3. Green and sustainable solvents in chemical processes / C.J. Clarke, W.C. Tu, O. Levers [et al.] // Chemical Reviews. 2018. Vol. 118, No. 2. P. 747–800. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00571

Автор выражают благодарность за финансовую поддержку и возможность участия в конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» Российскому Научному Фонду (проект № 26-13-00387, https://rscf.ru/project/26-13-00387/).

УДК 543.544+543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ

В. В. Воробьёва

Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: viktoryia.vorobyova@gmail.com

Пентаэритриттетранитрат (ТЭН) относится к числу наиболее распространенных взрывчатых веществ класса нитроэфиров и широко применяется в военной сфере и промышленности. В связи с этим разработка чувствительных методов обнаружения и идентификации ТЭНа представляет значительный интерес для судебно-экспертной практики и аналитического контроля взрывчатых веществ.

Одним из наиболее эффективных инструментальных методов анализа ТЭНа является высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС), сочетающая высокую чувствительность и селективность. Однако эффективность масс-спектрометрического определения нитроэфиров в значительной степени зависит от процессов ионизации в источнике электрораспылительной ионизации. Известно, что соединения данного класса обладают низкой склонностью к образованию стабильных молекулярных ионов в условиях электрораспылительной ионизации, вследствие чего ключевую роль в формировании аналитического сигнала играют процессы образования аддуктов с анионами, присутствующими в подвижной фазе и источнике ионизации [1, 2].

Целью работы являлось исследование особенностей ионизации ТЭНа в отрицательном режиме электрораспылительной ионизации путем оценки влияния различных модификаторов подвижной фазы на образование диагностических ионов аналита.

В ходе исследования были изучены подвижные фазы без добавок, а также системы, содержащие муравьиную кислоту, гидроксид аммония, формиат аммония и ацетат аммония. Оценка эффективности ионизации проводилась по интенсивностям основных ионных форм ТЭНа, включая депротонированную молекулу $[M\text{-}H]^-$, нитратный аддукт $[M+NO_3]^-$, формиатный аддукт $[M+HCOO]^-$, ацетатный аддукт $[M+CH_3COO]^-$ и хлоридный аддукт $[M+Cl]^-$.

Установлено, что характер масс-спектров ТЭНа в значительной степени определяется составом подвижной фазы и природой используемого модификатора. При отсутствии модификаторов наблюдалась низкая интенсивность всех регистрируемых ионов, что свидетельствует о недостаточной эффективности ионизации соединения в данных условиях. Добавление муравьиной кислоты в состав подвижной фазы способствовало образованию формиатного аддукта, однако интенсивность сигнала и воспроизводимость результатов оставались сравнительно невысокими. Использование гидроксида аммония приводило к изменению преобладающих путей образования ионов и сопровождалось интенсивным образованием нитратных аддуктов и кластерных ионов, что усложняло картину масс-спектра.

Наиболее выраженное влияние на процессы ионизации оказал формиат аммония. В присутствии данной добавки в масс-спектрах ТЭНа доминировал формиатный аддукт $[M+HCOO]^-$, который характеризовался наиболее высокой интенсивностью и стабильностью. Анализ влияния концентрации формиата аммония показал, что увеличение содержания соли в подвижной фазе приводит к перераспределению интенсивностей между различными ионными формами ТЭНа (рис. 1).

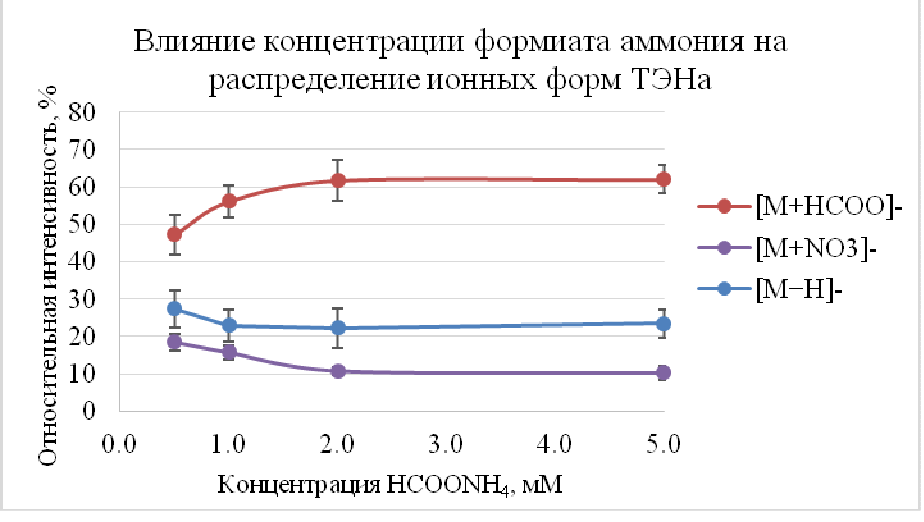


Рис. 1. Влияние концентрации формиата аммония на распределение основных ионных форм ТЭНа в отрицательном режиме электрораспылительной ионизации

Как видно из рис. 1, с ростом концентрации формиата аммония наблюдается увеличение относительной доли формиатного аддукта $[M+HCOO]^-$ и одновременное снижение вклада нитратного аддукта $[M+NO_3]^-$. При этом доля депротонированной молекулы $[M-H]^-$ изменяется незначительно и остается относительно стабильной во всем исследованном диапазоне концентраций. Наиболее существенные изменения наблюдаются при увеличении концентрации формиата аммония от 0,5 до 2 мМ, тогда как дальнейшее повышение концентрации приводит лишь к незначительным изменениям распределения ионных форм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при повышении концентрации формиат-ионов преобладающим механизмом ионизации ТЭНа становится процесс аддуктообразования.

Сравнительный анализ исследованных модификаторов показал, что формиат аммония обеспечивает наиболее эффективную ионизацию ТЭНа в отрицательном режиме электрораспылительной ионизации за счет преимущественного образования интенсивного формиатного аддукта. При этом увеличение концентрации соли выше 2 мМ не приводит к сущест-

венному улучшению аналитического сигнала, что позволяет рассматривать концентрацию 2 мМ как рациональный компромисс между эффективностью ионизации и уровнем солевой нагрузки на хроматографическую и масс-спектрометрическую систему.

Полученные результаты позволили установить закономерности образования основных ионных форм ТЭНа в присутствии различных модификаторов подвижной фазы и обосновать выбор условий, обеспечивающих наиболее интенсивную и воспроизводимую регистрацию аналита. Полученные данные могут быть использованы при разработке методик ВЭЖХ-МС определения нитроэфирных взрывчатых веществ в объектах судебно-экспертного исследования.

Список источников

1. Zhao X., Yinon J. Identification of nitrate ester explosives by liquid chromatography-electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 977, № 1. P. 59–68. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01349-3

2. Mathis J. A., McCord B. R. The analysis of high explosives by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry: multiplexed detection of negative ion adducts // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2005. Vol. 19, № 2. P. 99–104. DOI: 10.1002/rcm.1752

УДК 543.544.054.92

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ СКРИНИНГА ТВЕРДЫХ, НЕЛЕТУЧИХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ГХ/МС БЕЗ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Р. С. Герасимов

Frontier Laboratories Ltd.
Префектура Фукушима, г. Корияма, Япония,
E-mail: roman@frontier-lab.com

Пиролитическая хроматография – это флагманский метод при работе с высокомолекулярными объектами, особенно в области расшифровки рецептуры производства полимерных материалов (обратный инжиниринг). Однако Пиро-ГХ/МС уже далеко шагнул за сферу своего классического использования. За счет высокой чувствительности и селективности Пиро-ГХ/МС является на сегодняшний день единственным инструмен-

тальным подходом для качественного и количественного анализа частиц микропластика, одного из главных мировых вызовов ученых разных дисциплин.

Если продолжить экологическую тематику, то стоит упомянуть, что Пиро-ГХ/МС стал арбитражным методом определения перфторалкильных соединений (PFAS), контроль за содержанием которых уже строго нормируется в ряде стран. В силу практически отсутствия какой-либо пробоподготовки Пиро-ГХ/МС активно используется в анализе почв с целью археологических исследований при поиске надежных маркеров древних поселений. Сегодня этот метод широко используется в органической геохимии нефти, где пиролиз является единственным способом подвергнуть кероген деструкции и определить его состав с целью изучения кинетики генерации углеводородов нефтематеринской породой.

Химики-органики применяют Пиро-ГХ/МС как альтернативу прямому вводу в источник ионизации при подтверждении структуры термолабильных соединений как синтетического, так и природного происхождения, причем Пиро-ГХ/МС позволяет избежать серьезных загрязнений источника ионизации в отличие от прямого ввода. Криминалисты давно применяют этот аналитический метод для определения давности подписи и идентификации чернил, не пользуясь никакой пробоподготовкой, а лишь вырезая необходимый участок документа для исследования. Искусствоведческие экспертные центры постоянно прибегают к Пиро-ГХ/МС для исследования покровного материала произведений искусства живописи для их атрибуции и выявления подделок. Также стоит отметить одно из ответвлений этого метода – использование системы пиролиза в качестве реактора для быстрого скрининга активности катализаторов. Это направление особенно актуально в нашей стране, где большая доля экономики приходится на добычу энергоресурсов и их каталитическую переработку.

В докладе представлены примеры работ анализа разных упомянутых выше объектов и продемонстрированы результаты, полученные методом Пиро-ГХ/МС.

УДК 543.544+543.51

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ ИСПАРИТЕЛЯ И ИНТЕРФЕЙСА КАК ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ НИТРОЭФИРОВ ПРИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Д. А. Данилова

Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь
E-mail: danilovad11@gmail.com

Определение нитроэфиров методом хромато-масс-спектрометрии представляет собой одну из задач, решаемых при проведении взрывотехнической экспертизы бризантных взрывчатых веществ. К взрывчатым веществам-нитроэфирам относят пентаэритриттетранитрат (ТЭН), глицерин тринитрат (НГЦ), этиленгликольдинитрат (ЭГДН) и диэтиленгликольдинитрат (ДЭГДН). Нитроэфиры входят в состав промышленных взрывчатых смесей и составляют основу нитроцеллюлозных порохов и твердых ракетных топлив [1]. Сложность детектирования низких концентраций таких соединений заключается в их термической деградации в процессе анализа.

В рамках настоящего исследования изучали влияние температуры испарителя и интерфейса на разложение взрывчатых веществ класса нитроэфиров при хромато-масс-спектрометрическом анализе.

Растворы нитроэфиров анализировали на хроматографе Agilent 7890B с масс-селективным детектором Xevo TQ-GC (Waters, США). Хроматографирование проводили на колонке TG-SQC (5 % фенилметилсилоксана) 15 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. Поток гелия – 1,2 мл/мин. Температурный градиент: изотерма 50 °С в течение 3 мин, нагрев до 280 °С со скоростью 15 °С/мин, изотерма 280 °С в течение 6,67 мин.

Температуру испарителя варьировали в пределах 150–275 °С. При 150 °С для ТЭН наблюдали один несимметричный пик, при 175 °С появлялся дополнительный пик предположительно продукта разложения ТЭН. При этом масс-спектры двух пиков характеризуются схожим набором основных ионов: m/z 118, 85, 73, 55, 56, 46 (молекулярный ион m/z 316 не наблюдается). С дальнейшим ростом температуры оба пика уменьшаются и при 275 °С исчезают, что свидетельствует об активном разложении аналита до малых молекул, не удерживающихся на капиллярной колонке (рис. 1). Наибольшую интенсивность пика ЭГДН наблюдали при 175 °С,

при дальнейшем повышении температуры интенсивность пика уменьшалась, а уже при 275 °С сигнал не превышал уровень шума. Аналогичную зависимость прослеживали при анализе хроматограмм НГЦ и ДЭГДН.

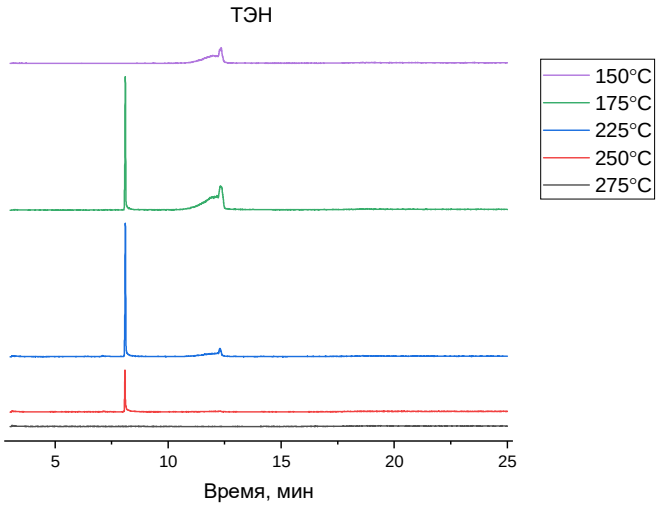


Рис. 1. Вид хроматограмм ТЭН при различных температурах испарителя

Влияние температуры интерфейса на интенсивность сигнала нитроэфиров оценивали при температурах 220, 250, 280 °С. При определении нижней границы учитывалось, что значительное охлаждение в интерфейсе способно вызвать нежелательную конденсацию компонентов пробы до того, как они достигнут масс-детектора. Для всех исследованных нитроэфиров характерно снижение интенсивности как полного ионного тока, так и сигналов отдельных ионов с определенными m/z по мере роста температуры (рис. 2), что связано главным образом с продолжающейся термической деградацией аналитов в интерфейсе. Для ТЭН и ЭГДН значительный спад интенсивностей наблюдается в диапазоне 250–280 °С. Для НГЦ и ДЭГДН в указанном диапазоне характерен более пологий график зависимости, а заметное снижение интенсивностей соответствует участку графика 220–250 °С. Такие отличия могут быть обусловлены меньшей стабильностью НГЦ и ДЭГДН по сравнению с ТЭН и ЭГДН.

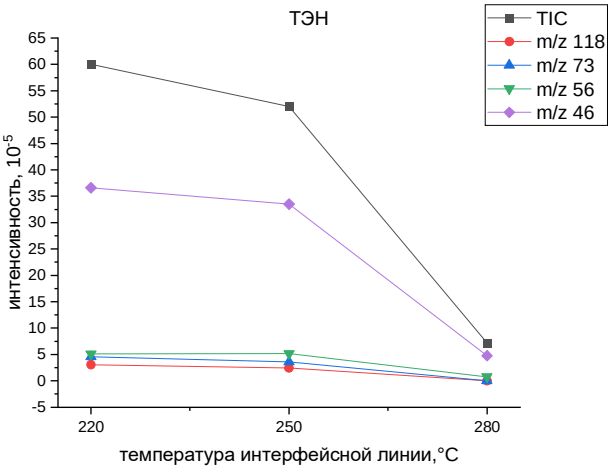


Рис. 2. Влияние температуры интерфейса на интенсивность сигнала ТЭН

Таким образом, для обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ-нитроэфиров температуру в испарителе рекомендуется устанавливать на уровне 175 °C, а в интерфейсе – 220 °C, что позволяет уменьшить термическую деградацию нестабильных соединений в процессе испарения и транспорта из колонки в детектор.

Список источников

1. Справочное пособие по основным взрывчатым веществам / А. Ф. Ильющенко [и др.]. Минск: Белорусская наука, 2016. 221 с.

УДК 543.544+543.51

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗАМИНА В КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ, КОРМОВОМ СЫРЬЕ И КОРМАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. З. Испирян, С. В. Сысуева, Ю. С. Мысина, Н. А. Бачинская, К. А. Бакай, И. С. Нестеренко

ФГБУ «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), г. Москва, Россия
E-mail: a.ispiryan@mail.ru

Глюкозамин, являющийся аминосахаридом, широко применяется в производстве кормов для собак и кошек крупных пород, стареющих питомцев, а также животных, подверженных интенсивным физическим нагрузкам, и используется в целях профилактики заболеваний опорно-двигательного аппарата. Для контроля качества кормового сырья, готовых рационов и добавок была предложена методика количественного определения глюкозамина методом ВЭЖХ-УФ. Выбор данного аналитического подхода обусловлен его экономической доступностью, высокой чувствительностью и умеренной трудоемкостью.

Материалы и методы. Гидроксид натрия, х.ч.; борная кислота, х.ч.; 9-флуоренилметоксикарболнил хлорид (Fmoc-Cl) (Sigma-Aldrich); ацетонитрил, для градиентной ВЭЖХ; вода деионизированная высокой чистоты, глюкозамин гидрохлорид (Sigma).

Экспериментальная часть. Работы проводились на жидкостном хроматографе Agilent 1260, укомплектованном насосом со смесителем, термостатом, устройством для автоматического ввода проб и спектрофотометрическим детектором. Управление хроматографической системой и обработка данных проводились с использованием программного обеспечения ChemStation for LC systems Rev.B.04.03-SP1.

Поскольку глюкозамин не имеет хромофора, поглощающего УФ-излучение, для измерения необходима модификация его структуры. Для дериватизации был выбран 9-флуоренилметилхлорформиат (Fmoc-Cl), поскольку многие исследования доказали его эффективность и стабильность в образовании аддукта глюкозамина с Fmoc-Cl.

Глюкозамин реагирует с Fmoc-Cl с образованием двух стереоизомеров глюкозамин-Fmoc, а Fmoc-Cl также реагирует с деионизированной водой с образованием Fmoc-спирта (Fmoc-OH) в качестве продукта гидролиза [1]. Дериватизация была проведена при различных температурах от 40 до 70 °C. Скорость реакции с Fmoc-Cl увеличивалась при повышении температуры, однако при температуре 60–70 °C скорость реакции снижалась. В данной работе для дериватизации была выбрана температура 40 °C [2]. Для дериватизации использовали буферный боратный раствор концентрацией 0,2 моль/дм^3 (pH 8). Использование буфера необходимо для контроля pH раствора и стабилизации аддукта глюкозамина--Fmoc. В ходе экспериментов варьировали количество добавляемого буфера для дериватизации (от 200 см^3 до 2500 см^3), так как глюкозамин обладает лучшей растворимостью в воде, чем в органическом растворителе. В оптимальных условиях 1000 мкл образца, 1000 мкл буферного раствора и 1000 мкл Fmoc-Cl (1000 мкг/см^3) добавляли в полипропиленовые пробирки вместимостью 15 см^3 и подвергали реакции дериватизации. Для разделения глюкозамина гидрохлорида использовали колонку хроматографическую, заполненную обращенно-фазовым сорбентом с привитыми

октадецильными группами С-18 длиной 150 мм, диаметром 3,0 мм, размером частиц 3,5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали деионизированную воду и ацетонитрил в градиентном режиме элюирования. Условия хроматографического измерения указаны в табл. 1.

Таблица 1

Условия хроматографического измерения

<table>
<tr><td>Аналитическая колонка</td><td colspan="3">Колонка хроматографическая, запоненная обращенно-фазовым сорбентом с привитыми октадецильными группами С- 18 длиной 150 мм, диаметром 3,0 мм, размером частиц 3,5 мкм</td></tr>
<tr><td>Температура термостата колонки</td><td colspan="3">25±2 ºС</td></tr>
<tr><td>Скорость потока подвижной фазы</td><td colspan="3">0,6 см^3/мин</td></tr>
<tr><td>Подвижная фаза А</td><td colspan="3">Деионизированная вода</td></tr>
<tr><td>Подвижная фаза В</td><td colspan="3">Ацетонитрил</td></tr>
<tr><td>Объем вводимой пробы</td><td colspan="3">10 мм^3</td></tr>
<tr><td>Время анализа</td><td colspan="3">15 мин</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Условия градиентного элюирования</td><td>Время, мин</td><td>Подвижная фаза А, %</td><td>Подвижная фаза В, %</td></tr>
<tr><td>0,0</td><td>90</td><td>10</td></tr>
<tr><td>2,0</td><td>90</td><td>10</td></tr>
<tr><td>9,0</td><td>40</td><td>60</td></tr>
<tr><td>12,0</td><td>90</td><td>10</td></tr>
<tr><td>15,0</td><td>90</td><td>10</td></tr>
</table>

Спектральные данные регистрировались при 263 нм. Линейные градуировочные графики были получены в диапазоне от 5 до 500 мкг/см^3. Значение квадрата коэффициента корреляции калибровочной кривой не менее 0,98.

Для определения метрологических характеристик МИ анализировали контрольные образцы с различным содержанием исследуемых аналитов, которые анализировали в условиях повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости.

Хроматограмма стандартного раствора глюкозамина гидрохлорида 100 мкг/ см^3 и образца корма с содержанием глюкозамина гидрохлорида 250 мг/кг, представлена на рис. 1 и 2 соответственно.

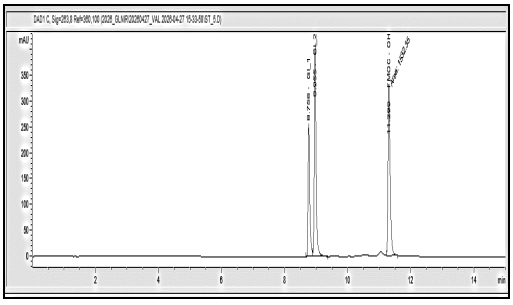


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора глюкозамина гидрохлорида концентрацией 100 мкг/ см^3

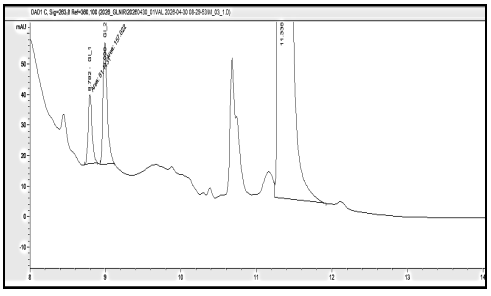


Рис. 2. Пример хроматограммы корма с содержанием глюкозамина гидрохлорида 250 мг/кг

В результате разработан быстрый чувствительный метод определения глюкозамина с помощью ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием на колонке, заполненной обращенно-фазовым сорбентом (150*3,0 мм) менее, чем за 15 мин. Метод применим к кормам, кормовым добавкам и кормовому сырью с содержанием глюкозамина от 0,025 – 100,0 %.

Список источников

1. Determination of glucosamine in impure chitin samples by high-performance liquid chromatography / Xiaolan Zhu, Jibao Cai, Jun Yang, Qingde Su DOI: 10.1016/j.carres.2005.01.045

2. HPLC-DAD Method for Glucosamine Analysis in Dried Sea Cucumber with Precolumn Derivatization

УДК 543.544+543.51

КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ КИСЛОТ

Т. Д. Ксенофонтова, В. Б. Барановская

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
г. Москва, Россия
E-mail: ksenofontovat@bk.ru

Органические кислоты природного и синтетического происхождения широко применяются в пищевой промышленности в качестве регуляторов кислотности, антиоксидантов и консервантов [1]. Их контроль вклю-

чает в себя определение содержания основного вещества и выявление сопутствующих компонентов и продуктов превращения, способных влиять на свойства и безопасность конечной продукции. Особое значение разработка аналитических подходов приобретает для соединений, потенциально пригодных для использования в пищевых технологиях, но не имеющих сформированной методической базы для контроля качества. К таким соединениям относятся кофейная и хлорогеновая кислоты – представители гидроксикоричных кислот, обладающие антиоксидантными свойствами и рассматриваемые как перспективные пищевые добавки [2].

Для определения кофейной и хлорогеновой кислот предложено значительное число методик. Однако большинство из них предназначено для анализа растительного сырья, пищевых продуктов, экстрактов и биологических объектов, в которых данные кислоты определяются как компоненты сложной матрицы [3]. Вместе с тем подходы к комплексному контролю качества самих веществ, предусматривающему количественное определение основного компонента, характеристику сопутствующих соединений и исследование продуктов превращения, остаются недостаточно разработанными.

Разнообразие физико-химических свойств потенциально присутствующих компонентов требует сочетания методов с различными аналитическими возможностями. Предлагаемый методический подход предусматривает распределение аналитических задач между двумя хроматографическими методами. Высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием используется для количественного определения кофейной и хлорогеновой кислот и характеристики их примесного состава. Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием дополняет полученные данные сведениями о природе отдельных компонентов и возможных путях превращения исследуемых соединений. Совместная интерпретация результатов двух методов позволяет перейти от решения отдельных аналитических задач к комплексной оценке качества кофейной и хлорогеновой кислот.

Список источников

1. Natural food colorants and preservatives: A review, a demand, and a challenge / C. Novais, A.K. Molina, R.M.V. Abreu [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2022. Vol. 70, No. 9. P. 2789–2805. DOI:10.1021/acs.jafc.1c07533

2. Sova M., Saso L. Natural sources, pharmacokinetics, biological activities and health benefits of hydroxycinnamic acids and their metabolites // Nutrients. 2020. Vol. 12, No. 8. Article 2190. DOI: 10.3390/nu12082190

3. Ксенофонтова Т.Д., Барановская В.Б. Хлорогеновая и кофейная кислоты: области применения и методы определения // Аналитика. 2024. Т. 14, №. 4. С. 312–321. DOI: 10.22184/2227-572X.2024.14.4.312.321

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

УДК 543.544+543.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ГЛИФОСФАТА И ИМИДАКЛОПРИДА В ЗЕРНЕ ГРЕЧИХИ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ МЕТОДОМ УФ

Е. А. Лейтес, А. П. Кириченко, С. В. Темерев, Е. С. Яценко, В. А. Петухов, П. В. Лыков, Л. В. Затонская

Алтайский государственный университет
г. Барнаул, Россия
E-mail: leites-elena@yandex.ru

Содержание широко применяемых в мире пестицидов определяли в зерне гречихи в соответствии с методиками DIN EN 15662:2018, ФР.1.31.2019.34964 с использованием аналитического комплекса на базе хромато-масс-спектрометра SHIMADZU LCMS 8060 (разделительная ионообменная хроматографическая колонка «Dionex IonPac AS 11-HC», Shim-pack HR-ODS 3UM; ионообменная предколонка: «Dionex IonPac AG 11-HC», предколонка Shim-pack HR-ODS) со следующими параметрами: температура колонок – 40 С, режим элюирования – градиентный бинарный, элюент А: вода деионизированная (или ацетонитрил соответственно); элюент В: 1мМ водный раствор трехзамещенного цитрата аммония (или формиат аммония 0,315 г/л соответственно). Объем вводимой пробы: 10 мкл.

Предварительная пробоподготовка исследуемого объекта проходит в два этапа: экстракция, очистка насыпным сорбентом. Смесь солей для очистки состоит из сульфата магния, смеси первичных и вторичных, октадецилсилана, графитизированной сажи. После определения содержания пестицидов пробу делили на две части, одна из которых подвергалась ежедневному ультрафиолетовому (УФ) облучению в течение 2 недель по 15 минут и через полгода снова подверглась двухнедельной УФ очистке (табл. 1).

Таблица 1

Содержание пестицидов в пробах после (и без) воздействия УФ облучением

Пестицид	Содержание пестицидов в пробе, мг/кг				
	без УФ облучения			после УФ облучения	
	Исходная	Через 2 недели	Через 6 месяцев	Через 2 недели	Через 6 месяцев
Глифосат	0,458±0,004	0,435±0,005	0,389±0,004	0,237±0,005	0,192±0,004
Имидаклоприд	14,32±0,05	13,79±0,04	9,71±0,06	12,77±0,04	4,34± 0,05

Таким образом, при определении содержания имидаклоприда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, установлено, что после двухнедельного хранения пробы его содержание снизилась на 3,7%, а после обработки пробы УФ излучением на 10,8%. После шестимесячного хранения содержание имидаклоприда снизилось на 32,2%, после обработки ультрафиолетом на 55,3%.

Содержание глифосата: после двухнедельного хранения пробы, содержащей его остаточное количество, снизилось на 5,0%, а после обработки пробы УФ облучением – на 48,3%. После шестимесячного хранения остаточное количество пестицида в пробе без обработки снизилось на 15,1%, после обработки УФ – на 50,6%.

Установлено, что УФ излучение положительно влияет на очистку зерна гречихи от остаточных количеств глифосата и имидаклоприда, что имеет важное значение для обеспечения безопасности пищевых продуктов и соответствия нормативным требованиям.

УДК 543.544+543.51

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ (N-, S-, O-) АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ВЫБРОСАХ ЭЛЕКТРОДНОГО ЗАВОДА

С. В. Морозов, Е. И. Черняк, Т. Г. Пчельникова, А. Ю. Лопатков, Н. И. Ткачева

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
E-mail: morozov@nioch.nsc.ru

Предприятия угольной промышленности, занимающиеся добычей, обогащением, транспортировкой и переработкой угля, являются объектами, существенно загрязняющими окружающую среду. Одним из таких объектов является Новосибирский электродный завод (НЭЗ) по производству углеграфитовой продукции, используемой в металлургии, машиностроении, топливной энергетике и др. Основную часть выбросов в атмосферу от НЭЗ составляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и их гетероциклические аналоги (N-, S-, O-ПАУ), включая метильные производные. Особенностью гетероциклических ПАУ является их достаточно высокая растворимость в воде, биоаккумуляция и биодоступность благодаря наличию гетероатомов в молекулах. Они могут обладать более высокой токсичностью, включая канцерогенность и мутаген-

ность, по сравнению с незамещенными ПАУ. Таким образом, определение состава и содержания N-, S-, O-ПАУ в объектах окружающей среды позволяет существенно повысить качество оценки экологических рисков для экосистем и здоровья населения.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием инструментов химической дактилоскопии для образцов снежного покрова в окрестностях НЭЗ были получены многовекторные диагностические хроматографические профили изомерно-гомологических рядов незамещенных N-, S- и O-ПАУ и их метилпроизводных. Были идентифицированы хинолин, карбазол, бензонафтотиофены, бензонафтофураны, дибензотиофен, бензофуран, дибензофуран, бензохинолины, бензокарбазолы и их метилпроизводные. Были определены достаточно высокие уровни содержания гетероциклических ПАУ, как вблизи, так и на большом расстоянии от НЭЗ. Можно полагать, что некоторые из обнаруженных соединений обладают диагностическим характеристиками (отпечатки пальцев) для более надежной и точной идентификации источников загрязнения окружающей среды.

Полученные данные могут быть использованы для выявления антропогенных источников загрязнения, оценки их вклада в общий уровень загрязнения, трансграничных переносов загрязняющих веществ, поведения загрязняющих веществ, воздействия химических факторов риска на экосистемы и здоровье населения, разработки эффективных природоохранных технологий, а также в экологической криминалистике.

ГЗ Министерства науки и высшего образования РФ (проект 122040400029-2)

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН.

УДК 543.544+543.51

СУБНАНОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

П. Н. Нестеренко

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия
E-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

По классификации ИЮПАК подавляющее большинство сорбентов, используемых в качестве неподвижной фазы в хроматографии, относится к микропористым (размер пор < 2 нм) и мезопористым (от 2 нм до 50 нм).

В последние годы наблюдается тенденция к все более широкому использованию для этой цели субнанопористых сорбентов (размер пор ≤ 1 нм), которые можно выделить в отдельный класс сорбентов.

Среди вышеупомянутых сорбентов можно выделить две группы: сорбенты, имеющие субнанопористую структуру по объему всей частицы или поверхностного пористого слоя. В эту группу входят металлорганические каркасы (MOF), ковалентные органические каркасы (COF), и микрокристаллические неорганические цеолиты [1]. Отличительной особенностью этой группы сорбентов является исключительно высокая селективность разделения оптических и геометрических изомеров низкомолекулярных соединений, изотопологов. Пример разделения модельной смеси *орто*-, *мета*-, *пара*- ксилолов и этилбензола на колонке, заполненной гидрофобным цеолитом Sil-BEA, представлен на рис. 1.

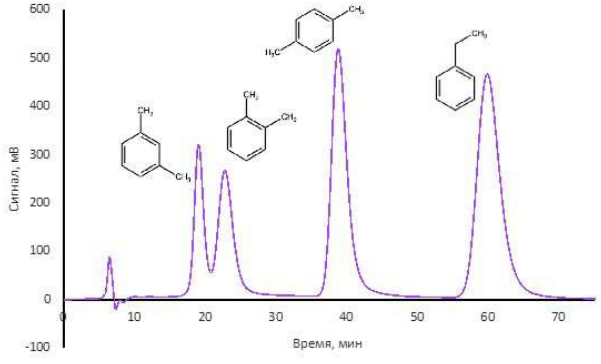


Рис. 1. Хроматограмма смеси изомеров ароматических углеводородов состава C_8H_{10}. Колонка 40×4 мм, цеолит Sil-BEA, 5 мкм. Элюент: изопропанол – вода (60:40 об.%). Скорость потока: 0,05 мл/мин, 30°С, УФ 210 нм

Вторую группу составляют мезопористые и макропористые сорбенты, обычно силикагели, с привитыми субнанопористыми лигандами, такими как краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены и др. Например, внутренний диаметр полости в случае α-, β- и γ-циклодекстринов составляет соответственно 0,47–0,53 нм, 0,60–0,65 нм и 0,75–0,83 нм [2]. Для сорбентов с привитыми субнанопористыми лигандами высокая селективность разделения изомеров ассоциируется с образованием, так называемых, комплексов включения (host-guest).

С другой стороны, замедленная диффузия низкомолекулярных сорбатов, молекулы которых имеют кинетический диаметр меньше диаметра пор субнанопористых сорбентов, заметно влияет на эффективность разделения и разрешающую способность хроматографических колонок. Естественно, что этот эффект более заметен в высокоэффективной жидко-

стной хроматографии (ВЭЖХ), чем в газовой хроматографии (ГХ). Соответственно, для субнанопористых сорбентов можно наблюдать различные кинетические [3] и ситовые эффекты, например, электростатически индуцированный ситовой эффект, обнаруженный при разделении н-алканолов и полиолов на цеолите 13X со структурой фожазита [4].

Целью настоящего работы является анализ современных тенденций в развитии технологии получения субнанопористых сорбентов и их использованию в ВЭЖХ. Особое внимание в докладе будет уделено применению алюмосиликатных цеолитов, которые отличаются высокой механической прочностью, гидролитической стабильностью, возможностью варьирования полярности сорбента за счет изменения соотношения Si:Al. Интересным представляется использование гидрофобных цеолитов типа силикалита-1 и более современного Sil-BEA. В отличие от широкораспространенных в обращеннофазовой ВЭЖХ сорбентов с привитыми длинноцепочечными алкильными радикалами (октил- и октадецилсиликагель), для которых реализуется механизм распределительно хроматографии, для гидрофобных цеолитов характерен механизм адсорбционной хроматографии. Соответственно, закономерности удерживания и селективность разделения для таких сорбентов отличаются от общеизвестных для ОФ ВЭЖХ.

Интересным и полезным представляется реализация кинетических эффектов в хроматографии, когда селективность разделения близких по строению соединений зависит от скорости подвижной фазы [3, 4]. Обсуждаются различные проявляения ситовых эффектов, включая электростатически индуцированный квантовый ситовой эффект, открытый для гомологов нормальных спиртов и диолов [4, 5].

В заключении обсуждаются основные области применение субнанопористых сорбентов для разделения и определения низкомолекулярных соединений методом ВЭЖХ.

Список источников

1. Application of zeolites in high-performance liquid chromatography / V. D. Luzanova, N. B. Rozhmanova, S. N. Lanin, P. N. Nesterenko // Journal of Analytical Chemistry. 2024. Vol. 79, № 10. 1353–1363.

2. Cserháti T., Forgacs E. Cyclodextrins in Chromatography. RSC Chromatography monographs. 2003. 158 p.

3. Flow-dependent separation selectivity for organic molecules on metal-organic framework containing adsorbents / A. Peristyy, P. N. Nesterenko, E. Hilder // Chemical Communications. 2016. Vol. 52. P. 5301–5304. DOI: 10.1039/C6CC00111D

4. Retention regularities of alkanols and other small organic molecules on 13X zeolite under HILIC conditions / V. D. Kazakova, N. B. Rozhmanova, S. N. Lanin, P. N. Nesterenko // Microporous Mesoporous Materials. 2025. Vol. 384. 113443. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.11344

5. Казакова В. Д., Нестеренко П. Н. Закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в полярных органических растворителях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 5. С. 664–674. DOI: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13416

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М. В. Ломоносова «Физикохимия поверхности, адсорбция, катализ», регистрационный номер № АААА-А21-121011990019-4.

УДК 543.544+543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПЛАСТИКА МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: ПРИРОДНАЯ ВОДА, ПОЧВА, ДОННЫЕ ОСАДКИ

А. Е. Осечкова[1,2], М. И. Кривошеина[1,2], Ю. С. Сотникова[1,2], А. А. Нефедов[1,2], Д. Н. Половяненко[1], Е. Г. Багрянская[1]

[1] 1 Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
E-mail: osechkova@nioch.nsc.ru

В последние годы все больше внимания уделяется проблеме загрязнения окружающей среды микропластиком (МП) – частицами пластика размером 0,001–5 мм. МП был обнаружен повсеместно, в том числе в водных объектах, донных осадках, почвах, воздухе и живых организмах. Согласно исследованиям, попадание МП в организм может иметь негативные последствия для здоровья, поэтому его содержание в окружающей среде необходимо определять и контролировать. Однако разные исследовательские группы используют различные способы отбора проб, пробоподготовки и анализа, что не позволяет корректно проводить сравнение полученных результатов. В связи с этим, необходимо создать универсальный подход к пробоподготовке и анализу образцов окружающей среды.

Долгое время наибольший интерес представлял МП в водных системах, поскольку именно через воду частицы пластика могут быстрее проникать в организм живых организмов. Реки играют важную роль в глобальном цикле МП, поскольку они тесно связаны с земной средой и обес-

печивают важные транспортные пути. Река Обь – одна из крупнейших рек России, и на ее берегах расположен самый густонаселенный город Сибири Новосибирск, который также является одним из крупнейших промышленных центров Западной Сибири. Озеро Байкал всегда считалось самым чистым озером планеты, поэтому оно вызывает особый интерес при анализе МП.

В настоящее время исследования донных отложений и почв на территории России ограничены из-за высокой сложности работы с этими объектами в части пробоподготовки. Однако определение содержания МП в данных объектах актуально для понимания общего уровня загрязнения, определения источников микропластика, прогнозирования его влияния на человека и определения способов контроля и борьбы с новым загрязнителем.

В данной работе представлены результаты анализа образцов природной воды оз. Байкал и р. Обь, донных отложений оз. Байкал и сельскохозяйственных почв Новосибирской области. Качественный и количественный состав МП в пробах определяли методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии.

Исследование содержания МП в р. Обь показало, что суммарная массовая концентрация варьируется в диапазоне от 0,47 мг/м^3 до 2,96 мг/м^3. Наибольшее его содержание наблюдалось в пробах, взятых в районе пляжей как мест с высокой антропогенной нагрузкой. В отобранных пробах были идентифицированы полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ) и акрилонитрилбутадиенстирол (АБС). Обнаруженные типы пластика повсеместно распространены и могут происходить из широкого перечня источников.

По результатам анализа в образцах донных отложений оз. Байкал МП обнаружен во всех исследованных пробах, кроме того, прослеживается связь между концентрацией микропластика в воде и донных отложениях. Наиболее распространенными полимерами, как в донных осадках, так и в природной воде, являются ПП, ПЭ, ПЭТ и ПВХ, в некоторых образцах присутствуют ПС, АБС, полиметилметакрилат и полиамид 6. В пробах донных отложений доля тяжелых полимеров (ПВХ, ПЭТ) в среднем больше, чем в пробах воды, обратное верно для легких полимеров (ПЭ, ПС). Результаты измерений показывают, что хозяйственная и туристическая деятельность, в том числе судоходство, вероятно, являются основными источниками микропластика в оз. Байкал.

Были отобраны образцы сельскохозяйственных почв Новосибирской области весной и осенью 2025 г. Методом Пиро-ГХ-МС проведен анализ 20 образцов почв в трех повторностях. Подготовлены контрольные образцы и определены фоновые содержания МП. Во всех образцах почв были обнаружены ПЭ, ПЭТ и ПВХ. Однако содержание ПЭТ в контрольных образцах сопоставимо с полученными экспериментальными данны-

ми. Количество ПЭ весной составило от 0,69 до 17,35 мг/кг, а осенью – от 0,30 до 2,46 мг/кг. Содержание ПВХ весной составило от 0,66 до 2,37 мг/кг, а осенью – от 0,35 до 1,68 мг/кг. Также выявлены зависимости концентрации частиц от сезона, способа обработки почв и культур, которые выращивались на данных угодьях.

Авторы благодарят Химический исследовательский ЦКП СО РАН за спектральные и аналитические измерения.

УДК 543.544+543.51

МОНОЛИТНАЯ КОЛОНКА ДЛЯ ВЭЖХ, В КОТОРОЙ МАТЕРИАЛ КОЛОНКИ И НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА ИМЕЮТ ОДИНАКОВУЮ ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ

Ю. В. Патрушев[1,2,3], Ю. С. Сотникова[1,2,3]

[1] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[3] Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
E-mail: patrush@catalysis.ru

Предложена технология изготовления монолитной хроматографической колонки для ВЭЖХ, в которой сорбент и материал стенки колонки имеет одну и ту же химическую структуру. Изготовление колонки проводилось в две стадии: 1) изготовление полимерной трубки; 2) формирование монолитного сорбента внутри изготовленной трубки.

При изготовлении колонки на первой стадии была синтезирована полимерная трубка внутренним диаметром 2 мм и длиной 70 мм. Для этого полимеризационной смесью, состоящей из дивинилбензола, 1-винил-2-винилпирролидона и перекиси бензоила заполняли специальную цилиндрическую форму. По центру формы располагался стержень из нержавеющей стали диаметром 2 мм для формирования внутреннего отверстия будущей колонки. Форму заполняли полимеризационной смесью и помещали в термостат на 2 часа. Полимеризацию проводили при температуре 80°С.

На второй стадии изготовления колонки полученную полимерную трубку заполняли полимеризационной смесью, состоящей из дивинилбензола, 1-винил-2-пирролидона, перекиси бензоила и порообразующего агента, в качестве которого использовали блоксополимер полипропилен-

полиэтилен-полипропилегликоль с молекулярной массой 2000 Да. Наличие порообразующего растворителя является необходимым для формирования транспортной пористой системы монолитной колонки. Полимериизацию проводили при температуре 80 °С в течение 3 ч. По окончании полимеризации колонку промывали ацетонитрилом для удаления низкомолекулярных продуктов реакции и порообразующего растворителя.

Были исследованы хроматографические свойства приготовленных колонок. Проведена оценка гидродинамической проницаемости. При скорости потока подвижной фазы 0.5 мл/мин, перепад давления составляет не более 0.5 МПа. Определена удельная площадь поверхности монолитного сорбента, которая составляет 399 $м^2$/г при среднем диаметре адсорбционных пор 4.8 нм. Удельная эффективность монолитной колонки составляет 27000 тт/м. В работе представлены примеры разделения веществ различных химических классов.

Одной из возможных перспектив данной технологии может быть изготовление хроматографических колонок произвольной формы и размеров для удобства интеграции их в технологическое оборудование для проведения анализа в режиме реального времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032).

УДК 543.544+543.51

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАБЕНОВ В КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ

А. В. Пилицына[1], А. С. Губин[2], Н. В. Маслова[1], П. Т. Суханов[2]

[1] Воронежский государственный медицинский университет, г. Воронеж, Россия
[2] Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия
E-mail: pilicyna02@mail.ru

Парабены (эфиры *п*-гидроксибензойной кислоты) широко используются в качестве консервантов в косметических средствах благодаря способности подавлять рост бактерий и грибков. Многочисленные исследования подтверждают их негативное влияние на организм человека: эндокринная дисфункция, эстрогенная активность, канцерогенный потенциал, нарушения репродуктивной функции, а также накопление в биологических жидкостях и тканях.

Целью работы является экстракционно-хроматографический способ определения парабенов в косметических продуктах (на примере геля-маски Ainhoa Sensitive Gel Mask).

Изучена экстракция метил-, этил- и пропил-парабенов изомолярными смесями *н*-нонилового или *н*-октилового и изобутилового спиртов из водных растворов при соотношении водной и органической фаз 10:1. Установлено, что изомолярные смеси спиртов обеспечивают степени извлечения парабенов на уровне 80 – 81 %. Такие же смеси спиртов применяли в качестве подвижных фаз при селективном хроматографическом разделении аналитов в тонком слое. Для повышения эффективности хроматографического разделения в подвижную фазу вводили раствор аммиака, присутствие которого способствует частичной ионизации ОН-групп и повышает растворимость компонентов. Хроматографирование проводили на пластинах Silufol UV-254.

Разработан способ определения парабенов в косметической продукции. На первом этапе анализа отделяли нецелевые компоненты. Для этого 1 г геля помещали в химический стакан, добавляли 3 – 5 капель концентрированной соляной кислоты и 40 $см^3$ ацетона. На водяной бане при постоянном перемешивании смесь нагревали до 60 °С, охлаждали и переносили в делительную воронку. Отбирали 20 $см^3$ раствора и добавляли к нему 60 $см^3$ воды, доводили до pH 10. Полученную смесь отстаивали 10 минут, добавляли 1 г кристаллического хлорида кальция, перемешивали 10 – 15 минут и после фильтрования помещали в делительную воронку. К раствору добавляли 75 $см^3$ диэтилового эфира и перемешивали 1 минуту. Водную фазу отделяли и соляной кислотой доводили pH до 2. К полученному раствору добавляли 2 $см^3$ изомолярной смеси изобутилового и нонилового спиртов и экстрагировали в течение 10 мин. После расслаивания фаз микро-шприцем отбирали экстракт и наносили его на стартовую линию хроматографической пластики. Заранее в хроматографическую камеру помещали элюент, состоящий из 5% водного раствора аммиака (1% от объема смеси спиртов) и смеси, содержащий 0,3 мол. д. изобутилового и 0,7 мол. д. *н*-нонилового спиртов. Идентификацию осуществляли по коэффициентам R_f при облучении УФ (254 нм). Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения Sorbfil.

Для количественного анализа строили градуировочные графики в координатах массовая концентрация – площадь зоны. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций парабенов 0,2–1,6 % мас.

В ходе проведения анализа образца гель-маски, маркированной торговым наименованием «Ainhoa Sensitive Gel Mask», установлена заявленная производителем рецептура в части содержания консервирующих агентов (парабенов).

УДК 543.544+543.51

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ЛАБОРАТОРИИ РЕГИОНАЛЬНОГО ЦЕНТРА ПО СТОКГОЛЬМСКОЙ КОНВЕНЦИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Д. Н. Половяненко[1], А. А. Нефедов[1,2], А. А. Ершова[3], Ю. С. Сотникова[1,2], Е. Г. Багрянская[1]

[1] Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
[3] Российский государственный гидрометеорологический университет, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dpolo@nioch.nsc.ru

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – группа веществ, в основном, используемых как пестициды, которые почти не разлагаются в природе, что приводит к их накоплению, а также неконтролируемому распространению вследствие переноса водой, ветром, животными. Мировой оборот данной группы веществ регулируется Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях – международным документом под эгидой ООН.

В настоящее время Стокгольмская конвенция ратифицирована 186 странами, Российская Федерация ратифицировала конвенцию в 2011 г. В рамках Стокгольмской конвенции была создана сеть из 17 региональных и субрегиональных центров для оказания технической помощи и содействия передаче технологий сторонам, являющимся развивающимися странами, и сторонам с переходной экономикой в связи с выполнением ими своих обязательств. Региональные центры были созданы в учреждениях, обладающих соответствующим опытом и возможностями для выполнения задач по оказанию технической помощи и наращиванию потенциала соответствующим странам. Региональный центр по Стокгольмской конвенции Российской Федерации был назначен Секретариатом конвенции и с 2019 г. функционирует на базе Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН)

Данный доклад посвящен деятельности Регионального центра по Стокгольмской конвенции на базе НИОХ СО РАН в целом, а также результатам идентификации стойких органических загрязнителей по запросам различных организаций и анализу их содержания в объектах окружающей среды с применением современных хроматографических методов, масс-спектрометрии, в том числе газовой пиролитической хроматомасс-спектрометрии. Детально будут представлены результаты измерений и оценка текущего состояния реки Обь и Обского водохранилища, Байкал-Селенгинской экосистемы, анализ почв и донных отложений в Новосибирской области и Арктической зоны западной Сибири.

Идентификацию состава органических веществ, в том числе стойких органических загрязнителей, по запросам различных организаций проводили по собственной аттестованной методике ФР.1.31.2012.11975. Например, при обращении компании энергетического комплекса проведена идентификация состава загрязнителей в почве на территории предприятия и установлено наличие полихлорированных бифенилов с распределением по классам соединений – три-, тетра-, пента- и гекса- хлорбифенилы, определено их количественное содержание по методике ПНДФ Ф 16.1:2.2:23:3.61-09.

По запросу органов исполнительной власти проведена идентификация состава загрязнителей на сельскохозяйственных территориях. По указанным выше методикам определен состав найденных веществ/отходов и установлено, что основным веществом является 2-хлорэтилтриметилламмония хлорид (пестицид/регулятор роста растений «хлормекват»), определено количественное содержание веществ.

По результатам измерений содержание СОЗ, в частности ДДТ и его производных, полихлорированных бифенилов (ПХБ), дополнительно полиароматических углеводородов, бензопирена в воде и донных отложениях реки Обь и Обского водохранилища на протяжении Новосибирской области не превышает значений 0,1 от предельно допустимых концентраций. Пробы воды и донных отложений озера Байкал были отобраны в 7-ми точках с высокой антропогенной и промышленной нагрузкой от п. Слюдянка до о. Ольхон. Полученное по результатам измерений суммарное содержание хлорорганичеких пестицидов, полиароматических углеводородов и полихлорированных бифенилов в воде озера Байкал в отобранных точках составляет до 0,91 мкг/л, в донных отложениях до 0,30 мкг/г.

В рамках экспедиций «Арктического Плавучего Университета» проведен отбор проб донных отложений Баренцево моря и проведен анализ содержания СОЗ в данных пробах, выполнены измерения количественного содержания широкого круга СОЗ, в том числе наиболее распространенных ДДТ и ПХБ.

Авторы благодарят Химический исследовательский ЦКП СО РАН за спектральные и аналитические измерения.

УДК 543.544+543.51

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА ПЕРЕД ИХ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

И. Д. Пурыскин[1], В. В. Толмачева[1], А. О. Мелехин[2], С. Г. Дмитриенко[1], В. В. Апяри[1]

[1] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия
[2] Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир, Россия
E-mail: pi0521@yandex.ru

Среди большого числа антибиотиков, нашедших применение в ветеринарии, одно из первых мест продолжают занимать тетрациклины (ТЦ) в связи с широким спектром антибактериального действия, доступностью и низкой стоимостью. Неконтролируемое использование данных веществ для лечения и стимулирования роста животных приводит к накоплению антибиотиков в сельскохозяйственной продукции и представляет угрозу здоровью человека в связи с развитием антибиотикорезистентности. Поэтому в России и ряде других стран ТЦ запрещено использовать в качестве стимуляторов роста; наличие их остатков в продуктах питания не допускается на уровне определения методов. Однако, несмотря на строгие запреты и ограничения, остаточные количества ТЦ, превышающие максимально допустимые уровни (МДУ), находят в продуктах животноводства, что делает задачу определения этих соединений в продуктах питания весьма актуальной.

В контроле пищевых продуктов на содержание остаточных количеств антибиотиков широкое распространение получила хромато-масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС/МС), которая позволяет не только достигнуть требуемой чувствительности, но и идентифицировать аналиты. Определение методом ВЭЖХ-МС/МС в объектах сложного состава, таких как пищевые продукты, проводят после обязательной пробоподготовки. Особый интерес представляет использование в методах пробоподготовки магнитных сорбентов, которые упрощают процедуру и повышают её ресурсо- и энергоэффективность за счёт возможности магнитного отделения сорбента от раствора. Однако большинство представленных в литературе магнитных сорбентов характеризуются сложным и многостадийным синтезом, что делает актуальным поиск альтернативных материалов, которые сочетали бы в себе простоту синтеза и эффективность выделения определяемых веществ.

На наш взгляд, таким материалом могут выступать наночастицы магнетита, которые за счёт низкой токсичности, биосовместимости и простоты получения широко используются в качестве магнитной составляющей магнитных сорбентов, однако до сих пор не были применены в пробоподготовке пищевых продуктов при определении ветеринарных антибиотиков.

Цель настоящей работы состояла в оценке возможности применения наночастиц магнетита для сорбционного выделения и концентрирования ТЦ и разработке ВЭЖХ-МС/МС методики определения данных антибиотиков в образцах мёда, мяса и молока после их выделения из органических экстрактов методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) с использованием наночастиц Fe_3O_4.

Проведено систематическое изучение сорбции ТЦ на наночастицах магнетита. Показано, что наночастицы Fe_3O_4, в отличие от других магнитных сорбентов, позволяют количественно извлекать антибиотики не только из водных растворов (на 97–99 %), но и из органических растворителей (на 94–100 %). Установлено, что наночастицы магнетита селективно сорбируют ТЦ в присутствии соединений других классов ветеринарных лекарственных средств, таких как сульфаниламиды, амфениколы, нитрофураны, нитроимидазолы. Основываясь на данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сделаны предположения о механизме сорбции ТЦ на наночастицах магнетита. В качестве совместимого с масс-спектрометрическим определением элюента для десорбции ТЦ предложено использовать 0,1М водный раствор гидроксида тетраметиламмония.

Способность наночастиц извлекать ТЦ из органических сред была использована в ходе разработки методики определения ТЦ в мёде, молоке и мясе. Пробоподготовка включает последовательную обработку образцов пищевых продуктов метанолом и ацетонитрилом, центрифугирование и выделение ТЦ из полученных органических экстрактов методом МТФЭ. Десорбцию аналитов осуществляли 0,1 М раствором гидроксида тетраметиламмония. Содержание тетрациклина, окситетрациклина, хлортетрациклина и доксициклина в элюате определяли методом ВЭЖХ-МС/МС. Использование наночастиц Fe_3O_4 позволяет проводить сорбционное выделения ТЦ из органических экстрактов без предварительной стадии упаривания, уменьшая время анализа и затраты энергоресурсов. Проведена валидация разработанной методики в соответствии с Регламентом Комиссии ЕС 2002/657. Оценку степеней выделения проводили на трех уровнях концентраций (1, 5 и 200 мкг/кг (мкг/л)), их значения находятся в диапазоне 84–107 %. Пределы обнаружения и определения ТЦ составили 0,3 и 1 мкг/кг (мкг/л), соответственно, что позволяет проводить определение на максимально допустимых уровнях с хорошей внутридневной и междневной повторяемостью (s_r = 0,03 –0,16). Значения матричных эффектов составили 72–108 %. Правильность предложенного спо-

соба была показана методом введено-найдено на образцах молока и меда, не содержащих остаточных количеств ТЦ, а также на примере анализа трёх проб мяса, в которых ранее в Центральной научно-методической ветеринарной лаборатории при мониторинге пищевых продуктов были обнаружены окситетрациклин и доксициклин.

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

УДК 543.544+543.51

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА И 1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ПОЛЯРНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. О. Хрисанфова[1], Е. С. Чичканова[1,2], Т. М. Байгильдиев[3]

[1] ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» РАН, г. Москва, Россия
[2] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
[3] МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия
E-mail: anna.o.khrisanfova@gmail.com

Производные пятичленных азотсодержащих гетероциклов имидазола и 1,2,4-триазола широко используются в различных областях, таких как фармацевтика, сельское хозяйство и металлургия, задачи их определения и разделения актуальны. Данные соединения являются достаточно полярными ($\log P < 0$ для незамещенных гетероциклов) за счёт наличия нескольких атомов азота в структуре, обеспечивающих образование водородных связей. Имидазол проявляет основные свойства ($pK_a(BH^+)$ 7,0), 1,2,4-триазол является амфолитом ($pK_a(BH^+)$ 2.3, $pK_a(HA)$ 10,3).

Для эффективного разделения подобных аналитов без дополнительных стадий дериватизации или использования ион-парных реагентов подходящим методом является жидкостная хроматография с полярной неподвижной фазой и водно-органическим элюентом. Когда содержание органического растворителя (обычно апротонного ацетонитрила) превышает 60 об.%, на поверхности сорбента адсорбируется вода, слой которой обеспечивает удерживание гидрофильных веществ по механизму распределения (режим гидрофильной хроматографии). Однако непосредственные взаимодействия аналитов с функциональными группами сорбента

также играют значительную роль. Поскольку механизм удерживания является комплексным, зависящим от природы аналита, структуры неподвижной фазы и состава элюента, то спрогнозировать порядок выхода веществ в определенных условиях или условия разделения для заданной смеси не представляется возможным. Общее правило: чем полярнее соединение, тем оно дольше удерживается, работает далеко не всегда. Актуальным является установление экспериментальных закономерностей удерживания для прояснения механизма разделения веществ.

В данной работе исследовали удерживание метил- и этилпроизводных имидазола и 1,2,4-триазола на полярных неподвижных фазах для гидрофильной хроматографии: немодифицированном силикагеле и силикагеле с привитыми амидными группами. Была обнаружена интересная закономерность, заключающаяся в элюировании алкилпроизводных гетероциклов после незамещенных соединений, что противоречит известному правилу в гидрофильной хроматографии. Кроме того, наблюдали разделение позиционных изомеров, что критически важно и в методе хромато-масс-спектрометрии. С целью выяснения преобладающего механизма разделения варьировали состав подвижной фазы. В перспективе полученные закономерности могут стать основой для выбора условий разделения соединений, содержащих аналогичные структурные фрагменты.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4.

УДК 543.544+543.51

ХИМИЧЕСКАЯ ДАКТИЛОСКОПИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Е. И. Черняк, С. В. Морозов, Т. Г. Пчельникова, А. Ю. Лопатков, Н. И. Ткачева

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
E-mail: chernyak@nioch.nsc.ru

Использование метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) с применением инструментов химической дактилоскопии позволяет получать многовекторные диагностические профили промышленных продуктов слож-

ного состава с использованием характеристичных ионов целевых соединений. В рамках данного подхода могут быть получены данные о составе и соотношениях маркерных соединений, их диагностических спектральных характеристиках, изомерно-гомологических рядах и характерных типах ассоциаций соединений, характеризующих район, тип и мощность антропоненного воздействия. На примере продуктов высокотемпературных промышленных производств, таких как переработка полимерных отходов и углеводородного сырья, нами получены характерные хроматографические профили и соответствующие многомерные химические образы изучаемых объектов.

При исследовании методом ГХ/МС состава термолизных масел (ТМ), полученных из полимерных отходов (полиэтилен, полипропилен, полистирол и их смесь) в режиме многовекторного хроматографического профилирования установлено, что основными углеводородами являются ациклические и циклические алканы, алкены, алкадиены и их изомеры с преобладанием алканов. По характеристичным ионам выявлены группы поли- и моноциклических ароматических углеводородов: нафталины, бензолы, фенантрены, индены, бифенилы, дифенилалканы, дифенилалкены и их метилпроизводные и изомеры. Для каждого типа используемого полимерного сырья получены характерные профили и выявлены маркерные диагностические соединения. Исследованные ТМ могут рассматриваться как перспективное сырье для получения моторных топлив. Методом ГХ/МС исследованы образцы каменноугольной смолы и пластифицированных пеков, используемых при изготовлении электродов для выплавки алюминия по технологии Содерберга. Установлено, что продукты представляют собой сложные смеси ПАУ и гетероциклических ПАУ и их метильных производных, образующих изомерно-гомологические ряды. Многовекторное хроматографическое профилирование по характеристичным ионам позволило идентифицировать карбазол, дибензотифен, бензофуран, бензонафтофураны, нафталин, фенантрен, бензонафтотифены, хинолин, индол и их метилпроизводные.

Таким образом, для разных видов ТМ и углеродных материалов получены характерные многовекторные хроматографические профили и выявлены маркерные соединения и изомерно-гомологические ряды, которые могут быть использованы для идентификации продуктов химической, нефтехимической и углехимической промышленности, оценки их экологической опасности и разработки природоохранных технологий.

ГЗ Министерства науки и высшего образования РФ (проект 122040400029-2).

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН.

УДК 543.544+543.51

МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ОБНАРУЖЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ В МАТЕРИАЛАХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПОК

М. В. Шашков, С. В. Шнайдер, А. Н. Бабенко, С. М. Слепченко

ФБГУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова» СО РАН, г. Новосибирск, Россия
ФБГУН «Институт археологии и этнографии» СО РАН, г. Новосибирск, Россия
ФБГУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск, Россия
ФБГУН «Институт археологии» РАН
ФБГУН ФИЦ «Тюменский научный центр» СО РАН, г. Тюмень, Россия
E-mail: shm@nioch.nsc.ru

Одним из трендов современных научных исследований является использование междисциплинарных подходов даже в тех областях науки, в которых традиционно это использовалось в крайне ограниченном масштабе. Эта тенденция в полной мере проявляется в современных археологических исследованиях, в который применение традиционных описательных подходов сочетается с современными физико-химическими методами исследования археологического материала для получения максимально подробных сведений об изучаемых памятниках.

В связи с этим применение методов газовой хроматографии, особенно в сочетании с масс-спектрометрией может дать существенный пласт информации при изучении грунта с археологических памятников или находок. Однако ряд особенностей, которыми характеризуются археологические образцы, ставят новые задачи для их изучения хроматографическими методами. Среди таких особенностей: очень низкие концентрации интересующих маркеров в объектах анализа; часто малое количество материала для изучения; трансформация и деградация целевых молекул вследствие длительного воздействия природных факторов; стремление к минимальному разрушению находок, которые могут является музейными ценностями; трудности в интерпретации полученных результатов и соотнесение их с археологическими и историческими контекстами находок.

Наша команда разработала и внедрила ряд методик анализа органических маркеров при исследовании археологических материалов.

Исследование грунта, содержащего остатки древних костров, может дать ряд сведений о типе используемого топлива и особенностей хозяйственной деятельности древнего человека. Нами разработаны и внедрены методики анализа остатков алканов, спиртов, полиароматических углево-

дородов. Это позволило составить картину использование видов топлива на ряде памятников Центральной Азии, и соотнести с характером растительности и климата в периоды проживания человека.

Исследование фекальных маркеров в копролитах и грунте также может дать много ценной информации. При заселении памятников человека мог использовать в своей деятельности диких животных или целенаправленно разводить для получения продуктов питания или перевозок. Исследование специфичных маркеров: β-станолов позволяет надежно реконструировать видовую принадлежность остатков фекалий и таким образом реконструировать хозяйственную деятельность. Данный подход апробирован на ряде объектов Центральной Азии, а также Центральной полосы и крайнего севера России.

Существенную пользу ГХ-МС в сочетании с методом ГХ-изотопного анализа позволяет получить весьма ценные результаты при исследовании древней керамики. Остатки пищевых продуктов в порах керамической посуды, в первую очередь липиды, дают важную информацию о рационе питания древнего человека, что является ключом к разгадке его хозяйственной деятельности. Разработанные нами методики позволили исследовать керамику с нескольких памятников с различных частей Евразийского континента и получить дополнительные сведения о памятниках, которые уже изучаются десятилетиями.

Работы выполнены при поддержке проекта РНФ 24-78-10127, а также государственного задания НИОХ СО РАН, проект (FWUE-2024-0002) №125020401293-5; ИК СО РАН, проект FWUR-2024-0032 № 124122800016-9; ТюмНЦ СО РАН, проект (FWRZ-2026-0029) №126022618022-2.

УДК 543.544+543.51

НОВЕЙШИЕ МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ НА ПРИМЕРЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

А. Ю. Шолохова, Д. Д. Матюшин

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» РАН, г. Москва, Россия
E-mail: shonastya@yandex.ru

Методы машинного обучения применяются для оценки токсичности, температуры кипения, растворимости, биологической активности, хроматографического удерживания и других характеристик молекул. Важной

задачей является предсказание индексов удерживания, используемых как дополнительный критерий при идентификации соединений в газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Поскольку справочные значения индексов удерживания доступны далеко не для всех соединений, построение точных моделей для их предсказания остается актуальным для нецелевого анализа сложных смесей.

Можно выделить два основных подхода к предсказанию свойств молекул. Существуют методы машинного обучения, работающие непосредственно со структурой молекулы, чаще всего речь идет от графовых нейронных сетях. На данный момент именно этот подход считается наиболее перспективным. Также можно использовать молекулярные дескрипторы (величины, описывающие молекулу). При этом применимы любые методы машинного обучения, работающие с табулярными данными (одна молекула – вектор чисел). Начиная с 2021 г. появилось множество новых подходов к применению глубоких нейронных сетей к табулярным данным. С конца 2024 г. развивается новый метод машинного обучения: базовые модели для табулярных данных (tabular foundation models, TFM), основанные на принципе "обучения на лету" (in-context learning). Они существенно превосходят другие методы машинного обучения для табулярных данных, но к молекулярным дескрипторам они практически не применялись.

В данной работе выполнено комплексное сравнение различных подходов к предсказанию свойств молекул на примере индексов удерживания. Рассмотрены классические методы машинного обучения, включая линейные модели, метод опорных векторов, методы, основанные на деревьях решений, самые разные архитектуры нейронных сетей, различные TFM: TabPFN, TabDPT, LimiX и Mitra. А также графовые нейронные сети и пакеты ChemProp и Uni-Mol. Для обучения использовали базу данных NIST 23 и созданную нами небольшую базу данных ГХ-МС *mini-N*$_i$ [1]. Для TFM использовали retrieval-подход: для каждой молекулы из тестовой выборки выбирали локальный контекст из 500 наиболее близких молекул обучающего набора на основе молекулярного подобия.

Показано, что современные методы для табулярных данных, использующие молекулярные дескрипторы, во многих случаях не уступают графовым нейронным сетям и другим самым современным методам хемоинформатики. При этом универсального метода, стабильно превосходящего все остальные модели на всех наборах данных, выявлено не было.

Список источников

1. A GC-MS Database of Nitrogen-Rich Volatile Compounds / A. Y. Sholokhova [et al.] // Toxics. 2025. Vol.13, № 11. P. 986. DOI: 10.3390/toxics13110986

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4.

УДК 543.544+543.51

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЯХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Л. В. Щербакова, Д. О. Лим

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия
E-mail: scherbakova@chem.asu.ru

Уксусная кислота, являясь одним из наиболее распространенных исходных материалов и реагентов в органическом синтезе, находит широкое применение в производстве фармацевтических субстанций. Её многофункциональность позволяет использовать реагент как часть цепи синтеза субстанции, а так же как буферный раствор или растворитель. В связи с повсеместным внедрением уксусной кислоты в производственные процессы, возникает необходимость мониторинга её остаточных количеств как органического растворителя в готовых фармацевтических субстанциях [1]. Существующие методики определения остаточной уксусной кислоты, зачастую имеющие статус внутренней документации предприятий-изготовителей, ограничивают унификацию и стандартизацию аналитических процедур. Следовательно, разработка открытых, валидированных методик определения уксусной кислоты для разных фармацевтических субстанций представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

Уксусная кислота характеризуется рядом физико-химических свойств, которые определяют условия её хроматографического определения.

Высокая константа диссоциации уксусной кислоты (pK = 4,76), обуславливает её значительную ионизацию, что крайне нежелательно при обращенно-фазовой хроматографии, поскольку снижает гидрофобность аналита и, как следствие, приводит к малому времени удерживания и ухудшению формы хроматографического пика (низкой воспроизводимости). Для обеспечения минимальной ионизации и, соответственно эффективного удерживания, необходимо использовать в качестве подвижной фазы буферные растворы со значением pH ниже 3,0.

Отсутствие в молекуле уксусной кислоты хромофорных групп, требует применения коротковолновой области ультрафиолетового (УФ) детектора, предпочтительно в диапазоне 205–210 нм, для достижения нужной чувствительности.

Сравнительно малые размеры молекулы и её высокая полярность затрудняют эффективное разделение на стандартных обращенно-фазовых

сорбентах, таких как С8 и С18, что требует особого подхода при подборе стационарной фазы или оптимизации состава подвижной фазы.

Учитывая вышеперечисленные особенности, для хроматографического определения остаточного количества уксусной кислоты были предложены следующие условия: Колонка – Luna C18 (2), 250*4,6 мм, 5мкм; Подвижная фаза – градиентная смесь, состоящая из ацетонитрила и фосфатного буфера с pH = 2,3; Скорость потока – 1,0 мл/мин; Детектирование – УФ-детектор при длине волны 210 нм; Температура колонки – 25 °С.; Объем вводимой пробы – 50 мкл.

Программа градиентного элюирования (табл. 1) предусматривает состав подвижной фазы на начальном этапе, состоящий из 97 % фосфатного буферного раствора и 3 % ацетонитрила, который поддерживается до 8 минуты. Затем происходит увеличение концентрации ацетонитрила до 95 % при одновременном снижении доли фосфатного буферного раствора, что приводит к более полному разделению уксусной кислоты и обеспечивает специфичность методики.

Валидацию методики проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Agilent 1260 Infinity II» в лабораторных условиях АО «ПФК Обновление», в соответствии с требованиями ГФ РФ, регулирующими валидацию аналитических методик [2].

Таблица 1

Программа элюирования

Время, мин	Подвижная фаза А, %	Подвижная фаза Б, %
0,00	97,0	3,0
8,00	97,0	3,0
8,01	5,0	95,0
15,00	5,0	95,0
15,01	97,0	3,0
23,00	97,0	3,0

По результатам валидационных исследований установили, что методика соответствует предъявляемым требованиям к аналитическим характеристикам: специфичности (рис. 1); прецизионности (относительное стандартное отклонение (RSD) площади пиков составило 0,6 %, а RSD времени удерживания – 0,06 %); линейности (коэффициент корреляции (r) составил 0,997 в требуемом диапазоне (50–150 %); правильности (оценена методом внутрилабораторного контроля и показатель извлекаемости составил 104,02 % (75–125 %); диапазон применения (методика показала

приемлемые значения правильности и прецизионности в пределах от 75 до 125% от рабочих концентраций); пределу количественного определения (от 3,18 ppm).

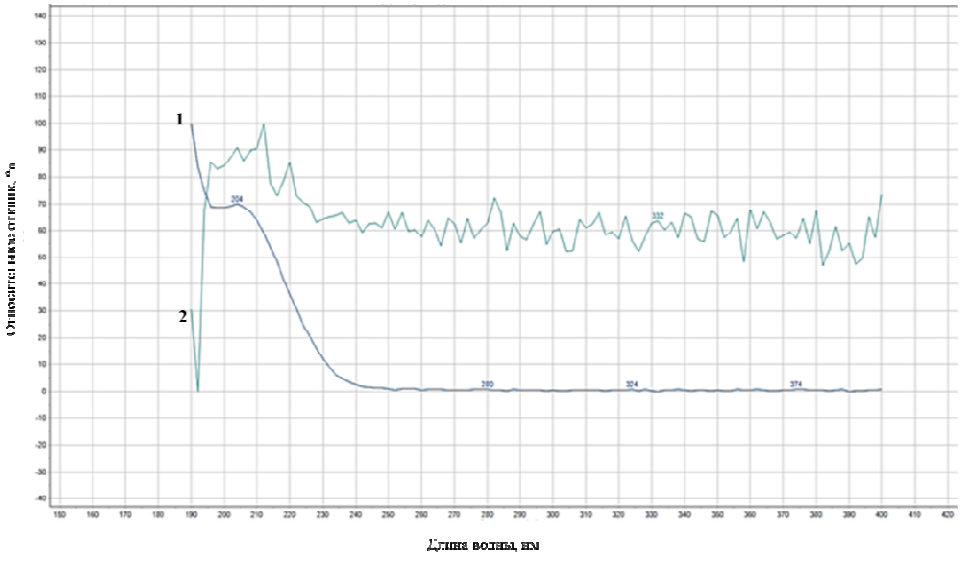


Рис. 1. Наложение УФ-спектра пика уксусной кислоты на УФ-спектр растворителя

На основе анализа и систематизации существующих подходов разработана общая методика количественного определения остаточной уксусной кислоты в фармацевтических субстанциях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Проведена валидация предложенной методики в соответствии с современными требованиями нормативных документов. Результаты валидации подтверждают пригодность методики для входного контроля качества субстанций в условиях фармацевтического производства.

Список источников

1. ОФС.1.1.0008. Остаточные органические растворители: общая фармакопейная статья: утв. Приказом Минздрава России от 11.04.2025 № 188: введ. 30.04.2025 // Государственная фармакопея Российской Федерации. XV издание. 2025. Разд. 1.1.

2. ОФС.1.1.0012. Валидация аналитических методик: общая фармакопейная статья: утверждена и введена в действие Приказом Минздрава России от 20.07.2023 № 377: введена впервые: издание XV // Государственная фармакопея Российской Федерации. Москва, 2023.

Авторы благодарят организацию АО «ПФК Обновление» г. Новосибирск за оказанную поддержку.

УДК 543.544+543.51

ПОРИСТОСЛОЙНЫЕ КОЛОНКИ С НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗОЙ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИН) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРИРОДНОГО ГАЗА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Е. Ю. Яковлева[1,2], Ю. В. Патрушев[1,2]

[1] ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова», г. Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
E-mail: yakovl@catalysis.ru

В последние годы в качестве перспективного хроматографического материала хорошо себя зарекомендовал пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП). Использование хроматографических колонок, приготовленных на основе ПТМСП, представляет важный практический интерес для решения разных аналитических задач.

Определение компонентного состава смесей, образующихся в результате протекания различных каталитических реакций – реакции каталитического синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена.

Насадочная колонка с Chromosorb P NAW + 10 масс. % (97% ПТМСП + 3% ПФП (полифенилпропин)) позволяет разделить компоненты данной реакции со значительно лучшими показателями, чем на гидроксилированном оксиде кремния (рис. 1, А, Б).

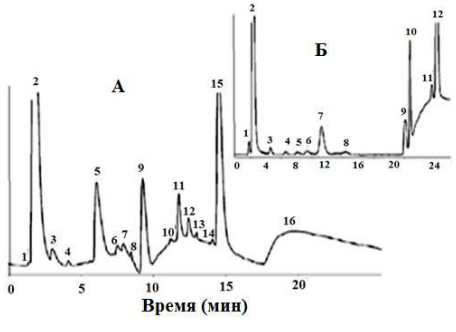


Рис. 1. Хроматограмма компонентов каталитического синтеза пентафторэтана: (А) на насадочной колонке с Chromosorb P NAW + 10 масс. % (97 % ПТМСП + 3 % ПФП). *1* – N_2, *2* – CO_2, *3* – R-125; *4* – R-115; *5* – R-124a + R-124; *6* – R-114; *7* – R-133a; *8* – R-1112; *9* – R-123a + R-123; *10* – R-113; *11* – R-1111; *12* – R-122; *13* – x; *14* – x; *15* – тетрахлорэтилен; *16* – вода; (Б) на насадочной колонке с гидроксилированным силохромом С-80. *1* – азот, *2* – CO_2, *3* – R-125, 4 – R-114, 5 – R-1112, 6 – R-124a, *7* – R-124, *8* – R-133a, *9* – R-123a + R-1111, *10* – R-123, *11* – R-122, *12* – тетрахлорэтилен

Определение состава природного газа и продуктов его переработки – определения остаточных количеств ароматических углеводородов, насыщенных и ненасыщенных алифатических углеводородов C_1-C_{10} и метанола в *н*-бутане, с содержанием не менее 99 %.

Существующие в настоящее время методики определения примесей в *н*-бутане (техническом, целевом, товарном) предполагает использование одновременно двух или трех типов колонок.

Модифицированный ПТМСП разным количеством полиэтиленимина (ПИ) обеспечивает селективное разделение примесей углеводородов C_1-C_{10} и метанола в *н*-бутане с содержанием более 99 % без дополнительного этапа пробоподготовки и использованием только одной капиллярной колонки ПТМСП-ПИ (рис. 2).

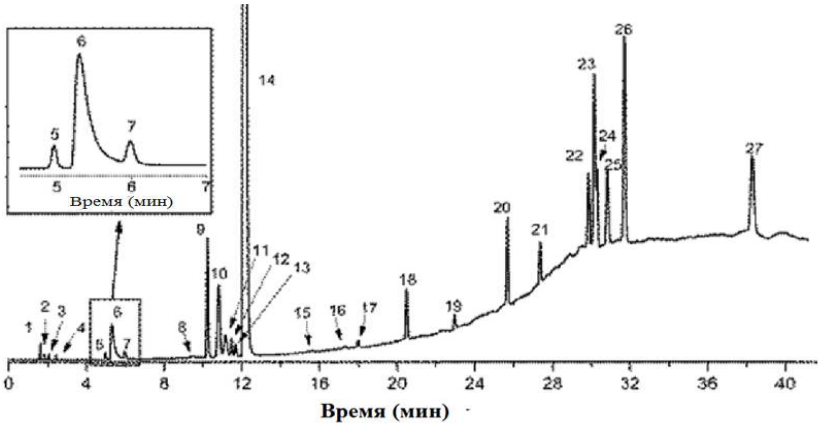


Рис. 2. Хроматограмма предельных, непредельных, ароматических углеводородов и метанола на капиллярной колонке с ПТМСП-ПИ. 1 – метан; 2 – ацетилен; 3 – этилен; 4 – этан; 5 – пропилен; 6- метанол; 7 – *н*-пропан; 8 – *1,3*-бутадиен; 9 – *изо*-бутен; 10 – *1*–бутен; 11 – *изо*-бутан; 12 – *транс-2*-бутен; 13 – *цис-2*-бутен; 14 – *н*–бутан; 15 – *нео*-пентан; 16 – *изо*-пентан; 17 – *н*-пентан; 18 – бензол; 19 – *н*-гексан; 20 – толуол; 21 – *н*-гептан; 22 – этилбензол; 23 – *м*-ксилол; 24 – *п*-ксилол; 25 – *о*-ксилол; 26 – *н*-октан; 27 – *н*-нонан

Список источников

1.Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V. Porous-Layer Columns with a Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Stationary Phase for Determining of Catalytic Reactions Components, Natural Gas and Its Processed Products // Journal of Chromatography A. 2023. Vol. 1693. 463883:1-12. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.463883

2. Properties of Chromatographic Columns Prepared on the Basis of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Modified with Organic Bases / Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V., Shundrina I. K., Glazneva T. S. // Journal of Chromatography A. 2024. № 1723. 464914:1-10. DOI: 10.1016/j.chroma.2024.464914

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0035, FWUR-2024-0032).

СЕКЦИЯ 5

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ: ГЕОЛОГИЧЕСКИХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ, МЕДИЦИНСКИХ, НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСИСТЕМ



АМУРСКИЙ ТИГР

Фото: Caleb Falkenhagen · Pexels License

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АНАЛИЗ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ И РЕКУЛЬТИВИРОВАННЫХ ЗЕМЕЛЬ ЮГРЫ КАК ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА И ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Р.Я. Байбулатов, О.С. Сутормин, О.Л. Чуланова

Сургутский государственный университет, г. Сургут, Россия
E-mail: bajbulatov_rya@surgu.ru

Для Югры учет нефтезагрязненных земель обычно начинается с площади участка и содержания нефтепродуктов. Эти данные необходимы, но сами по себе не отвечают на два практических вопроса: насколько сильно нарушены свойства конкретной почвы и восстановился ли участок после рекультивации. Почвы средней тайги Западной Сибири по-разному реагируют на нефтяное загрязнение [1]. Поэтому одинаковое остаточное содержание нефти в песчаной, суглинистой или органогенной почве нельзя автоматически считать одинаковым результатом восстановления.

Цель работы состояла в формировании рабочего набора показателей, который можно использовать при анализе загрязненных и рекультивированных участков Югры, а затем – при расчете экологического ущерба и оценке затрат на восстановление. При отборе показателей мы исходили из трех вопросов: что произошло с участком, насколько устойчив полученный результат и каких расходов потребовало восстановление. Были сопоставлены данные современных исследований по нефтезагрязненным почвам, технологиям ремедиации и многоиндикаторному контролю [1–4].

Участок при таком подходе рассматривается не как строка в реестре с площадью и концентрацией загрязнителя, а как территория с определенными почвенными условиями, историей воздействия и результатами проведенных работ. В перечень включены пять блоков. Их состав приведен в табл. 1.

Таблица 1

Показатели для анализа нефтезагрязненных и рекультивированных земель Югры

Блок показателей	Основные показатели	Для чего используются
Пространственные	площадь и местоположение; глубина и объем загрязнения; срок нахождения в реестре	показывают масштаб работ, длительность проблемы и риск распространения загрязнения
Химико-экологические	нефтепродукты до и после работ; состав и подвижность загрязнения; остаточная токсичность	характеризуют тяжесть воздействия и изменение состояния участка после рекультивации
Почвенно-экологические	тип и состав почвы; органическое вещество; pH; влажность; водопроницаемость; растительность	объясняют различия в устойчивости почв, миграции загрязнителя и темпах восстановления
Восстановительные	технология и сроки работ; достижение нормативов; растительность; результаты повторного контроля	показывают устойчивость результата и необходимость дальнейшего наблюдения
Экономические	расчетный ущерб; стоимость работ; предотвращенный ущерб; возврат земли в использование	связывают экологический результат с расходами и приоритетами финансирования

Показатели из таблицы следует оценивать совместно. Например, высокая водопроницаемость песчаной почвы повышает вероятность переноса нефтепродуктов за пределы загрязненного слоя. В переувлажненной или органогенной почве, напротив, загрязнитель может долго сохраняться при слабой аэрации. Эти различия влияют и на выбор технологии. Применение реагентов способно ускорить удаление дизельного топлива, но требует контроля их собственного воздействия и остаточного риска [2].

Отдельный анализ нужен после завершения рекультивации. Снижение общего содержания нефтепродуктов еще не доказывает, что почва стала безопасной. Химические данные желательно сопоставлять с токсикологическими и биологическими показателями. Один из возможных вариантов – сочетание ИК-спектроскопического определения углеводородов с оценкой биологической реакции экстрактов почвы [3]. Такой контроль помогает выявить случаи, когда формально достигнут норматив, но неблагоприятное действие остаточных соединений сохраняется.

Экономический блок начинается не со стоимости работ, а с экологического результата, который удалось получить. Сначала фиксируются исходное состояние участка и изменения после рекультивации, затем рассчитываются ущерб, фактические расходы и предотвращенные потери. Это дает возможность сравнивать участки и технологии по принципу

«затраты – достигнутый эффект», а не только по цене выполненных работ. Такой порядок согласуется с переходом от единственного показателя общего содержания нефтепродуктов к многоиндикаторному мониторингу [4].

В научном проекте по Югре этот перечень может быть использован при создании базы данных загрязненных и рекультивированных земель. Он позволит группировать участки по типу почвы и тяжести последствий, выделять объекты, требующие первоочередных расходов, и проверять, насколько выбранная технология соответствует условиям конкретной территории. Для органов власти и недропользователей такая информация важна при планировании рекультивации, контроле результатов и подготовке экологической отчетности.

Предлагаемый набор показателей носит рабочий характер и требует проверки на региональных данных. Его основное назначение – не заменить действующие нормативы, а дополнить их сведениями о состоянии почвы, устойчивости восстановления и экономическом результате. Совместное рассмотрение этих данных делает оценку нефтезагрязненных земель более содержательной и дает основу для обоснованного выбора очередности рекультивации в Югре.

Список источников

1. Effects of Oil Contamination on Range of Soil Types in Middle Taiga of Western Siberia / O. S. Sutormin, A. S. Goncharov, V. A. Kratasyuk [et al.] // Sustainability. 2024. Vol. 16, No. 24. Art. 11204. DOI: 10.3390/su162411204

2. Application of Tween 80 in the Remediation of Diesel-Contaminated Podzolic Soils Under Boreal Conditions / A. M. Petrova, G. R. Farrahova, A. V. Duryagin [et al.] // Processes. 2025. Vol. 13, No. 8. Art. 2651. DOI: 10.3390/pr13082651

3. Reducing the Gap Between Chemical and Biological Assessment of Petroleum-Contaminated Soils: An FTIR-Based Method Using Aqueous Dimethyl Sulfoxide Extraction / G. R. Farrahova, N. G. Tanykova, E. M. Kolosova [et al.] // Environments. 2026. Vol. 13, No. 3. Art. 140. DOI: 10.3390/environments13030140

4. Bajbulatov R. Y., Sutormin O. S. From TPH to Multi-Endpoint Monitoring: Rethinking Remediation of Petroleum-Contaminated Soils in Arctic and Sub-Arctic Regions // Environments. 2026. Vol. 13, No. 6. Art. 304. DOI: 10.3390/environments13060304

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда научно-технологического развития Югры в рамках научного проекта № 2025-628-08.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИТИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ ВОЗВРАТНОГО И ТЕХНОГЕННОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО СЫРЬЯ: ОТ ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧ К ВНЕДРЕНИЮ В ТЕХНОЛОГИЮ

В. Б. Барановская, М. С. Доронина, Н. А. Короткова, А. А. Архипенко

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
E-mail: baranovskaya@list.ru

Аналитическая химия редких металлов, веществ и материалов на их основе, исходных продуктов для их получения (минерального и возвратного сырья) представляет собой огромный сегмент современной науки и технологии, имеющий большое фундаментальное и прикладное значение. Качество продукции на основе этой группы металлов зависит от их химического состава, определяемого методами аналитической химии, в арсенал которых входят химические, физико – химические, физические методы, реализованные в самых современных приборах и конкретных методиках анализа. Однако обширная номенклатура показателей качества и методик контроля приводит к необходимости последовательной оценки каждого показателя в отдельности – это, в свою очередь, приводит к удорожанию анализа и потере экспрессности. Большое количество методик требует адекватного метрологического обеспечения. При этом следует учесть, что число различных композиций металлсодержащего сырья настолько велико и разнообразно, что создание единого глобального алгоритма их химического анализа вряд ли возможно, а из-за сложности задачи, может показаться и нецелесообразным.

При выборе методик (методов) для создания системы аналитического контроля технологий переработки редкометального сырья и материалов на его основе ключевыми требованиями являются многоэлементность, высокая чувствительность, точность, экспрессность. Учитывая широкий спектр исследуемых материалов, следует признать, что ни один отдельно взятый современный метод анализа не позволяет достичь требуемых метрологических характеристик и тем самым гарантировать соответствие материалов установленным требованиям (включая уровень чистоты) на всех этапах их жизненного цикла. В связи с этим особую значимость приобретает комплексное применение различных аналитических методов – рентгеноспектральных, оптико-спектральных и масс-спектральных. Такая взаимодополняющая комбинация методов позволяет не только оценить полный элементный состав, но и определить содержание отдельных це-

леевых компонентов с высокой точностью и надежностью, расширить рабочий диапазон определяемых концентраций, а также перечень аналитов.

Разработка современных аналитических методик с использованием оборудования последних поколений и поиск их оптимального сочетания создает основу для формирования эффективной системы аналитического сопровождения технологий глубокой переработки редкометального сырья, нацеленной на получение новых материалов с заданными свойствами.

В докладе будут описаны аналитические решения с применением методов оптико-спектрального, масс-спектрального и рентгеноспектрального анализа и результаты апробации в условиях реальных технологических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2025-584).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

РАЗРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОНЪЮГАТОВ С ФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ЛЕКТИНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ *E.COLI* В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

А. Н. Берлина[1], С. И. Касаткина[1], М. О. Шлеева[1], А. А. Горбатов[2], А. В. Жердев[1], Б. Б. Дзантиев[1]

[1] Институт биохимии им. А. Н. Баха, ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, г. Москва, Россия

[2] Государственный научно-исследовательский центр прикладной микробиологии и биотехнологии, г. Оболенск, Россия

Кишечная палочка (*Escherichia coli*) является гамотрицательным факультативным анаэробом и представлена сотнями штаммов, часть из которых – это патогенные микроорганизмы, вызывающие поражения желудочно-кишечного тракта и других систем органов и тканей. Попадая в окружающую среду, они сохраняют жизнеспособность длительное время, являясь при этом источником инфекций, поэтому их определение крайне важно в рамках пищевой и экологической безопасности.

Цель данной работы – оценить возможности неиммунного обнаружения клеток с использованием веществ, способных связываться с клеточной стенкой бактерий с формированием меченного пероксидазой хрена комплекса в микропланшетном варианте. В качестве молекул, способных взаимодействовать с углеводными фрагментами липополисахаридной

стенки (ЛПС) бактерий, выбраны лектины, взаимодействующие с α-D-маннозой, α-D-глюкозой, галактозой, N-ацетилглюкозамином, а также производное фенилборной кислоты, способное связываться с цис-диолами сахаров в составе ЛПС. Для разработки четырех аналитических схемы были получены методом активированных эфиров конъюгаты овальбумина (Ова) и стрептавидина (СТР) с 3-аминофенилборной кислотой (АФБК), лектинов – конканавалина А (КонА), фитогемагглютинина из бобов фасоли (ФГА) и соевого ингибитора трипсина (СИТ) с эфиром биотина. Полученные препараты были использованы в различных сочетаниях для разработки схем определения условно-патогенных и патогенных *E. coli*, в качестве проявляющего конъюгата использовался конъюгат стрептавидина с пероксидазой хрена (СТР-ПХ). В результате многофакторной оптимизации условий были отобраны пары реагентов, продемонстрировавшие наилучшие результаты во всех четырех схемах с формированием комплексов следующего состава:

Схема 1: КонА – *E. coli* – ФГА-биотин – СТР-ПХ;

Схема 2: Ова-АФБК – *E. coli* – КонА-биотин – СТР-ПХ;

Схема 3: КонА – *E. coli* – СТР-АФБК– СИТ-биотин – СТР-ПХ;

Схема 4: КонА – *E. coli* – СТР-АФБК– СИТ-биотин – СТР-ПХ.

Наилучшие аналитические параметры после оптимизации условий проведения анализа и построения градуировочной кривой были достигнуты в схеме 2 при определении патогенного штамма *E. coli* ATCC 51658 (O157:H7) с расчетным пределом обнаружения всего 6 клеток/мл и широким рабочим диапазоном $1{,}9\times10^{4}$ – $2{,}5\times10^{12}$ клеток/мл. Анализ природных вод проводился при введении инактивированных мертиолятом натрия клеток *E. coli* ATCC 51658 в пробы речной, озерной и родниковой воды и дальнейшем определении клеток в присутствии компонентов матрикса. Предел обнаружения клеток в речной воде составил 16 клеток/мл, диапазон определяемых концентраций составил 115 – 1×10^{7} клеток/мл. Близкие по значениям аналитические характеристики получены при анализе проб родниковой (IC_{10} 82 клеток/мл, линейный диапазон $1{,}4\times10^{3}$ – $2{,}2\times10^{7}$ клеток/мл) и озерной (IC_{10}= 74 клеток/мл, диапазон 2×10^{3} –$1{,}8\times10^{8}$ клеток/мл) воды.

Проведена апробация с использованием доращивания клеток условно-патогенного штамма *E. coli* ATCC 25922, находящихся в пробе речной воды, на среде Эндо и МакКонки в течение ночи. Результаты продемонстрировали возможность выявления первоначально низкой концентрации клеток в пробах после культивирования, что позволяет избежать ложноотрицательных результатов при наличии жизнеспособных организмов. Предел обнаружения клеток *E. coli* ATCC 25922 составил 5×10^{2} КОЕ/мл, линейный диапазон определяемых концентраций 2×10^{4} – 2.1×10^{9} КОЕ/мл. Для всех схем взаимодействия определена специфичность и кросс-реактивность по отношению к клеткам *E. coli* с разным строением

О-антигена (O157, O6, K12), грамположительным *Staphylococcus aureus*, а также *Mycobacterium smegmatis* в качестве представителей с альтернативным строением клеточной стенки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-24-00354 (ссылка на сайт проекта https://rscf.ru/project/25-24-00354/).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

МНОГОФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГРУНТОВ ПОЙМЫ Р. БОГАТОЙ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ) И ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ИХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

М. Г. Блохин[1], В. М. Бадави[2], Н. В. Зарубина[1], А. И. Матвеева[1]

[1] Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2] Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
E-mail: blokhin@fegi.ru

Дальний Восток России, в частности Приморский край, регулярно сталкивается с экстремальными погодными явлениями – тайфунами и ливневыми дождями, приводящими к наводнениям. Также большие риски представляют ежегодно наблюдающиеся паводки. Подобные события приводят к подтоплению промышленных объектов, хранилищ отходов и других объектов накопленного вреда. В результате наводнений и паводков могут высвобождаться опасные загрязнители почв, в том числе сельскохозяйственных, речных водотоков и водохранилищ.

Настоящее исследование нацелено на получение комплексной эколого-геохимической характеристики элементного состава грунтов (почв, донных отложений) поймы р. Богатой (Приморский край) – самой крупной и полноводной реки полуострова Муравьева-Амурского.

В данной работе рассматривается проблематика оценки степени контаминации грунтов металлами на локальном уровне, с последующей перспективой переноса исследования на региональный масштаб. Повышенную опасность представляет собой именно локальное загрязнение, в отдельных случаях способное сформировать геохимическую аномалию техногенного характера. Применение инструментальных методов анализа и статистической обработки данных, в сочетании с моделями машинного обучения,

обеспечивает создание новой методологической базы, применимой к расширенному экологическому мониторингу, разработке политики в области планирования безопасного и рационального природопользования.

Цель исследования – интеграция статистического анализа с современными методами машинного обучения, в частности, иерархическим кластерным анализом (*HCA*), в том числе, с использованием агломеративного метода и t-распределенным стохастическим соседним встраиванием (*t-SNE*) [1], позволяющими эффективно выявлять следы антропогенной деятельности.

Научная новизна обусловлена отсутствием в настоящее время полного списка хозяйственных объектов Приморского края, подверженных возможному ущербу в связи с потенциальным подтоплением при экстремальных гидроклиматических условиях, а также отсутствием сценариев оценки экологических последствий таких событий. Данных об особенностях миграции загрязняющих веществ в условиях экстремальных водных режимов также недостаточно.

Известно, что для оценки степени загрязнения почв металлами и дифференциации антропогенных и геогенных воздействий необходимо учитывать фоновые геохимические уровни содержания элементов [2]. Корректное определение геохимического фона – одна из основных решаемых задач в данном исследовании. Геохимический фон может быть установлен либо путем непосредственного использования региональных или глобальных эталонных значений естественной вариации содержаний химических элементов в пределах однородного в геологическом и/или ландшафтно-геохимическом отношении участка, либо путем применения статистических методов для его косвенной оценки. Оба метода не лишены недостатков.

Проведенное нами исследование можно рассматривать в ключе применения интегрированного подхода при определении фоновых содержаний химических элементов в почвах. Аналогичный прием был ранее опиисан в [3]. В нашей работе используется более расширенный набор статистических методов обработки данных, наряду с применением современных методов машинного обучения и прецизионных инструментальных методов количественного элементного анализа почв.

Элементный анализ состава проб почв и донных отложений был проведен в лаборатории аналитической химии Центра коллективного пользования «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа», входящего в состав Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток, Россия.

Для анализа использовались методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), а также гравиметрический анализ для определения Si в исследуемых образцах.

Применяемая методология физико-химического анализа и статистической обработки данных подробно рассмотрена в работе [4].

В результате проведенных исследований было установлено, что пойма реки Богатой характеризуется относительно низким уровнем загрязнения тяжелыми металлами по сравнению с другими урбанизированными территориями города Владивостока, однако испытывает антропогенную нагрузку.

Было показано, что использование эмпирически полученных элементных фоновых концентраций значительно повышает точность выявления загрязнения и снижает риск переоценки или недооценки экологических опасностей.

Данное исследование, сочетающее геохимическое изучение грунтов с моделями машинного обучения, может быть применено для создания новой методологической базы расширенного экологического мониторинга. Хотя стоит отметить, что использование метода t-SNE для геохимических и экологических исследований все еще находится на начальной стадии разработки и больше подходит для выявления локального распределения элементов и определения нелинейных зависимостей, по сравнению с методом главных компонент (PCA). Флуктуации фоновых уровней в основном объясняются наличием выбросов данных. Результаты кластеризации, полученные с помощью PCA и t-SNE, согласуются с точки зрения точности и количества выделенных групп.

Список источников

1. Van der Maaten L. Accelerating t-SNE using Tree-Based Algorithms // Journal of Machine Learning Research. 2014. Vol. 15. P. 3221–3245. DOI: 10.5555/2627435.2697068

2. Водяницкий Ю. Н., Ладонин Д. В., Савичев А. Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами: учебное пособие. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 304 с.

3. Интегрированный подход при определении фоновых содержаний химических элементов в почвах / Г. О. Тепаносян, О. А. Беляева, Л. В. Саакян, А. К. Сагателян // Геохимия. 2017. № 6. С. 563–570. DOI: 10.7868/S0016752517060103

4. Multivariate and machine learning-based assessment of soil elemental composition and pollution analysis / W. M. Badawy, F. I. El-Agawany, M. G. Blokhin // Environments. 2025. Vol. 12(8). P. 289. https://doi.org/10.3390/environments12080289

Работа выполнена в рамках Государственного задания ДВГИ ДВО РАН (Тема НИР № 6: «Особенности формирования экологических рисков на селитебных, сельскохозяйственных и промышленных территориях Дальнего Востока, подверженных подтоплениям и затоплениям в условиях природно-климатических изменений»).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТИТАНА

Ю. Д. Брянцева, И. Е. Уфлянд

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: bryanceva@sfedu.ru

Диоксид титана является достаточно хорошо изученным соединением, обладающим рядом уникальных свойств, среди которых прежде всего выделяется фотокаталитическая активность. Вместе с этим в последнее время интенсивно развиваются подходы к синтезу композиционных материалов на основе диоксида титана и углеродных материалов [1, 2]. Целью данной работы было получение углеродсодержащего нанокомпозита диоксида титана для его дальнейшего применения в качестве активного слоя газового сенсора при определении аммиака. Необходимость введения углеродного материала в диоксид титана обусловлена прежде всего потребностью в предотвращении агломерации наночастиц диоксида титана. Кроме этого, углеродный компонент обеспечивает повышенную проводимость, что, в свою очередь, может способствовать улучшению газосенсорных свойств.

Малеат титана был получен в условиях сольвотермального синтеза из четыреххлористого титана и малеиновой кислоты в ДМФА, содержащем модулятор – уксусную кислоту в количестве 8% от объема растворителя. Полученное соединение было охарактеризовано комплексом физико-химических методов, результаты которых подтвердили синтез целевого продукта. С целью подбора оптимальных условий проведения термолиза полученного соединения было изучено его термическое поведение (рис. 1).

Из представленного рисунка видно, что соединение характеризуется термической лабильностью, однако наиболее существенные изменения происходят при температуре выше 250 °С, а выход на плато наблюдается при достижении 500 °С.

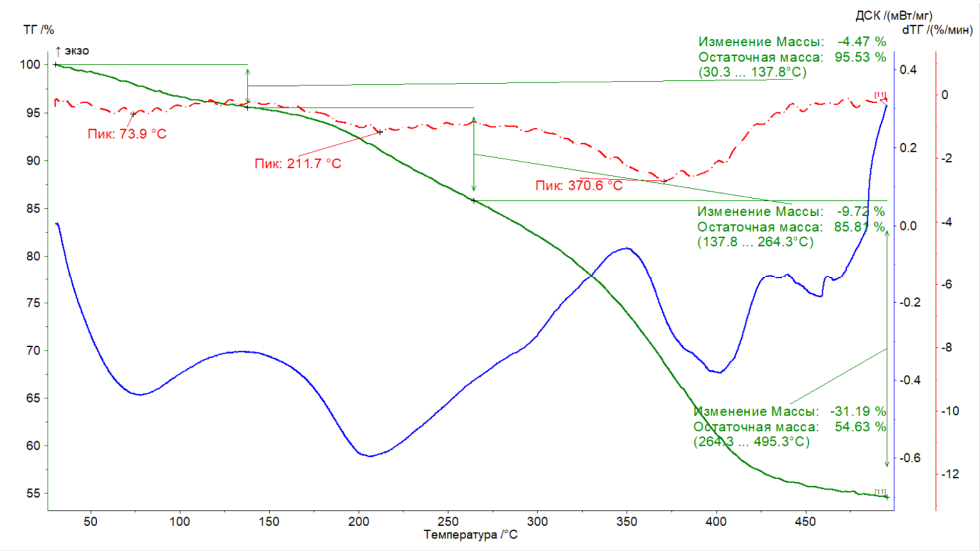


Рис. 1. Термическое поведение малеата титана в интервале температур от 50 до 500 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин в атмосфере гелия

Синтезированный малеат титана был подвергнут твердофазному термолизу при 600 °C в самогенерируемой атмосфере. Полученный продукт представляет собой черный блестящий порошок, фазовый состав которого был установлен методом РФА (рис. 2).

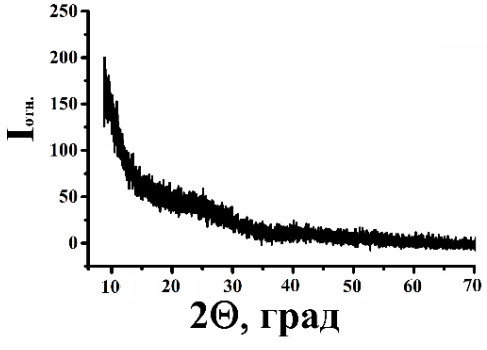


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта термолиза малеата титана

Соотнесение пиков позволило сделать вывод, что в состав продукта термолиза малеата титана входит диоксид титана в двух полиморфных модификациях (анатазной и рутильной), а также углеродный материал в форме графитоподобного углерода и аморфной модификации. Морфология продукта была исследована с помощью методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3).

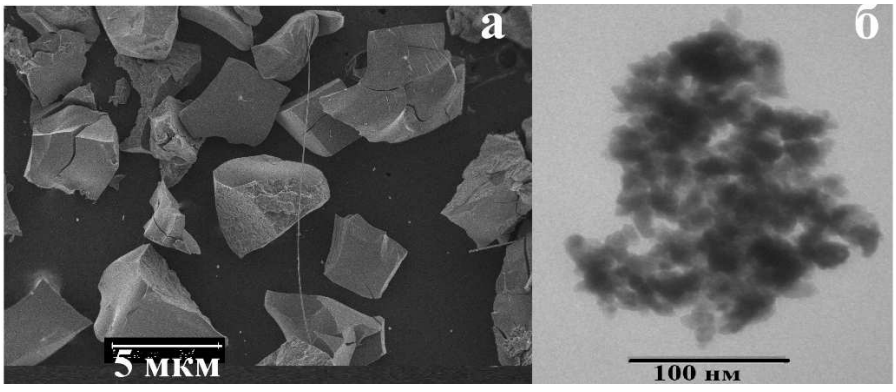


Рис. 3. СЭМ изображение (а) продукта термолиза малеата титана
и его ПЭМ изображение (б)

Из представленного рисунка можно предположить, что продукт имеет плотную текстуру, поверхность гладкую, что, очевидно, связано с процессом спекания, а внутренняя область сформирована округлыми частицами размером 200–250 нм (рис. 3а). ПЭМ-изображение позволяет конкретизировать тонкую морфологическую картину: композит образован частицами, форма которых близка к сферической, с размерами от 8,4±0,3 нм до 9,1±0,5 нм.

Полученный композит был исследован в качестве активного слоя газового сенсора резистивного типа для определения содержания аммиака в воздухе. Сопротивление спрессованного под давлением 100 МПа композита на воздухе составляло 767,6±0,4 МОм, а в воздухе, содержащем 1,5 мг/л аммиака, – 43,8±0,1 МОм. Время отклика экспериментального сенсора составило 28,6±0,3 с (S_r = 0,76%), а время восстановления – 46,7±0,6 с (S_r = 2,16%). Было изучено мешающее влияние относительной влажности воздуха, которое показало, что устройство может работать в интервале значений относительной влажности от 8 до 95%. Экспериментально определено, что алифатические и ароматические соединения не оказывают значимого влияния на функционирование образца датчика.

Список источников

1. Seekaew Y., Pon-On W., Wongchoosuk C. Ultrahigh Selective Room-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Tin–Titanium Dioxide/reduced Graphene / Carbon Nanotube Nanocomposites by the Solvothermal Method // ACS Omega. 2019. Т. 4, № 16. С. 16916–16924. DOI: 10.1021/acsomega.9b02185

2. TiO_2C Composites for Ammonia Detection at Room Temperature / L.-m. Yu, H. Du H [et al.] // ACS Applied Nano Materials. 2024. DOI: 10.1021/acsanm.4c01816

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00260 П.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В СИСТЕМЕ «ПОЧВА – РАСТЕНИЕ»

А. С. Ванчугова, Л. В. Трубачева

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия
E-mail: allexandr100705@gmail.com, *E-mail:* trub12@mail.ru

Изучение закономерностей распределения, миграции и аккумуляции переходных металлов, таких как железо и марганец, в системе «почва – растение» является важнейшей задачей экологического мониторинга агроэкосистем [1]. Данные элементы играют важную роль в процессах дыхания, фотосинтеза и ферментативной активности растительных организмов. Однако при избыточном поступлении в окружающую среду они способны выступать в роли поллютантов, оказывая выраженное токсическое действие и угнетая рост культур. Поведение этих металлов в почвенной среде характеризуется высокой чувствительностью к окислительно-восстановительному потенциалу, кислотности и содержанию органического вещества [2].

Целью данной работы являлось комплексное исследование миграционной способности железа и марганца при выращивании овса (Avena sativa) на различных типах почвенных субстратов с использованием независимых спектральных методов анализа.

В качестве объектов исследования выступали образцы субстратов различного генезиса: торф, тепличная почва, городская почва и питательный грунт. Был проведен вегетационный эксперимент по моделированию избыточного поступления металлов. Определение валового содержания железа и марганца в твердых фазах (исходных субстратах, корнях и побегах растений) выполняли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) [3]. Анализ наиболее биологически доступных подвижных форм элементов в почве и растительной биомассе осуществляли спектрофотометрическим (СФ) методом. Для определения железа применяли о-фенантролин и роданид калия, а для марганца – формальдоксим.

Согласно полученным методом РФС результатам, валовое содержание железа в почвах демонстрирует характерные колебания в ходе вегетационных циклов (табл. 1). Исходный уровень Fe снижается, но не значительно после первой культивации растений (отметки "После 1 выращивания"), что обусловлено биологическим поглощением микроэлемента. Внесение сульфата железа семиводного (15, 30 и 75% от ОДК железа.

ОДК железа в почве – 40000 мг/кг) приводит к увеличению концентрации ("После 15%", "После 30%" и "После 75%"), за которым наблюдается аналогичное снижение после второй и третьей культивации ("После 2 выращивания" и "После 3 выращивания"). Наблюдаемая динамика изменений характеризуется чередованием процессов биологического потребления и поступления железа в систему. При этом общий тренд накопления железа в субстратах может быть аппроксимирован логистической функцией, описывающей S-образный рост с насыщением:

$$Fe(t) = \frac{L}{1 + e^{-k(t-t^0)}},$$

где L – максимальная концентрация, k – коэффициент роста, t_0 – точка перегиба, t – время (цикл внесения, культивации). Модель отражает ограниченную емкость почвы по аккумуляции Fe и конкуренцию с биологическим оттоком, обеспечивая коэффициент детерминации $R^2 > 0{,}95$ для всех типов субстратов (торф, тепличный, городской, питательный грунт).

Таблица 1

Содержание железа в почвенных образцах методом РФС, г/кг

Почва	До эксперимента	После 1 выращивания	После внесения 15% от ОДК	После 2 выращивания	После внесения 30% от ОДК	После 3 выращивания	После внесения 75% от ОДК	После 4 выращивания
Торф	5,54 ±0,66	5,12 ±0,62	15,7 ±1,6	14,2 ±1,5	22,5 ±2,2	21,6 ±2,2	24,9 ±2,5	21,3 ±2,1
Тепличная	26,8 ±2,6	26,6 ±2,6	28,5 ±2,8	27,4 ±2,7	31,23 ±3,04	30,2 ±3,2	34,9 ±3,4	34,8 ±3,4
Город	23,8 ±2,6	23,6 ±2,3	27,1 ±2,7	25,5 ±2,5	27,7 ±2,7	26,2 ±2,9	30,4 ±2,9	30,3 ±2,9
Питат. грунт	3,56 ±0,47	2,40 ±0,36	11,2 ±1,2	10,7 ±1,1	17,1 ±1,7	16,8 ±1,8	19,2 ±1,9	18,7 ±1,8

Параллельный мониторинг подвижных форм марганца в почвенных вытяжках методом спектрофотометрии выявил их закономерное и интенсивное истощение к завершению эксперимента (табл. 2). Это подтверждает активную поглотительную способность корневой системы овса в отношении легкодоступных соединений.

Таблица 2

Содержание подвижного марганца в исходной и конечной почве по данным СФ, г/кг

Тип почвы	Исходная концентрация	Конечная концентрация
Торф	0,057±0,014	0,0248±0,005
Тепличная почва	0,168±0,030	0,113±0,014
Городская почва	0,169±0,030	0,128±0,012

При исследовании миграции железа установлено, что в субстратах с высоким содержанием органического вещества (торф, гумусированные грунты) его миграционная способность существенно выше за счет преобладания подвижных форм. Экспериментально доказано, что критическое увеличение концентрации железа в питательной среде влечет за собой угнетение морфометрических показателей овса и пропорциональное накопление элемента в надземной биомассе. Линейная зависимость накопления подтверждена для обоих металлов.

Таким образом, совместное использование методов РФС и СФ-метрии обеспечивает получение взаимодополняющей аналитической информации. Рентгенофлуоресцентный анализ эффективен для оперативного контроля валового состава твердых матриц, в то время как спектрофотометрия остается приоритетным подходом для оценки биодоступных и миграционно-активных форм переходных металлов в агроэкосистемах.

Список источников

1. Зонн С. В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). Москва: Наука, 1982. 209 с.

2. Орлов Д. С. Химия почв: учебник. Москва: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.

3. Воробьева Л. А. Химический анализ почв: учебник. Москва: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СЕЛЕКТИВНОМУ ВЫДЕЛЕНИЮ РУТЕНИЯ ИЗ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРИГИНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. С. Вашурин, И. В. Смолянинов, Д. А. Ерзунов, С. С. Тонкова

Платиновый центр, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва. Россия
E-mail: vashurin@igic.ras.ru

Металлы платиновой группы, в частности рутений, востребованы в микроэлектронике, гальванике и катализе благодаря уникальным каталитическим и электрохимическим свойствам [1]. Переработка вторичного сырья, представленного сложными многокомпонентными растворами, осложняется присутствием примесей Fe, Ni, Cu, Zn и органических добавок, что снижает эффективность традиционных методов выщелачивания и экстракции. Разработка селективных сорбентов на основе графитоподобного нитрида углерода (g-C_3N_4) позволит повысить степень извлечения рутения при минимальном сорастворении примесей, обеспечивая ресурсосбережение и экологическую безопасность.

Комплексное исследование отработанных растворов электролитов рутенирования методами ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), рентгенофазового анализа (РФА) и тонкослойной хроматографии выявило основную форму рутения – нитрозопентааммин-рутения трихлорид гидрат $[Ru(NH_3)_5NO]Cl_3 \cdot H_2O$. По данным ИК-спектроскопии, наблюдаются характеристичные полосы ν(N = O) 1025 $см^{-1}$ и ν(Ru–N) 424 $см^{-1}$, в УФ-видимом спектре выделенного субстрата в сернокислой среде регистрируются полосы на 281 и 444 нм, а рентгенофазовая дифрактограмма описывает структуру в рамках ромбической сингонии (параметры ячейки a = 11,906 Å, b = 6,884 Å, c = 14,171 Å).

Для селективного извлечения рутения был синтезирован ряд сорбентов на основе графитоподобного нитрида углерода g-C_3N_4, модифицированного полимеризованной тритиоциануровой кислотой (pTTCA) со степенями полимеризации 0–100 % [2].

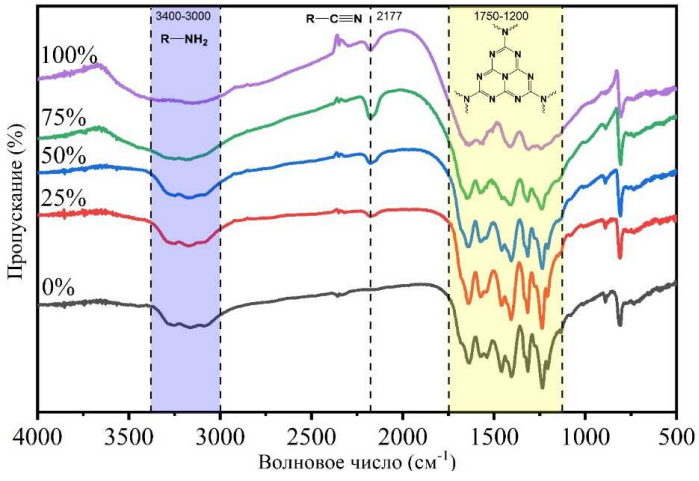


Рис. 1. ИК-спектры образцов g-C_3N_4 полученных из полимеризованной ТТСА

Определено, что образец pTTCA 25 % обладает максимальной поверхностью 152 $м^2$/г (BET), пористой морфологией (СЭМ) и -C≡N-группами (ИК 2177 $см^{-1}$) (рис. 1); при 100 % полимеризации величина удельной поверхности падает до 39 $м^2$/г из-за агломерации и легирования гетероатомами.

В итоге была разработана схема выделения металла из сложных многокомпонентных растворов (рис. 2), включающая окислительную деструкцию комплекса, окисление осадка пероксидом водорода и сорбцию. Установлены корреляции кинетики сорбции с текстурой сорбента и составом раствора, обеспечивающие селективность > 99% по Ru.



Рис. 2. Представление разработанной постадийной схемы выделения рутения из многокомпонетного раствора отработанного электролита

Список источников

1. Properties and Applications of Ruthenium / A. K. Sahu, D. K. Dash, K. Mishra [et al.] // In: New Trends in Natural Dyes for Textiles. IntechOpen, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.76393

2. Синтез g-C_3N_4 из полимеризованной тритиоциануровой кислоты: влияние степени полимеризации на структуру и фотокаталитические свойства /

М. Д. Лебедев, А. А. Гончаренко, И. А. Скворцов, А. С. Вашурин // Журнал неорганической химии. 2025. Т. 70, № 11. С. 1658–1667.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584).
УДК 543:(55+57+61+620.22)

СОСТАВ НАНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА

Е. Н. Голубина, Н. Ф. Кизим

Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Новомосковск, Россия
E-mail: Elena-Golubina@mail.ru

При экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в переходной области гетерогенной жидкостной системы самопроизвольно образуются межфазные взвеси, снижающие скорость процесса. В них может накапливаться до 25% РЗЭ от первоначально взятого количества РЗЭ. Поэтому для извлечения из системы и переработки материала межфазных образований (ММО) необходимо знать его состав и свойства.

Эксперимент проводили следующим образом. В стеклянную ячейку с площадью 14 $см^2$ наливали 8 мл водного раствора соли РЗЭ (хлориды: празеодима, неодима, гольмия, иттербия) и осторожно по стенки ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в растворителе (гептан, толуол, бензол, гексан). Через 1 час с межфазной поверхности с помощью металлической иглы снимали пленку, которую промывали в воде и органическом растворителе. Для исследования элементного состава использовали спектроскопию EDX с детектором X-maxN 20 (Oxford Instruments) (рис. 1). ИК спектры зарегистрированы при комнатной температуре в инертной атмосфере аргона (99,9995 %) с помощью прибора IRAfinity-1 (Shimadzu, Киото, Япония) дополнительно оснащенного ячейкой HATR PIKE со стеклом ZnSe. Фрагмент ММО помещали на стекло и прижимали пробоотборником, затем регистрировали спектр.

Наличие полимеров в ММО подтверждено ИК спектроскопией образцов, в спектрах которых наблюдаются полосы с частотами 1180 и 1090 $см^{-1}$, относящиеся соответственно к колебаниям $\nu_{as}(PO)$ и $\nu_s(PO)$ мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах. Большее пропускание на частотах 1180 и 1090 $см^{-1}$ в ИК спектрах ММО, синтезированных в системах с гептаном, показывает на более высокую долю образования полимеров. Полоса 1200 $см^{-1}$ принадлежит колебаниям PO-группы в хелатном бианионе (RHR), а полоса 1030 $см^{-1}$ – деформацион-

ным колебаниям $РОН^-$ групп в этой же группировке. Появление полос обусловлено сольватацией полимера $(Ln(Д2ЭГФ)_3)_n$ молекулами Д2ЭГФК по реакции внедрения. Соседние атомы РЗЭ в комплексе связаны в линейный полимер алкилфосфатными мостиками, а бианионы $(Д2ЭГФ\text{-}Н\text{-}Д2ЭГФ)^-$ локализованы на ионах металла, занимая по три координационных места. Суммарный спектр карты межфазной пленки показывает, что состав материала межфазных образований зависит от природы РЗЭ и растворителя. Для РЗЭ иттриевой подгруппы в составе материала 52 ± 2 вес.% С, 12 ± 2 вес.% О, 12 ± 2,5 вес.% РЗЭ, 7 ± 0,5 вес.% Р. Для РЗЭ цериевой подгруппы 56 ± 2 вес.% С, 15 ± 2 вес.% О, 10 ± 2 вес.% РЗЭ, 8 ± 0,5 вес.% Р. Различие в составах ММО обусловлено различной структурой. Для РЗЭ иттриевой подгруппы ММО имеет кристаллическую структуру, а для РЗЭ цериевой подгруппы – гелеобразную. Представленные данные относятся к применению толуола в качестве растворителя. При использовании в качестве разбавителя алифатического углеводорода содержание РЗЭ в составе пленки увеличивается до 20 ± 2 вес.%.

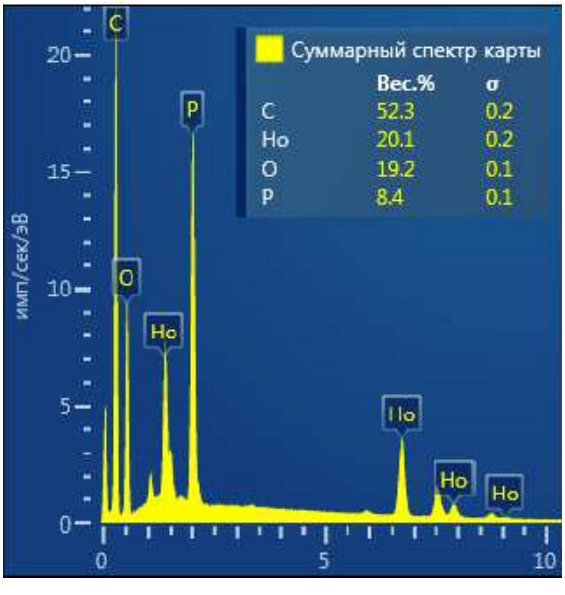


Рис. 1. Спектр ММО

Таким образом, ММО представляет собой полимер, формирующийся по донорно-акцепторному механизму через РЗЭ, в составе которого содержится от 10 до 20 вес.% РЗЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2024-0005.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИОРИТЕТНЫХ ФТАЛАТОВ МЕТОДАМИ ГХ-МС И ВЭЖХ НА СЛЕДОВОМ УРОВНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Т. А. Григорьева, А. Г. Горшков

Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: krom_07@lin.irk.ru

Диэфиры о-фталевой кислоты (фталаты) широко используются в химической промышленности в качестве пластификаторов пластмасс. В изделиях из пластика фталаты химически не связаны с полимерной матрицей и легко поступают в окружающую среду при производстве, эксплуатации и утилизации изделий из полимерных материалов. Фталаты обнаружены в аэрозоле, почвах, донных осадках, бытовых отходах, в питьевой, морской, речной водах, а также характеризуются гепато-, нейро-, цитотоксическим воздействием на живую природу и человека. Шесть фталатов: диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), ди-н-бутилфталат (ДнБФ), бензилбутилфталат (ББФ), ди-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) и диоктилфталат (ДОФ); отнесены к приоритетным (ПФ) и подлежат контролю в природных объектах.

В поверхностных водах, в зависимости от района и сезона отбора проб концентрации ПФ, обнаружены в диапазоне от 0,01 мкг/л до 200 мг/л. Определение ПФ сопряжено с риском «вторичного» загрязнения исследуемых образцов фталатами из окружающей среды на стадиях отбора, транспортировки и хранения, а также с наличием лабораторного фона фталатов из-за присутствия соединений этого класса в органических растворителях, окружающем воздухе лабораторий, оборудовании из пластика. Эта особенность анализа может приводить к ложно-положительной идентификации пиков, завышенным результатам определения фталатов и становится критически значимой при концентрации фталатов на уровне следов. Для определения ПФ на следовом уровне концентраций в поверхностных водах валидированы две методики [1, 2] включающие:

1. Однократную жидко-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) аналитов в н-гексан и прямой анализ аликвоты экстракта методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) с детектированием в режиме выбранных ионов (рис. 1а). Для снижения вклада лабораторного фона в результат измерения из методики исключены стадии концентрирования экстрактов и фильтрование проб. Последнее условие позволяет определять суммарную

концентрацию фталатов, присутствующих в водной фазе и на взвешенных частицах анализируемой пробы;

2. Концентрирование гидрофобных веществ пробы воды на аналитической колонке жидкостного хроматографа и последующее их разделение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в режиме онлайн с УФ детектированием (рис. 1б).

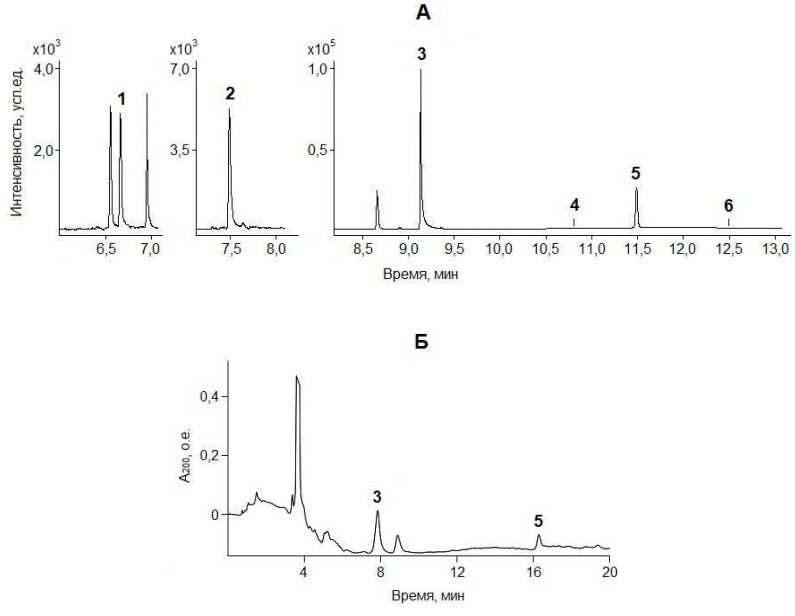


Рис. 1. Хроматограммы: а) аликвота экстракта байкальской воды, V пробы 1 л, k = 40, колонка НТ-8 (30 м×0,25 мм×0,25 мкм, 8% фенилполикарборансилоксана), детектирование в режиме МВИ; б) гидрофобные компоненты байкальской воды, сконцентрированные на колонке 2×75 мм, NucleoSil 100-5 C-18. Объем пробы 4 мл. Детектирование при λ = 200 нм. Элюенты: А – вода, В – ацетонитрил; градиент В от 60 до 100 % за 20 мин, скорость потока 150 мкл/мин. Пики: 1 – ДМФ, 2 – ДЭФ, 3 – Д*н*БФ, 4 – t_R ББФ; 5 – ДЭГФ; 6 – t_R ДОФ

Методики валидированы для поверхностных вод озера Байкал, в которых концентрации ПФ (четыре приоритетных фталата – ДМФ, ДЭФ, Д*н*БФ и ДЭГФ) присутствуют в диапазоне от 10 до 660 нг/л. Метрологические характеристики валидированных методик (табл. 1) обеспечивают контроль ПФ в поверхностных водах на уровне минимального экологического риска для гидробионтов Байкала [3]. Фталаты, приоритетные в водной экосистеме Байкала, относятся к традиционным при контроле загрязнения поверхностных вод суши. Найденные аналитические решения могут быть валидированы для иных водоемов при концентрации ПФ на уровне следов.

Таблица 1

Метрологические характеристики методик определения фталатов

Фталаты	Метод	V пробы, л	Диапазон концентраций, нг/л	Точность, ±δ % (n=2) P=0,95	S_rФ*, нг/л (n=40)	LOQ**, нг/л
ДМФ	ГХ-МС-МВИ	1.0	10 – 660	12	1.0	10
ДЭФ			20 – 660			10
Д*н*БФ			140 –660	38	14	140
ДЭГФ			170–660	31	17	170
Д*н*БФ	ВЭЖХ-УФ онлайн	0.004	140 – 1000	15	–	140
			1000 – 6000	10		
ДГЭФ			220 – 1000	20	–	220
			1000 – 6000	12		

Примечания: * S_rФ стандартное отклонение от среднего величины лабораторного фона (лаборатория хроматографии ЛИН СО РАН); ** LOQ – нижняя граница диапазона определения.

Список источников

1. Григорьева Т. А., Горшков А. Г. Валидация методики определения приоритетных фталатов методом ГХ-МС на следовом уровне концентраций в поверхностных водах с фоновым уровнем загрязнения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2024. Т. 90 (7). С. 17–26. DOI: 10.26896/1028-6861-2024-90-7-17-26

2. Григорьева Т. А., Кузьмин А. В., Горшков А. Г. Валидация метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения фталатов в воде на уровне следов в режиме онлайн // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79(10). С. 1122–1131. DOI: 10.31857/S0044450224100075

3. Case study of Diesters of o-Phthalic Acids in Surface Waters with Background Level of Pollution / A. Gorshkov, T. Grigoryeva, Y. Bukin, A. Kuzmin // Toxics. 2023. Vol. 11. 869. DOI: 10.3390/toxics11100869

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FWSR-2026-0015 (№ гос. Регистрации 1025032400008-1-1.5.12) с использованием оборудования ЦКП «Ультрамикроанализ» и ЦКП «Центр комплексных судовых исследований Байкала».

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

А. А. Гущина-Циттель, Е. И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия
E-mail: aac55@tpu.ru

Литий – химический элемент из группы щелочных металлов, который привлекает внимание не только как показатель качества природных вод, но и как ценный элемент, стимулирующий активную геологоразведку. Наряду с традиционными источниками, всё большее внимание уделяется пластовым водам нефтегазоконденсатных месторождений, которые могут содержать значительные концентрации лития, однако разработка таких месторождений требует надёжных аналитических методик для его определения в сложных по составу водах. В связи с этим возникает необходимость в разработке высокоточных, экспрессных и селективных методов определения лития в пластовых водах для обеспечения эффективного экологического контроля [1].

Для определения лития традиционно применяют ионную хроматографию [2], спектрофотометрию [3], атомно-абсорбционную спектрометрию [4] и капиллярный электрофорез [5]. Однако у всех этих методов есть серьезные недостатки: хроматография дорога и трудоёмка, спектрофотометрия недостаточно чувствительна и избирательна, потенциометрия ограничена анализом концентрированных растворов из-за мешающего влияния ионов натрия, а многие другие методы требуют сложной пробоподготовки и дорогого оборудования. Разработка новых методик позволяет определять литий в сложных матрицах, поэтому сохраняется потребность в разработке простых, чувствительных и доступных методах определения лития в пластовых водах. Особое место среди таких перспективных методов занимают флуориметрические методы как наиболее простые, чувствительные и доступные.

Целью данной работы является разработка флуориметрической методики определения лития в пластовых водах нефтегазоконденсатных месторождений. Исследования проводились на спектрофлуориметре «Панорама-М» (ООО «Люмекс» г. Санкт-Петербург). Для получения соединения лития с люминесцентными свойствами в качестве органического реагента был использован гидроксиантрахиноновый краситель хинизарин.

Подобраны оптимальные условия: значение концентрации красителя, pH раствора и времени приготовления соединения лития с хинизарином. Построена градуировочная зависимость значения интенсивности люминесценции от концентрации ионов лития в растворе при максимальной длине волны 669 нм (рис. 1).

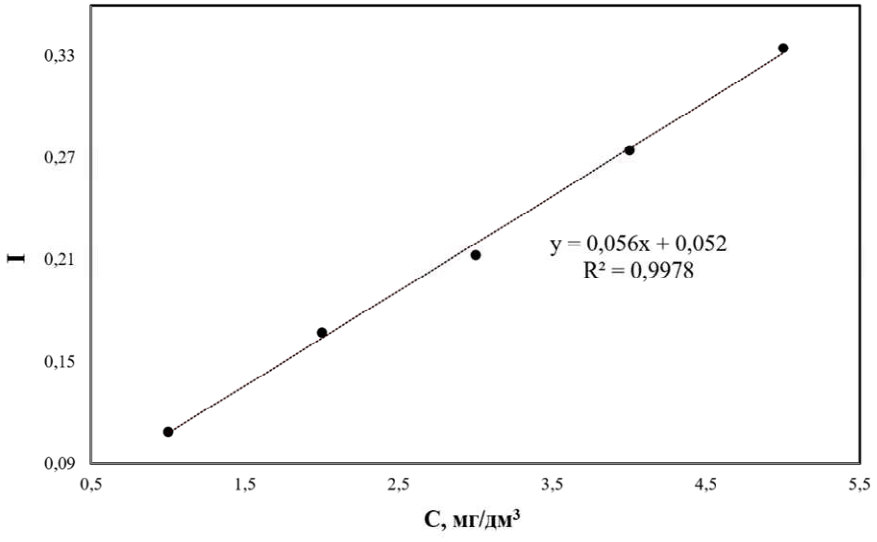


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ионов лития в соединении с хинизарином при λ_{max} = 669 нм

Результаты определения ионов лития двумя методами представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, наблюдается хорошая сходимость результатов определения ионов лития флуориметрическим и электрофоретическим методами, последний из которых взят в качестве арбитражного метода.

Таблица 1

Результаты определения ионов лития в пластовых водах флуориметрическим и электрофоретическим методами (n = 3; P = 0,95)

Пластовые воды месторождений	Найдено ионов лития флуориметрическим методом, мг/дм^3	S_r, %	Найдено ионов лития методом капиллярного электрофореза, мг/дм^3	S_r, %
Образец 1	138±4	1,13	145±2	0,61
Образец 2	156±7	1,86	168±4	0,93
Образец 3	96±4	1,62	102±3	1,03
Образец 4	102±4	1,52	106±3	1,16
Образец 5	186±5	1,08	196±2	0,34

Разработана флуориметрическая методика определения ионов лития, отличающаяся эффективностью, высокочувствительностью, простотой и не требующая дорогостоящего аппаратурного оформления. Выбранные условия анализа обеспечили высокую чувствительность и низкий предел обнаружения ионов лития в пластовых водах.

Список источников

1. Aliasgharpour M., Hagani H. Evaluation of lithium determination in three analyzers: flame emission, flame atomic absorption spectroscopy and ion selective electrode // North American Journal of Medical Sciences. 2009. Vol. 1, № 5. P. 244–246. DOI: https://doi.org/10.4297/najms.2009.5244

2. Analytical determination techniques for lithium – A review / A.H. Chaudhry [et al.] // Reviews in Analytical Chemistry. 2024. Vol. 44. DOI: https://doi.org/10.1515/revac-2023-0082

3. Gracia L. G., Rodríguez L. C., Ceba M. R. Spectrophotometric determination of lithium with Quinizarin in drugs and serum // Talanta. 1997. Vol. 44, № 1. P. 75–83. DOI: https://doi.org/10.1016/S0039-9140(96)02018-8

4. Miller N. L., Durr J. A., Alfrey A. C. Measurement of Endogenous Lithium Levels in Serum and Urine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: A Method with Potential Clinical Applications // Analytical Biochemistry. 1989. Vol. 182, № 2. P. 245–249. DOI: https://doi.org/10.1016/0003-2697(89)90590-0

5. Van den. Microchip capillary electrophoresis for point-of-care analysis of lithium / E. X. Vrouwe, R. Luttge, I. Vermes, A. Berg // Clinical Chemistry. 2007. Vol. 53, № 1. P. 117–123. DOI: https://doi.org/10.1373/clinchem.2007.073726

Исследования выполнены при поддержке Гос. Задания «Наука» Проект № FSWW-2026-0045 и программы развития ТПУ.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ФЕРМЕНТЫ БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ТЕСТА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. А. Деева[1,2], В. И. Лоншакова-Мукина[1,2], О. С. Сутормин[2,1]

[1] Лаборатория биолюминесцентных биотехнологий, ИФБиБТ, СФУ, г. Красноярск, Россия
[2] Институт естественных и технических наук, СурГУ, г. Сургут, Россия
E-mail: adeeva@sfu-kras.ru

Последствия разливов нефти и нефтепродуктов представляют серьезную проблему в том числе для почвенных экосистем. При этом после

проведения восстановительных мероприятий в почве могут длительное время сохраняться остаточные загрязнения, способные изменять ее физико-химические характеристики и снижать устойчивость экосистем [1]. В настоящее время разрабатываются ферментативные тест-системы для интегральной экспрессной оценки загрязнения сложных матриц, в том числе включающие алкогольдегидрогеназу I (ADH), NAD(P)H:FMN-оксидоредуктазу (Red) и бактериальную люциферазу (Luc) [2]. Хотя эти анализы могут быть успешно адаптированы для водных образцов, их применение к почвам, загрязненным дизельным топливом или нефтью, остается сложной задачей. В частности, из-за сложного состава анализируемых проб и необходимости подбора условий для проведения ферментативных реакций, включая среды, способные растворять неполярные соединения.

Целью данной работы являлось исследование влияния компонентов дизельного топлива на структуру, динамику и характеристики окружения белков в составе ферментативной тест-системы Luc+Red+ADH методом молекулярной динамики.

Моделирование проводили с использованием программного пакета GROMACS 2024.5. В качестве модельного растворителя был выбран диметилсульфоксид (ДМСО). Для каждого фермента были сформированы три модельные системы: белок в водной среде, в 10 %-м растворе ДМСО и в смеси 10 % ДМСО с компонентами дизельного топлива (1,5–3 мас.%). Для каждой системы выполнено по три независимых расчёта продолжительностью 100 нс при температуре 300 К и давлении 1 атм.

Установлено, что во всех исследованных системах ферменты сохраняют глобальную структурную стабильность, что подтверждается анализом радиуса гирации и площади поверхности, доступной растворителю. Вместе с тем присутствие ДМСО и компонентов дизельного топлива приводит к изменению динамики отдельных участков белков, преимущественно в функционально значимых областях. Для Luc снижение конформационной подвижности наблюдалось для мобильной петли на входе в активный центр и петли, участвующей в димеризации. В случае Red также снижалась гибкость областей, прилегающих к редокс-центру. Динамика холо-формы ADH не изменялась, в то время как флуктуации цепи, формирующей цинк-связывающий домен апо-формы, увеличивались.

Анализ межмолекулярных взаимодействий показал неравномерное распределение компонентов дизельного топлива на поверхности белков с образованием локальных агрегатов вблизи гидрофобных участков. Для ADH выявлен участок связывания, расположенный рядом с функционально значимыми областями фермента, взаимодействие которого с компонентами дизельного топлива потенциально способно влиять на каталитические свойства белка. Дополнительно показано, что присутствие ДМСО сопровождается частичной дегидратацией белковой поверхности,

увеличением числа внутримолекулярных контактов и проникновением молекул растворителя в активные центры ферментов с образованием водородных связей с каталитическими остатками. Добавление компонентов дизельного топлива также приводит к перераспределению молекул растворителя на поверхности белков.

Таким образом, низкие концентрации ДМСО могут рассматриваться как биосовместимый сорастворитель для биолюминесцентных ферментных тест-систем, поскольку не вызывают нарушения глобальной структуры исследованных белков. Вместе с тем выявленные изменения гидратации, локальной динамики и характера межмолекулярных взаимодействий свидетельствуют о необходимости учёта влияния ДМСО и компонентов нефтепродуктов при разработке и интерпретации результатов биотестов, предназначенных для оценки степени загрязнения почв.

Список источников

1. Shift of combined ecotoxicity index in petroleum polluted soils during a bacterial remediation / X. Chai [et al.] // Frontiers in Environmental Science. 2023. Т. 11. С. 1141562.

2. Design of bioluminescent biosensors for assessing contamination of complex matrices / E. N. Esimbekova [et al.] // Talanta. 2021. Т. 233. С. 122509.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-14-20030, https://rscf.ru/project/24-14-20030/.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ТКАНИ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ МЕТОДАМИ МС/АЭС-ИСП. ПОИСК ДИАГНОСТИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ

Д. Н. Догадкин[1], И. Н. Громяк[1], Д. А. Тюрин[1], В. Е. Зайчик[2], В. П. Колотов[1]

[1] Институт ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского» РАН, г. Москва, Россия

[2] Медицинский радиологический научный центр, г. Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: denisnd@mail.ru

Онкологические заболевания молочной железы женщин являются глобальной медицинской и социальной проблемой. Для более полного понимания происходящих изменений в физиологии и биохимии молочной железы, а также для выявления признаков патологии ткани по содер-

жанию химических элементов, необходимо представлять, как меняется содержание важных для жизнедеятельности элементов при возникновении злокачественной опухоли.

Целью настоящего исследования было выявление нарушений соматического гомеостаза при доброкачественной и злокачественной трансформации железы и поиск специфической кластеризации элементов для ранней диагностики рака. Получены результаты определения содержания большого числа химических элементов в нормальных, прилегающих к опухолевым (интактным) тканям и опухолевых тканях молочной железы. Предварительно ткани были исследованы гистологически.

Для повышения чувствительности анализа образцов малой массы (10–30 мг) было разработано оригинальное конструктивное решение, позволяющее размещать три мини-сосуда объемом 3 см^3 в стандартном автоклаве микроволновой системы MARS-5. Это позволило существенно уменьшить объем кислоты для разложения пробы, что обеспечило снижение пределов обнаружения элементов почти в 10 раз по сравнению со стандартными автоклавами, а также дало возможность повысить в несколько раз производительность анализа [1].

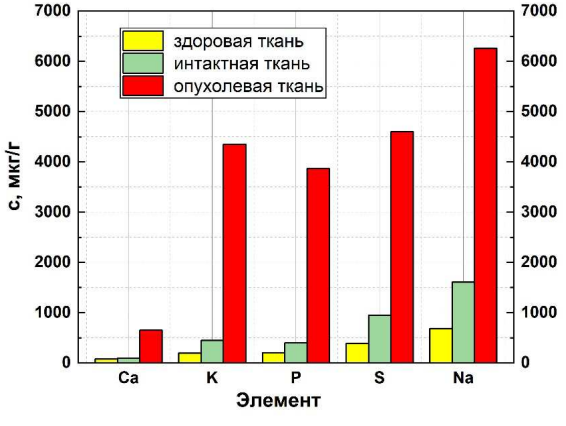


Рис. 1. Содержание некоторых элементов в здоровой, интактной и опухолевой тканях молочной железы

Методом атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП) исследован элементный состав более 100 образцов тканей молочной железы. Были изучены здоровые ткани, интактные ткани (прилегающие к опухоли) и злокачественно перерожденные ткани. Установлено значительное (иногда более, чем на порядок) увеличение содержания ряда элементов (в частности,

Mg, Cu, Zn, Rb, Na, K, P, S) в опухолевых тканях по сравнению со здоровой и интактной тканью (рис. 1). Статистический анализ (t-критерий Стьюдента, U-критерий Манна-Уитни) подтвердил, что элементный состав образцов опухолевых, здоровых и интактных тканей существенно различаются.

Наиболее достоверными маркерами трансформации ткани являются K, P, S (минимальное отношение концентраций в опухолевой и интактной тканях более 2). Также перспективными маркерами могут быть Fe и Zn, так как их концентрация в ткани молочной железы можно определить методом компьютерной томографии с нейтронно-стимулированной эмиссией, что позволяет обойтись без взятия образцов биопсии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методов ранней диагностики рака молочной железы и контроля эффективности терапии.

Список источников

1. Анализ биологических образцов малой массы методом МС-ИСП с использованием кислотного микроволнового разложения нескольких образцов в общей атмосфере стандартного автоклава / В.П. Колотов, Д.Н. Догадкин, В.Е. Зайчик [и др.] // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78, № 3, С. 216–222. DOI: https://doi.org/10.31857/S00444502230300640

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АНАЛИЗ АНИОННЫХ ПАВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

М.Е. Дядищев[1], А.Н. Зяблов[1,2]

[1] Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, г. Елец, Россия
[2] Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
E-mail: dyadisheff.mischa@yandex.ru

Для изготовления различных продуктов химической промышленности применяется огромное количество поверхностно-активных веществ (ПАВ) разнообразных строений, смесей и составов. Лидирующее место занимает группа синтетических поверхностно-активных веществ и ее наиболее распространенный представитель – додецилсульфат натрия. Данное вещество представляет собой натриевую соль органосульфатных эфиров и входит в состав разнообразных моющих средств, включая средства личной гигиены. Несмотря на широкое и повсеместное применение, додецилсульфат натрия является также основным загрязнителем окружающей среды, попадая в нее из сточных вод. Нельзя не отметить, что данное ПАВ негативно сказывается и на здоровье человека. Именно

поэтому определение содержания ПАВ – додецилсульфата натрия – в сточных водах является актуальной задачей аналитической химии.

В первую очередь степень негативного воздействия на окружающую среду определяется концентрацией вещества. Наиболее перспективным методом для определения содержания концентрации вещества в растворе являются амперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) анализируемого соединения. Преимуществами данного метода являются: высокая избирательность, низкий предел обнаружения, простота эксплуатации и экспрессность, а также возможность автоматизации в совокупности с невысокой стоимостью.

При изготовлении сенсоров применяли смесь мономеров 4,4'-диаминодифенилоксида и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты, шаблонным веществом являлся синтетический ПАВ додецилсульфат натрия. Используя методики [1-5], осуществляли пошаговый синтез полимера с молекулярными отпечатками. Неимпринтированный полимер синтезировали по методике [1-5], но не включали в процесс вещество-шаблон.

Установка для определения додецилсульфата натрия включала: источник тока, вольтметр, амперметр и амперометрический сенсор с молекулярным отпечатком анализируемого ПАВ. Определение анализируемого ПАВ проводили методом градуировочного графика. Экспериментально установлены метрологические характеристики амперометрического сенсора. Следует отметить, что правильность определения аналита в модельных растворах с помощью модифицированного амперометрического сенсора провели методом «введено-найдено». Установлено, что амперометрический сенсор с отпечатком анализируемого вещества обладает высокой точностью определения додецилсульфата натрия.

Результаты открывают перспективы использования данных сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками для анализа широкого спектра веществ и объектов окружающей среды, содержащих различные поверхностно-активные вещества. Амперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками продемонстрировали высокую избирательность, точность и надежность данного метода.

В ходе эксперимента использовали сточную воду из камеры поступления очистных сооружений г. Ельца. Вода из бытовых стоков содержит разнообразные загрязнения и их остаточные компоненты, характерные для городских сточных вод. В качестве загрязнителей выступают органические вещества, взвешенные вещества и поверхностно-активные вещества из бытовых и промышленных стоков. ПАВ беспрепятственно попадают в сточные воды из самых различных источников к которым можно отнести прежде всего бытовые сточные воды. Несмотря на относительно низкие концентрации, они все же оказывают негативное влияние на живые организмы и окружающую среду. Поэтому определение ПАВ (додецилсульфата

натрия) в сточных водах является необходимой задачей для защиты окружающей среды и здоровья человека. В работе проведена апробация амперометрических сенсоров при определении остаточного количества додецилсульфата натрия в модельных растворах и сточной воде. Образцы сточных вод содержат большое количество соединений, которые могут оказывать влияние на аналитический сигнал в процессе анализа с применением амперометрического метода. Методом добавок установили влияние «матрицы» образцов на величину аналитического сигнала сенсора. Результаты эксперимента показали, что влияние состава «матрицы» сточных вод на аналитический сигнал сенсора полностью отсутствует.

Таким образом, количественное определение анионного ПАВ додецилсульфата натрия в сточных водах может быть успешно проведено с использованием амперометрического метода. Поскольку амперометрические сенсоры выступают перспективным инструментом для экспресс-анализа различных химических соединений, включая ПАВ. Более высокая чувствительность и селективность определяется применением полимеров с молекулярными отпечатками вещества. Среди огромного количества методов анализа, которыми оперирует химическая наука, амперометрический метод, основанный на использовании амперометрических сенсоров, является более удобным, портативным и постепенно все более и более универсальным.

Список источников

1. Бессонов М. И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Ленинград: Наука. 1983. 328 с.

2. Сорбция карбоновых кислот молекулярно-импринтированными полимерами / Као Ньят Линь, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова, В. Ф. Селеменев // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, вып. 2. С. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6071

3. Ву Хоанг Иен, Зяблов А. Н. Определение сорбата калия и бензоата натрия в безалкогольных напитках пьезосенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65, вып. 10. С. 14–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6584

4. Зяблов А. Н., Хальзова С. А., Селеменев В. Ф. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, вып. 7. С. 42–47. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5595

5. Мишина А. А., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф. Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками глицина на основе полиамидокислоты и коллоксилина // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, № 4. С. 20–24.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ВВЕДЕНИЕ ПРОБ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СОЛЕЙ В МЕТОДЕ КВАДРУПОЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (МС ИСП): ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Е. В. Еловский

ФГБУН «Дальневосточный геологический институт» ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: matri@list.ru

На базе масс-спектрометра Agilent 7700x разработана методика элементного анализа природных вод широкого диапазона минерализации (от солоноватых вод до рапных рассолов). В отличие от штатной технологии разбавления аэрозоля сухим аргоном «High Matrix Introduction» (HMI) предложена дополнительная стадия индивидуального «мокрого» разбавления аликвот. Данный подход позволил оптимизировать процесс пробоподготовки для растворов с содержанием солей вблизи 3% и более, стабилизировать интенсивность внутреннего стандарта (индия) при анализе фоновых, калибровочных и исследуемых растворов. Это обеспечивает высокую долговременную стабильность системы.

Таким образом, обеспечивается четкое разделение деградации чувствительности из-за дрейфа прибора (кумулятивный эффект) и подавления сигнала под влиянием матрицы легкоионизируемых элементов (локальный фактор). Это позволяет элиминировать матричное влияние и математически компенсировать дрейф, имеющий плавный характер. Подобная коррекция масштабируется на каждый определяемый элемент и любую пробу индивидуально. Для этого достаточно выполнять два условия: регулярно анализировать реперный раствор в ходе съемки и непрерывно подавать один (этого достаточно) внутренний стандарт (например, индий).

К реперному раствору предъявляются следующие требования: высокая степень ионизации целевых аналитов в аргоновой плазме (более 80 %); соответствие каждого элемента (или пары смежных) строго определенному масс-спектральному интервалу; превышение концентраций элементов над фоновыми в 10–100 раз (но не менее 1 мкг/л). Пример состава: 50 мкг/л Li и по 1 мкг/л Co, Y, Ce, Tl для диапазонов m/z 7–11, 23–71, 74–111, 115–169 и 172–238 соответственно. Пара элементов (например, Li и Co) может совместно компенсировать падение чувствительности находящихся между ними аналитов. Их весовые коэффициенты рассчитываются на основе близости массы к целевому изотопу. Кумулятивный дрейф

для каждой пробы корректируется временной интерполяцией по двум смежным реперным измерениям, а локальная матричная супрессия – по In.

Первичная подготовка профильтрованных проб заключалась в их подкислении особо чистыми концентрированными кислотами HNO_3 и HF до 1 и 0,05 % по объёму соответственно. С целью оптимизации коэффициентов разбавления и формирования аналитической МС ИСП последовательности на спектрометре iCAP 6500 Duo методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) выполнялся скрининг на содержание следующих элементов: Al, B, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr и Zn (при необходимости пробы предварительно разбавляли в 10–100 раз).

Финальная подготовка проб зависела от результатов скрининга. Высокоминерализованные образцы разбавляли матричным раствором 1% HNO_3 и 0,05 % HF до суммарного содержания определённых элементов 2 000 мг/л. Например, для вод Уссурийского залива (34‰) кратность разбавления составила 6,7 (0,75 мл пробы + 4,25 мл фона), для наиболее концентрированных рассолов – 125 (0,08 мл пробы + 9,92 мл фона).

Низкоминерализованные образцы (суммарное содержание элементов менее 1600–2000 мг/л) разбавляли до уровня 200 мг/л (эквивалентно 0,1% $MgSO_4$) и анализировали в стандартных режимах ввода. Для минимизации эффекта памяти МС ИСП измерения проводили блоками по градиенту концентраций. Очередность анализа формировали по возрастанию суммарного содержания Al, Fe, Mn и Zn с учетом итогового разбавления: сначала < 0,1 мг/л, затем 0,1–1 мг/л, далее 1–10 мг/л и т. д.

Анализ высокоминерализованных проб выполняли в режиме HMI (см. таблицу). Представленные обобщенные значения концентраций эквивалентных фону (КЭФ) были полученные в условиях умеренного проявления эффекта памяти. Интегрирование сигнала (5 повторностей) проводили по одному пику на массу за 20 сканирований.

Таблица 1

Времена интегрирования (t) и значения КЭФ для 4 подрежимов HMI

Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л	Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л	Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л	Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л
7 Li†	0,03	0,56	59 Co*	0,15	0,0078	115 In‡	0,3	Вн. ст.	159 Tb‡	0,34	$9{,}9\cdot10^{-5}$
9 Be†	0,42	0,016	60 Ni*	0,1	0,32	115 In*	0,5	Вн. ст.	163 Dy‡	0,34	0,00058
11 B†	0,03	57	63 Cu*	0,05	0,037	115 In**	0,4	Вн. ст.	165 Ho‡	0,28	0,00014
23 Na*	0,01	42	66 Zn*	0,08	0,13	118 Sn‡	0,22	0,0028	166 Er‡	0,34	0,00056
24 Mg*	0,02	1,4	71 Ga‡	0,22	0,0052	121 Sb‡	0,1	0,0013	169 Tm‡	0,34	0,00012

Окончание табл. 1

Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л	Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л	Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л	Аналит, режим	t, с	КЭФ, мкг/л
27 Al†	0,02	0,45	74 Ge‡	0,22	0,0018	125 Te‡	1,5	0,026	172 Yb‡	0,34	0,00036
29 Si**	0,08	1100	75 As*	0,15	0,032	133 Cs‡	0,12	0,0022	175 Lu‡	0,42	0,00023
31 P**	0,22	5,5	78 Se**	0,42	0,1	137 Ba‡	0,04	0,0086	178 Hf‡	0,28	0,00041
34 S**	0,08	330	85 Rb‡	0,04	0,0062	139 La‡	0,15	0,00018	181 Ta‡	0,28	0,00013
39 K*	0,02	84	88 Sr‡	0,02	0,004	140 Ce‡	0,15	0,0002	184 W‡	0,15	0,00031
44 Ca**	0,03	5,1	89 Y‡	0,1	0,00031	141 Pr‡	0,22	0,00008	187 Re‡	0,42	0,00018
45 Sc*	0,8	0,011	90 Zr‡	0,08	0,001	146 Nd‡	0,28	0,00093	201 Hg‡	0,22	0,47
49 Ti*	0,28	0,012	93 Nb‡	0,34	0,00023	147 Sm‡	0,42	0,0012	205 Tl‡	0,1	0,0016
51 V*	0,1	0,0017	98 Mo‡	0,06	0,0011	151 Eu‡	0,52	0,00047	208 Pb‡	0,08	0,003
52 Cr*	0,12	0,073	109 Ag‡	0,1	0,001	154 Sm‡	0,34	Корр.	209 Bi‡	0,22	0,00043
55 Mn**	0,06	0,12	111 Cd‡	0,18	0,003	155 Gd‡	0,34	Корр.	232 Th‡	0,18	0,00014
56 Fe*	0,05	0,75	115 In†	0,2	Вн. ст.	157 Gd‡	0,34	0,00094	238 U‡	0,04	0,00031

*Подрежимы: † – стандартный без столкновительного газа (NG); ‡ – мягкий гелиевый (He-1: 4,3 мл/мин гелия; 3 В – потенциальный барьер); * – жёсткий гелиевый (He-2: 5 мл/мин, 5 В); ** – высокоэнергетический гелиевый (HEHe: 10 мл/мин, 7 В).*

Следует отметить, что в режиме NG определяли только четыре аналита. Остальные элементы, не подверженные спектральным наложениям, измеряли в режиме He-1, что сопровождалось существенным снижением значений КЭФ (в 2–10 раз; в частности, для редкоземельных элементов кратность уменьшения варьировалась от 4,1 до 8,0). Данный эффект обусловлен подавлением столкновительным газом нерегулярного фонового сигнала от вторичных ионов, выбиваемых с поверхностей конусов и линз оптической системы. Кинетическая энергия таких хаотических ионов ниже, чем у целевых аналитов, что позволяет эффективно отсекать их методом дискриминации по энергии. Измерения концентраций Na, Mg и K в жёстком гелиевом режиме выполняли для контролируемого ослабления интенсивности их аналитических сигналов с целью защиты детектора. В свою очередь, высокоэнергетический режим HEHe продемонстрировал наибольшую эффективность при нивелировании полиатомных интерференций для Si, P, S, Ca, Mn и Se.

В заключение следует подчеркнуть, что предлагаемая методика может быть успешно экстраполирована на анализ широкого круга биологических, геологических и промышленно-технологических образцов при некоторой адаптации (корректировке общего коэффициента разбавления при пробоподготовке твердых матриц и оптимизации времени сбора сигнала).

Работа выполнена в рамках темы 4 государственного задания ДВГИ ДВО РАН (номер государственной регистрации: 125033104606-3).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА МЕТОДОМ МС-ИСП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЛЕВАНТНОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

А. В. Жилкина, В. П. Колотов, Д. А. Тюрин

Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН,
г. Москва, Россия
E-mail: avzhilkina@gmail.com

Получение информации по содержанию РЗЭ в горных породах метрологически высокого уровня играет определяющую роль не только для фундаментальных научных исследований в области геохимии, но и для решения прикладных промышленных задач. Несмотря на высокую востребованность РЗЭ на мировом рынке, их определение связано с рядом трудностей: часто низкие и сверхнизкие концентрации, разнообразие петрологического состава образцов и др. Это обусловливает необходимость разработки новых или оптимизации применяемых в настоящее время подходов к анализу.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) является наиболее эффективным методом анализа геологических образцов, позволяя определять содержание всех РЗЭ в широком динамическом диапазоне вплоть до уровня долей нг/г, обеспечивая при этом высокие метрологические параметры результатов анализа и их прослеживаемость при использовании компьютерной обработки в среде СУБД [1]. Из-за разнообразия и/или уникальности минерально-петрологического состава горных пород, присутствия в них труднорастворимых минералов, возможности образования малорастворимых соединений в процессе кислотной минерализации проб, пробоподготовка играет определяющую

роль для получения достоверных результатов. Поэтому в литературе встречается большое количество адаптированных методик разложения к различным типам геологических проб. По этой же причине, не предоставляется возможным создать для всех типов горных пород единую унифицированную схему перевода проб в раствор для последующего МС-ИСП определения элементов.

Целью работы было разработать комплекс решений для достоверного определения РЗЭ в горных породах и рудах методом МС-ИСП с неопределенностью не более 5 % в диапазоне концентраций 1–10^{-7}%.

Для оценки эффективности процедуры пробоподготовки нами протестирован ряд методик разложения геологических образцов, включая: 1) аппаратный комплекс для разложения при атмосферном давлении [2] как с кислотами (методика-1), так и с бифторидом аммония (методика-2), 2) кислотное разложение в автоклавах с резистивным нагревом (методика-3), 3) комбинированный подход (методика-4) 4) сплавление образцов при высокой температуре с различными плавами и последующим переводом пробы в раствор (методика-5).

Предложенные решения апробированы на серии стандартных образцов, представляющих широкий спектр горных пород: базальты – BCR-2, BIR-1, BHVO-2 (USGS, США); трапп – СТ-2А (ГСО 8671-2005); граниты – GS-N (ANRT, Франция), СГ-3 (ГСО 3333-85, Россия) и СГ-4 (ГСО 10135-2012, Россия); уртит – МЩ-3 (ГСО 2123-81, Россия), луяврит – МЩ-4 (ГСО 2124-81, Россия); серпентинит – UB-N (ANRT, Франция), перидотит – РСС-1 (USGS, США), дунит – DTS-1 (USGS, США), анортозит – МО-6 (ГОСТ 8.315-78, Россия); редкоземельная руда – OREAS-463 (ORE Research & Exploration, Австралия). Правильность способов пробоподготовки и анализа оценивали путем сопоставления полученных результатов при (n = 4-7; P=0.95), с аттестованными значениями стандартных образцов (СО), а также с данными о химическом составе пород из базы GeoReM.

Разработан и изготовлен аппаратурный комплекс для разложения геологических проб при атмосферном давлении предназначенный для реализации методики 1 и методики 2. Методика 1 с последующим определением РЗЭ методом МС-ИСП продемонстрировала метрологически надежные результаты для СО BCR-2, BIR-1, BHVO-2 и UB-N. Для остальных СО применение данной методики не обеспечивает требуемой точности и нуждается в доработке либо заменой альтернативным методом пробоподготовки. Корректные результаты для определения РЗЭ методом МС-ИСП в таких горных породах как граниты и анортозиты обеспечивает методика 2, так как применение стандартной процедуры кислотного разложения (методика 1) с последующим анализом растворов после разложения может приводить к занижению результатов РЗЭ до 15 %. Причиной таких расхождений является наличие трудновскрываемых минералов, напри-

мер, циркона. Для пород типа уртит и луяврит методика-1 должна быть модифицирована из-за высокого содержания в них алюминия. Установлено, что добавка Mg заметно улучшает результаты определения РЗЭ, что соответствует рекомендациям [3]. Из-за неполноты данных по большинству элементов, включая РЗЭ, в сертификатах стандартных образцов МО-6, МЩ-3 и МЩ-4 дополнительно использовали кислотное разложение проб в автоклавах (методика 3). Полученные значения по содержанию РЗЭ использовали как опорные при последующем проведении анализа горных пород типа уртит, луяврит и анортозит.

Руды, ультраосновные щелочные породы и другие породы с высоким содержанием РЗЭ, целесообразно подготавливать к анализу путем сплавления, например, с бурой и содой [4]. Метод эффективен для вскрытия трудноразлагаемых пород и минералов, а также прост в исполнении. Правильность пробоподготовки и анализа контролировали путем сравнения результатов анализа с аттестованными значениями СО – OREAS-463. При необходимости, вводили поправку для учета спектральных интерференций при расчете концентраций РЗЭ.

Определение РЗЭ в ультраосновных горных породах обусловлено следующими факторами: возможным неполным вскрытием образцов; недостаточной чувствительностью метода МС-ИСП для определения ультранизких концентраций; образования в процессе растворения малорастворимых солей различного состава из-за высокого содержания MgO. Преодоление этих ограничений достигается за счет разработанного комбинированного подхода, который предусматривает использование высокообогащенных изотопов Nd^{146}, Dy^{161}, Yb^{174} для определения соответствующих элементов методом изотопного разбавления после кислотного разложения проб в автоклавах с резистивным нагревом, концентрирования РЗЭ модифицированными углеродными наноматериалами (УНМ) и последующего разложения сорбента. А выход остальных РЗЭ учитывать с помощью интерполяционного подхода. Апробация данной методики проведена на СО РСС-1. Полученные результаты сопоставимы с сертификатом и литературными данными.

Данные подходы обеспечивают высокую точность результатов для широкого спектра геологических образцов, а также учитывают специфику их минерально-петрологического состава.

Список источников

1. iPlasmaProQuad: A Computer System Based on a Relational DBMS for Processing and Monitoring the Results of Routine Analysis by the ICP-MS Method / V. P. Kolotov, A. V. Zhilkina [et al.] // Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Rus-

sian Academy of Sciences / eds. V.P. Kolotov, N.S. Bezaeva. Springer, 2023. P. 555–562. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_36

2. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками / В. П. Колотов, А. В. Жилкина [и др.] // Журнал аналитической химии. 2020. Т.75, № 5. С. 394–407. DOI: 10.31857/S0044450220050102

3. Cotta A. J. B. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace elements determination by ICP-MS // Geostand. Geoanal.Res. 2012. Vol. 36. P. 27–50 DOI: 10.1111/j.1751-908X.2011.00115.x

4. Анализ ниобий-редкоземельных руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / В. К. Карандашев, А. М. Зыбинский, В. П. Колотов [и др.] // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 4. С. 278–288. DOI: 10.7868/S0044450218040059

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАФТЕНАТОВ

П. А. Задорожный, Н. В. Полякова, А. Е. Сидорин, С. В. Суховерхов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: zadorozhny@mail.ru

Высокомолекулярные нафтеновые кислоты представляют собой четырехосновные карбоновые кислоты, чаще всего имеющие 80 атомов углерода (рис. 1). Хотя их содержание в нефти редко превышает 20 ppm, они часто встречаются в виде отложений на нефтедобывающем оборудовании в виде нафтенатов щелочных и щелочноземельных металлов. Подобные отложения представляют собой серьезную проблему при эксплуатации оборудования для подготовки товарной нефти, что делает их изучение актуальным, как с точки зрения предотвращения их образования, так и с точки зрения удаления.

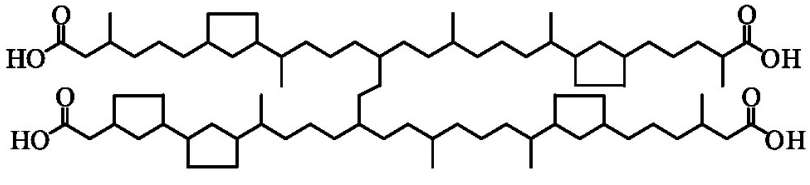


Рис. 1. Пример структурной формулы ВНК.

В образцах отложений из различных систем подготовки товарной нефти тестового сепаратора и дегазатора в масс-спектрах присутствуют сигналы высокомолекулярных нафтеновых кислот (ВНК) с m/z 1227-1235 (ион $[M-H]^-$) и 617 (ион $[M-2H]^{2-}$), что соответствует C_{80}-кислотам, преобладающая кислота имеет брутто формулу $C_{80}H_{146}O_8$. Гравиметрическое определение показывает, что в образцах отложений содержание ВНК может составлять от 2 до 70 % от массы органической части отложений, нерастворимых в толуоле. Целью настоящей работы было исследование поведения ВНК при термическом воздействии и взаимодействие ВНК с основными катионами характерными для попутно добываемых вод нефтяных месторождений.

В лабораторной практике для выделения нафтеновых кислот из отложений применяют кислотную обработку [1]. После обработки кислотой, промывки остатка водой и его последующего высушивания при температурах до 105 °С, в образцах с высоким содержанием высокомолекулярных нафтеновых кислот (ВНК) наблюдается резкое увеличение объема (вспенивание) и потемнение образца, вплоть до почернения. После охлаждения образовавшаяся пена застывает и становится твердой. Изучение термического поведения ВНК показывает, что декарбоксилирования ВНК не происходит, а процесс вспенивания образца вызван выделением остаточных количеств летучих соединений и газов, образующихся при кислотной обработке неорганической части отложений. Реологические характеристики самой кислоты, такие как высокая вязкость, адгезионные свойства и реакционная способность, способствуют образованию пены, которая затвердевает при охлаждении. ИК-спектры нагретых образцов и исходной нафтеновой кислоты демонстрируют высокую степень сходства (97 %), однако, снижается интенсивность полос, соответствующих метильным и метиленовым группам по сравнению с полосой карбоксильной группы (C = O). Это может быть связано с разрушением углеводородной части молекулы. При сравнении спектра исходной кислоты и образовавшейся при нагревании до 350 °С пленки выявлено уширение полосы валентных колебаний карбонильной группы с появлением плеча на 1732 $см^{-1}$. Такой эффект может указывать на протекающую при нагревании полимеризацию карбоновых кислот через образование ангидрида [2, 3]. Для ВНК этот процесс, вероятно, инициируется отщеплением воды от двух концевых карбоксильных групп, с последующим образованием неустойчивого макроциклического ангидрида. Последний способен вступать в реакции конденсации с другими молекулами ВНК, формируя полимерные структуры (рис. 2). При дальнейшем нагревании подобные процессы могут повторяться, приводя к формированию сложных сшитых макромолекул, результатом чего становится образование плотной, нерастворимой пленки.

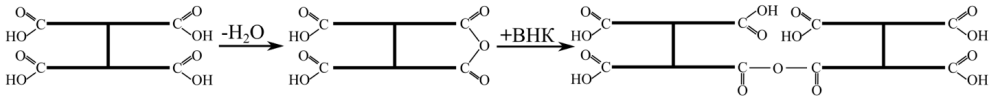


Рис. 2. Возможная схема конденсации ВНК.

Образование высокомолекулярных нафтенатов происходит при контакте нефтяной и водной фаз. Чаще всего в литературе описаны нафтенаты кальция [4], однако, в осадках могут содержаться соли и других катионов из попутно добываемой воды. Были получены соли высокомолекулярных нафтенатов с катионами металлов различной валентности (натрием, калием, кальцием, магнием, барием и железом(III)), являющимися основными компонентами попутно добываемой воды. Полученные соли были исследованы методами ИК спектроскопии и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, проведено квантовохимическое моделирование их ИК-спектров.

В модельных экспериментах обнаружено образование нерастворимых высокомолекулярных нафтенатов со всеми катионами, содержащимися в растворе «попутно добываемой» воды. Остаточное количество свободной ВНК в «нефтяной» фазе коррелирует с количеством ароматических и алициклических углеводородов. Способ координации ионов металлов изучали путем оценки вклада каждого катиона в изменение положения и расщепление полос $\nu_{as}/\nu_s(COO^-)$ в ИК-спектрах. На примере индивидуальных солей ВНК показано, что для солей железа(III) и магния наблюдаются два близко расположенных максимума (1582 и 1528 $см^{-1}$ – Fe и 1574 и 1539 $см^{-1}$ – Mg), что отражает присутствие нескольких координационных состояний. Для солей Ca^{2+}, K^+ и Na^+ основной максимум находится в диапазоне 1555–1543 $см^{-1}$. Также, в исследованных солях ВНК наблюдается максимум около 1443 $см^{-1}$, представляющий собой смешанную полосу, в которую помимо $\nu_s(COO^-)$ вносят вклад деформации $\delta(CH_2)/\delta(CH_3)$. Квантовохимическое моделирование согласуется с экспериментальными ИК спектрами на качественном уровне и позволяет выделить вклады деформационных колебаний $\delta(CH_2)/\delta(CH_3)$ в симметричные валентные колебания $\nu_s(COO^-)$.

Список источников

1. Патент РФ № 2786800 «Способ определения содержания высокомолекулярных нафтеновых кислот в отложениях на оборудовании для подготовки нефти» / Полякова Н. В., Задорожный П. А., Суховерхов С. В. Заявка № 2022107982, дата приоритета 25.03.2022, опубликован 26.12.2022, бюл. № 36.

2. Polyanhydrides with hydrophobic terminals / M. Y. Krasko, A. Shikanov, N. Kumar, A.J. Domb // Polym. Advan. Technol. 2002. Vol. 13. P. 960–968.

3. Ray D., Mistri E. A. Use of fatty acids to develop green polymers and composites // Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry. – Dordrecht: Springer, 2012. P. 299–330.

4. The discovery of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN acid) responsible for calcium naphthenate deposits / T. D. Baugh, K. V. Grande, H. Mediaas [et al.] // SPE J. 2005. No. 93011. DOI: 10.2118/93011-MS

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН FWFN-2025-0002 с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН и ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБРАЗЦАХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ: НОВЫЕ ВАРИАНТЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

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

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

В настоящее время добыча золота в РФ связана с освоением коренных месторождений, среди которых особое место занимают черные сланцы, важность анализа которых не вызывает сомнений. Однако определение ультранизких (доли нг/г) концентраций благородных металлов в образцах черносланцевой породы является одной из наиболее сложных задач аналитической химии. Это объясняется неравномерностью распределения благородных металлов в образцах, отсутствием методики полного кислотного разложения образцов большой массы; недостаточной чувствительностью даже такого метода как МС-ИСП при определении сверхнизких содержаний благородных металлов, влиянием многочисленных спектральных интерференций, которые при их игнорировании ведут к возникновению систематических ошибок.

Получение точных результатов определения благородных металлов, методами МС-ИСП во многом зависит от качества пробоподготовки, которая включает минерализацию пробы и, при необходимости, концентрирование аналитов или сброс мешающих компонентов.

В докладе будет представлен ряд новых подходов, разработанных в ГЕОХИ РАН, для определения благородных металлов в пробах черных сланцев.

Для разложения образцов предложен альтернативный существующим способам подход: обработка пробы в расплаве бифторида аммония (220 °С) с

последующей кислотной минерализацией в открытой системе (при атмосферном давлении) [1].

Для устранения влияния матричных элементов предложено использовать сорбцию, как простой технологичный процесс. В качестве сорбционных материалов синтезирован ряд новых твердофазных экстрагентов (ТФЭ) на основе наноуглеродных и высокопористых матриц, импрегнированных реагентами, селективными к целевым компонентам.

Разработан способ группового концентрирования благородных металлов из солянокислых растворов в статическом режиме на ТФЭ, полученном импрегнированием нанопористого углерода раствором 2-меркаптобензимидазола в ацетоне. Особенность данного подхода заключается в том, что определение благородных металлов проводится из раствора после разложения сорбента в микроволновой системе (концентрата благородных металлов), что исключает стадию десорбции и потенциальную потерю аналитов.

Другой подход заключается во включении в схему определения благородных металлов стадии предварительного отделения интерферирующих элементов (Zr, Hf, Ta, W, Y и др.) в динамическом режиме на колонках, заполненных сорбционными материалами с функциональными группами Д2ЭГФК. Для этого использовали как коммерчески доступный сорбент Ln-resin (TrisKem Int.), так и твердофазный экстрагент на основе сверхсшитого полистирола (Макронет, Pyrolite), синтезированный в лаборатории.

Разработана схема анализа черносланцевых пород (рис. 1). Показана эффективность применения предложенных подходов при определении благородных металлов в образцах черных сланцев на примере стандартных образцов СЛг-1а и СЧС-1а.

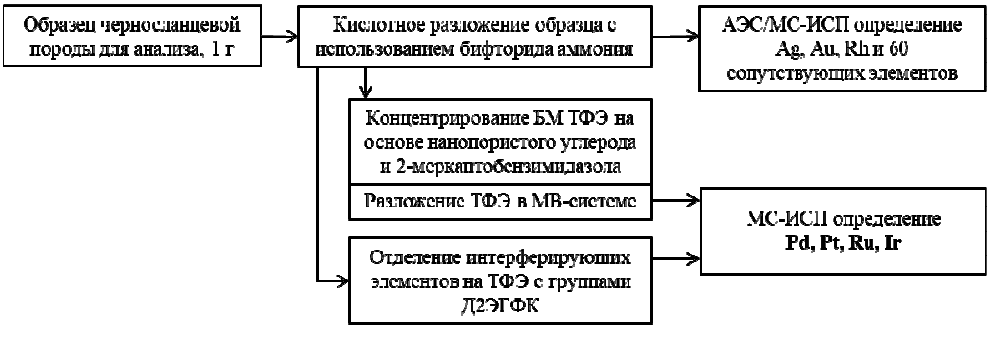


Рис. 1. Схема анализа образцов черносланцевой породы

Список источников

1. Пробоподготовка образцов черных сланцев большой массы с использованием бифторида аммония для инструментального анализа методами МС/АЭС-ИСП / В. П. Колотов, В. И. Казин, Е. А. Захарченко, И. Н. Громяк // Журнал аналитической химии. 2025. Т. 80, № 7. С. 672–687. DOI: 10.1134/S1061934825700510

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НОВЫМИ ТЕРПЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

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

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н.Ворожцова, г. Новосибирск, Россия
E-mail: dasha.zubricheva@mail.ru

Данная работа направлена на определение Pd в катализаторах Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C методом МП-АЭС, а также на практическое использование терпенсодержащих лигандов с изученными ранее экстракционными свойствами для переработки катализаторов Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C с целью извлечения Pd [1].

Для определения методом МП-АЭС содержания Pd в отработанных катализаторах Pd/γ-Al_2O_3, Pd/C проводилась предварительная пробоподготовка. Гранулы Pd/γ-Al_2O_3 катализатора были измельчены с использованием мельницы IKA до мелкого белого порошка, а уголь из Pd/C отжигался в муфельной печи при температуре 1000 °C. Разложение катализаторов проводили царской водкой при нагревании на плитке. После соответствующего разбавления бидистиллированной водой и отфильтровывания остатка определяли содержание Pd в полученном растворе методом МП-АЭС с использованием спектрометра Agilent 4100.

Далее проводилась экстракция Pd из полученных растворов новыми терпенсодержащими соединениями (рис. 1), синтезированными в Лаборатории терпеновых соединений НИОХ СО РАН, с целью отделения благородного металла от сложной матрицы. Pd был извлечен из растворов количественно в обоих случаях. Показана возможность его реэкстракции солянокислым растовром тиомочевины.

Также было выполнено определение содержания Pd в Pd/γ-Al_2O_3 независимым методом с использованием атомно-абсорбционного спектрометра AA 280 FS фирмы Varian.

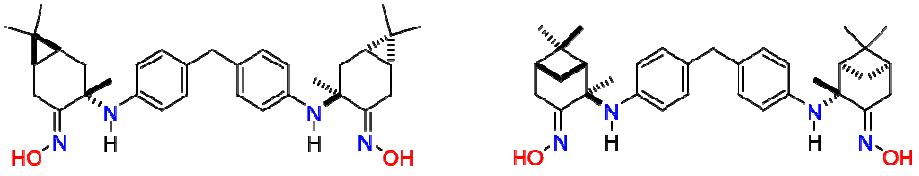


Рис. 1. Новые терпенсодержащие экстрагенты для извлечения Pd

Полученные результаты экстракции Pd и его определение в исследуемых катализаторах представлены в табл. 1 и 2. Важно отметить, что двухсоткратный избыток алюминия относительно палладия не мешает как извлечению, так и определению последнего. Найденное содержание Pd составило 0,029 % для отработанного Pd/γ-Al_2O_3 и 2,40 % для Pd/C.

Кроме того, важно отметить, что зола после отжига угля из Pd/C представляла собой смесь PdO с оксидами различных 3d-переходных элементов (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn), причем значительное их содержание было обнаружено в растворе после разложения катализатора. Благородных элементов (Ru, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) в полученном растворе обнаружено не было. Содержание 3d-переходных элементов в пересчете на Pd/C варьировалось от $3{,}8 \times 10^{-5}$ % до $3{,}8 \times 10^{-3}$ %, при этом экстракция данных элементов не происходит.

Таблица 1

Результаты экстракции Pd и его определение в отработанном катализаторе на основе γ-Al_2O_3

Навески, мг (исходные)	C (Pd), мг/л	C (Al), мг/л	C (Pd) в растворе «после» экстракции, мг/л	C (Al) в растворе «после» экстракции, мг/л	Разбавление	% Pd в катализаторе	
						МП- АЭС	ААС
100,0	1,11	200	0,01	195		0,029	0,0210
195,3	2,37	410	0,02	405	25	±	±
287,4	3,45	650	0,01	655		0,003	0,0010

Таблица 2

Результаты экстракции и опеределения Pd в отработанном каталлизаторе Pd/C

Навески, мг (исходные)	C (Pd), мг/л	C (Pd) в растворе «после» экстракции, мг/л	Разбавление	% Pd в катализаторе
98,4	104,38	0,25	25	2,48 ± 0,37
208,1	197,86	0,36		
211,1	203,78	0,05		

Список источников

1. New reagents for selective extraction of Pd(II) and Au(III) from acidic media / D. V. Zubricheva, S. N. Bizyaev, V. D. Tikhova, A. V. Tkachev // New J. Chem. 2023. Vol. 47, No. 33. P. 15543–15552. DOI: 10.1039/D3NJ02061D

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

УДК 549:41/411.3:061.11

ПРИРОДА САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В ГЛИНИСТЫХ ПРОСЛОЯХ И УГЛЯХ КАРАГАНДИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН): РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В. В. Иванов[1], А. В. Поселюжная[1], А. П. Кириенко[1], Л. Г. Колесова[1], А. Н. Копобаева[2], А. Бакыт[2], А. Амангельды-кызы[2]

[1] Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2] НАО «Карагандинский технический университет им. Абылкаса Сагинова», г. Караганда, Казахстан
E-mail: d159327@yandex.ru

Данная работа посвящена морфологически необычным «микрозолотинам», обнаруженным нами в каменном угле и глинистых прослоях угольного пласта $К_7$, входящего в число наиболее изученных в крупном Карагандинском угольном бассейне, угленосность которого связана с мощной толщей разнородных осадков (песчаники, алевролиты и аргиллиты, карбонатные породы, конгломераты, туфы и угли) верхнего и средне-

го карбона. Они накапливались в далеко вдававшемся в сушу бассейне крупного морского залива и широкой аллювиальной долины, куда при ашлярикско-карагандинском накоплении торфов, испытавших затем углефикацию, приносилось много речных осадков, участвовавших в захоронении больших масс неокисленного органического углерода.

Это одна из значительных эпох углеобразования в истории региона, примечательная масштабным опадом древесной органики в карбоновых болотных лесах. Равно как и интенсивной эрозией в горном обрамлении седиментационного палеобассейна разноформационных материнских пород, а также мелких месторождений Cu, Pb и Au, служивших источниками сноса кластогенного, коллоидного и растворенного вещества. Литология изучавшейся части разреза карагандинской свиты, включающая указанный угольный пласт, свидетельствует о том, что образование и захоронение торфа (с субсинхронным привносом пирокластики) происходили в динамичной прибрежно-бассейновой обстановке. Поэтому присутствуют разнофациальные осадочные породы – болотные (угли и углистые породы, аргиллиты с растительными остатками) и русловые и пойменные речные (с обилием растительного детрита разнозернистые песчаники и глинистые породы).

Объектом минералого-геохимических исследований служили уголь, глинистые прослои и зоны контакта между ними, пробы которых были отобраны в Саранской, Актасской и им. Кузембаева шахтах Карагандинского промышленного района из слабо сереброносного угольного пласта $К_7$ карагандинской свиты (визейский ярус) с мореплавательной и пресноводной фауной.

Морфометрия и микроанализ золота в порошках углей и глин (неизмененных и озоленных при 650 ^{o}C) осуществлены в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN LYRA 3 XMH с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) AZtec X-Max 80 Standard и с программным модулем INCA Feature Oxford Instruments для автопоиска и детектирования частиц. При этом на предметных столиках диаметром 10 мм с порошками (1-1,5 мг) при площадном автосканировании в течение 20 часов фиксировалось до 5-ти микрочастиц золота размером 0.37-2.5 х 0.75-4.95 мкм. По составу они относятся к природным сплавам Ag—Au—Cu системы. Это одно-, двух- и трехкомпонентные микрозерна Ag-содержащего и серебристого, Cu-содержащего и медистого, Cu-Ag-содержащего, а также беспримесного самородного золота. В пробах встречалось одновременно до 3-х разновидностей золотин разного состава, в том числе иногда в ассоциации с частицами сульфидов Ag и Hg.

Подчеркнем необычно неправильную, можно сказать, причудливую и загадочную морфологию и «свежую», гладкую, не свойственную класто-

генным зернам, скульптуру поверхности золотин из угля и золы глинистых прослоев (рис. 1). Эти признаки золота принадлежат к типоморфным, т.е. к индикаторам условий его образования.

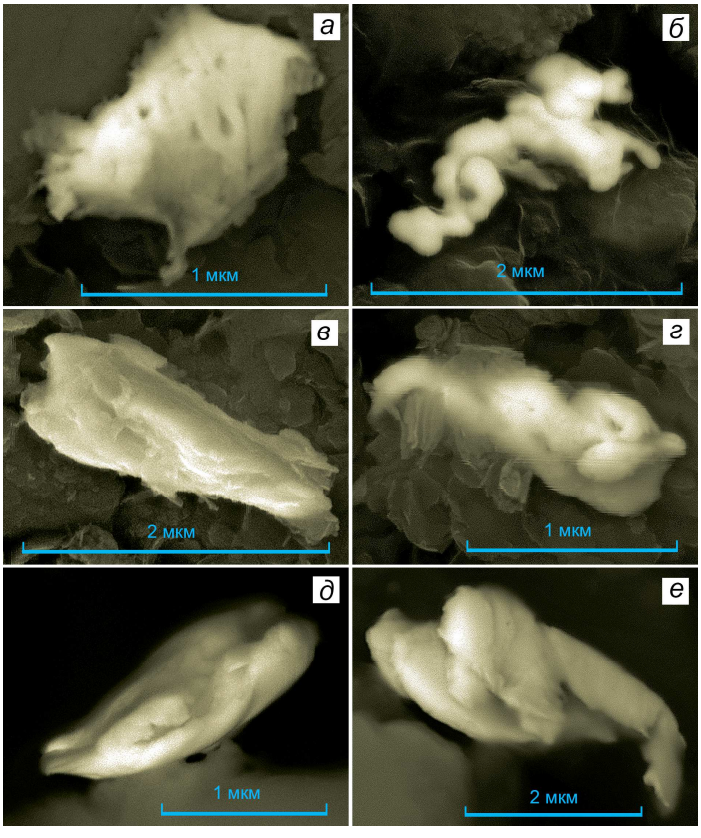


Рис. 1. Волокнисто-компактная, коккоидно-гроздевидная, чешуйчато-нитевидная и комковато-червеобразные биоформы самородного золота из каменного угля (д-е) и золы глинистых прослоев (а-г) карагандинского пласта $К_7$. Колорированные BSE-изображения

Общее количество найденных однотипных частиц золота во многих пробах, отобранных на большом протяжении и в различных зонах сечения пласта, закономерно. По всей видимости, это следствие взаимосвязанных процессов биостимулированного зарождения и роста аутигенных золотых фаз на этапе торфонакопления и осадкообразования. Во внимание приняты: насыщенность торфяных накоплений в болотах продуктами разложения гуминовыми кислотами и другими реагентами органики, богатство в них микробиоты (микромицеты и др.), привнос реками огромных масс взвешенного и растворенного вещества, эоловый вклад пирокластики (возможно даже с Ag и Hg).

Наше заключение о биогеохимическом минералогенезе золота *in situ* в торфе и в подстилающем/перекрывающем глинистом осадке предполагает последовательность следующих процессов: биосорбция ионов золота – их микроорганизм-зависимое перераспределение (биоаккумуляция и биотрансформация микробными клетками) – образование металлических нано- и микробиоформ самородного золота.

Работа выполнена в рамках государственного задания Дальневосточного геологического института ДВО РАН, тема 125033104605-6 и проектов, финансируемых Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, гранты № AP26102801 и AP13067779.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ПРИМЕНЕНИЕ ФОЖАЗИТА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. Д. Казакова, П. Н. Нестеренко

МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: Viktorialuzanova.1998@gmail.com

Аналитическая жидкостная хроматография остаётся универсальным и высокочувствительным инструментом, позволяющим разделять сложные смеси в химии, биомедицине и экологии. В рамках современных аналитических задач возрастает потребность в более селективных и устойчивых неподвижных фазах; особое место среди них занимают микропористые сорбенты. Комбинация пористой структуры и физико-химических свойств данного класса сорбентов обеспечивает чрезвычайно высокую селективность выделения компонентов сложных смесей и эффективное разделение близких по строению низкомолекулярных соединений, включая изомеры и изотопологи.

Среди микропористых сорбентов, применимых в ВЭЖХ, неожиданно мало внимания уделено цеолитам, несмотря на их весомые преимущества по сравнению с распространёнными металлоорганическими каркасами и координационными полимерами [1]. Недавно был установлен электростатически индуцированный ситовой эффект (ЭИСЭ) удерживания и разделения гомологов и изомеров *н*-спиртов [2] и полиолов [3] на цеолите 13Х в условиях ВЭЖХ, основанный на электростатическом притяжении гидроксильной группы спирта к обменному иону металла в поре цеолита. Ключевым достижением стало разделение изотопологов метанола

и метанола-d_4 на данном фожазите в жидкой фазе – ранее данное явление квантового просеивания было известно лишь в газовой фазе [2].

Дополнительная аналитическая ценность полярных фожазитов связана с их сродством к воде, что легло в основу метода прямого определения микропримесей воды в органических растворителях на цеолите 13X [4, 5]. Такой способ зарекомендовал себя как простой, быстрый и доступный для большинства аналитических лабораторий; существенным достоинством является отсутствие влияния матрицы на результаты, а также низкий предел обнаружения и широкий динамический диапазон.

Перспективы применения цеолитов в ВЭЖХ для решения аналитических задач неоспоримы, что обоснованно требует систематического изучения механизмов удерживания на этих материалах. Настоящее исследование продолжает изучение влияния полярности цеолитов на проявление ЭИСЭ в ВЭЖХ.

В работе использовали хроматографическую колонку (50×4,6 мм), заполненную микрочастицами (4–5 мкм) менее полярного (Si:Al = 2,0) цеолита NaY со структурой FAU. В процессе анализа адсорбционных свойств цеолита NaY были построены зависимости удерживания модельных соединений в различных элюентах от природы адсорбата. В метаноле зависимости удерживания адсорбатов на NaY имеют близкую к линейной зависимость по сравнению с их удерживанием на цеолите 13X [2]. В ацетонитриле аналогичные зависимости описываются квадратичным уравнением, что указывает на смену механизма адсорбции при снижении полярности сорбента. Характер зависимостей удерживания одно- и многоатомных спиртов от длины углеводородного радикала для цеолитов 13X [2, 3] и NaY совпадает, что подтверждает существование ЭИСЭ. Уменьшение скорости потока подвижной фазы для NaY приводит к появлению кинетической селективности, особенно выраженной для диолов и отличающейся от ранее зафиксированной для цеолита 13X [3].

При использовании элюента метанола на используемых цеолитах наблюдалось селективное отделение полиолов от воды (рис. 1), что имеет большой потенциал для их индивидуального выделения. Особое внимание было уделено возможности определения примесей воды в глицерине. В отличие от подавляющего большинства органических соединений глицерин удерживается на исследуемых фожазитах сильнее воды, что могло существенно влиять на результаты анализа. На цеолите 13X чрезмерно сильное удерживание глицерина приводило к уширению пика, риску частичного забивания микропор цеолита и появления погрешностей определения содержания воды (рис. 1 А), поэтому определение воды в глицерине было проведено с использованием менее полярного цеолита NaY (рис. 1Б).

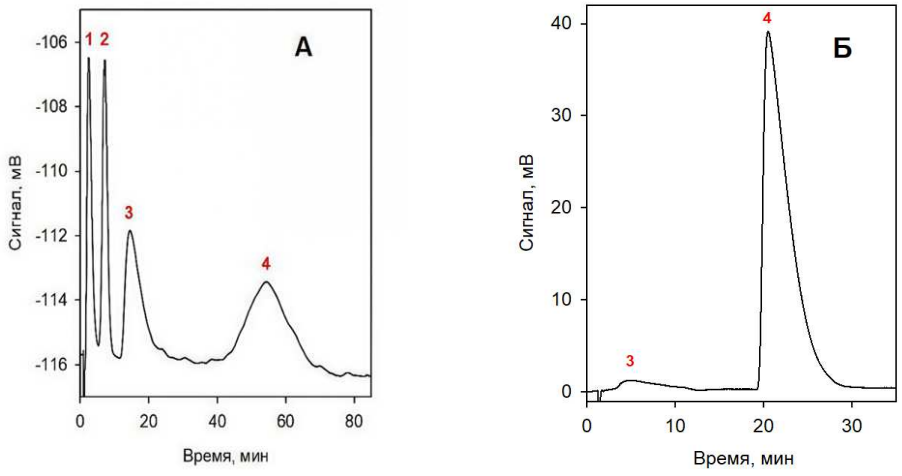


Рис. 1. Разделение смеси полиолов и воды: колонка 13X 50 × 4,6 мм, 4 мкм (А); колонка NaY 50 × 4,6 мм, 4 мкм (Б). Элюент – метанол; F = 0,5 см^3 /мин, температура 35 °С (А), 43 °С (Б). Рефрактометр. Пики: 1 – 1,2-пропандиол, 2 – этиленгликоль, 3 – вода, 4 – глицерин

Список источников

1. Application of zeolites in high-performance liquid chromatography / V. D. Luzanova, N. B. Rozhmanova, S. N. Lanin [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2024. № 79 (10). P. 1353–1363. DOI: 10.1134/S1061934824700722

2. Retention regularities of alkanols and other small organic molecules on 13X zeolite under HILIC conditions / V. D. Kazakova, N. B. Rozhmanova, S. N. Lanin, P. N. Nesterenko // Microporous and Mesoporous Materials. 2025. 384. 113443. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024. P. 113443

3. Казакова В. Д., Нестеренко П. Н. Закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в полярных органических растворителях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 5. С. 664–674. DOI: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13416

4. The use of zeolite 13X as a stationary phase for direct determination of water in organic solvents by high-performance liquid chromatography / V. D. Luzanova, N. B. Rozhmanova, Y. V. Volgin, P. N. Nesterenko // Analytica Chimica Acta. 2023. № 1239. P. 340697. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340697

5. Сорбент для определения микроколичеств воды в органических соединениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / П. Н. Нестеренко, В. Д. Лузанова, Н. Б. Рожманова, Ю. В. Волгин // RU 2833938 C2. МГУ им. М. В. Ломоносова. 2025. 31 янв. Заявка: 29 апр. 2023. https://patents.google.com/patent/RU2833938C2.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М. В. Ломоносова, регистрационный номер № АААА-А21-121011990019-4.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

О. Н. Катасонова, Ю. Н. Романова, Р. Х. Дженлода, Т. А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия
E-mail: katasonova_ol@mail.ru

В состав нефти входят десятки тысяч индивидуальных соединений, в том числе гетероатомные вещества, среди которых соединения серы являются наиболее распространенными. Современные тренды в исследованиях состава нефтяного сырья помимо определения в нем общего содержания серы и ее классов (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов и их производных и т.д.), неуклонно сдвигаются в сторону идентификации и изучения свойств индивидуальных соединений присутствующих в нефти и нефтепродуктах. Данная информация будет полезна при выборе способов очистки и переработки нефтяного сырья, осуществлении контроля трансформации сераорганических соединений (СОС) в технологическом процессе, получении новых сведений о генезисе нефти, определении источника нефтяного загрязнения и т. д. Среди различных типов СОС менее изученными и вызывающими наибольший научный интерес является ароматические полициклические соединения серы. Несмотря на развитие современных хроматографических и спектрометрических методов определение индивидуальных СОС в сложной матрице остается трудной задачей в связи с высокой углеводородной нагрузкой, низкими концентрациями СОС в топливных фракциях, наложением пиков полиароматических углеводородов и СОС, дефицитом стандартов. В качестве пробоподготовки, предшествующей анализу предложены адсорбционные, экстракционные методы, а также способы трансформация СОС посредством окисления или дериватизации.

В настоящее время для выделения ароматических соединений серы из нефтяного сырья экстракционным методом предложен новый класс экстрагентов – глубокие эвтектические растворители (ГЭР), как альтернатива токсичным и летучим апротонным органическим растворителям (ацетонитрил. диметилформамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид), и дорогим ионным жидкостям. ГЭР большинство исследователей определяют как класс “зеленый” и “дизайнерских” экстрагентов, безопасных, характеризующихся низкими величинами давления насыщенных паров, способностью растворять широкий спектр соединений, возможностью настройки физико-

химических свойств под решаемые задачи. Основная часть опубликованных исследовательских работ посвящена выделению соединений серы из модельных растворов. К сожалению, весьма ограничен объем информации о десульфуризации реальных нефтяных образцов.

В настоящей работе представлены результаты экстракционного извлечения ароматических СОС из модельных растворов и реальных образцов (бензиновые, керосиновые, дизельные, газойлевые фракции нефти) в ГЭР на основе солей четвертичных аммониевых оснований, карбоновых кислот, гликолей, солей металлов и макроциклических соединений. Показано, что ГЭР позволяют извлекать от 50 до 90 % тиофена, бензо- и дибензотиофенов из модельных растворов, от 30 до 60 % СОС из реальных нефтяных фракций за одну стадию экстракции. Применение физических полей и миниатюризация проточных экстракционных установок способствует интенсификации процесса извлечения СОС в ГЭР. Подобраны оптимальные условия экстракции СОС из нефтяного сырья в миниканальной установке, проточной ячейке с погружным УЗ-источником и лабораторном центробежном экстракторе. Оптимизация процесса экстракции позволила снизить время контакта фаз, необходимое для установления равновесия с 10-30 минут в случае проведения классической экстракции на шейкере или с помощью магнитной мешалки до 2,5–120 секунд при применении физических полей и миниканального реактора. Идентификацию индивидуальных ароматических соединений серы, выделенных в ГЭР из реальных нефтяных фракций, проводили методом Пиро-ГХ-МС.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН МАЛЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ – СИНТЕТИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОРОВ, ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ БИО(СЕНСОРОВ)

А. Н. Козицина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия
E-mail: a.n.kozitsina@urfu.ru

Разработка высокочувствительных и селективных портативных устройств для экспресс-диагностики (Point-of-Care тестирования) является одной из наиболее динамично развивающихся областей современной ана-

литической химии. Традиционные сенсорные платформы, базирующиеся на использовании природных биорецепторов (ферментов, антител, нуклеиновых кислот), обладают высокой специфичностью, однако их широкое коммерческое внедрение ограничено высокой стоимостью, сложностью выделения, а также низкой стабильностью к денатурации при изменении температуры, pH и солевого состава среды.

Эффективной альтернативой природным макромолекулам выступает концепция создания «искусственных» рецепторов на основе малых азотсодержащих гетероциклических соединений – производных азолоазинов, диазинов и карбазолов. В настоящей работе предложена комплексная платформа, включающая исследование физико-химических параметров, такие как термодинамические и кинетические параметры, парамагнитные свойства и реакционную способность интермедиатов; количество, состав промежуточных и конечных продуктов превращения оригинальных молекул азолоазинового, пиримидинового и родственных рядов, характера их взаимодействия с макромолекулярными мишенями, а также механизмов метаболических превращений в условиях, приближенных к in vivo.

Анализ полученного массива экспериментальных данных методами информационных технологий позволяет выявлять фундаментальные взаимосвязи «структура – свойство» и осуществлять направленный дизайн новых молекул. Такой подход исключает стадию слепого скрининга и дает возможность заранее запрограммировать в архитектуре гетероцикла комплементарные центры распознавания аналита, редокс-активные (сигнальные) группы и якорные фрагменты для направленной иммобилизации на электроде, что открывает путь к созданию стабильных портативных электрохимических сенсоров. В конструкциях разработанных устройств синтезированные соединения, ковалентно связанные с полимерным носителем, использованы в качестве ключевых структурных элементов рецепторного слоя. Они выполняют функции агентов для ориентированной иммобилизации биорецепторов, редокс-сигнальных меток, а также самостоятельных элементов молекулярного распознавания (биомиметических рецепторов).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАЛЕАТА ЦИРКОНИЯ КАК ПРЕКУРСОРА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. С. Колесникова, И. Е. Уфлянд

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: tkol@sfedu.ru

Композиты на основе диоксида циркония находят в настоящее время самое широкое применение в самых разнообразных сферах: в промышленности в качестве катализаторов, огнеупорных материалов, твердооксидных топливных элементов, в медицине, в качестве основы для зубных имплантов, в качестве легирующей добавки при формировании костных имплантов и в других отраслях. Термическая и химическая устойчивость обуславливают возможности использования таких материалов в качестве активных слоев при создании газовых сенсорных устройств [1, 2]. Целью данной работы было получение углеродсодержащего нанокомпозита диоксида циркония для его дальнейшего применения в качестве активного слоя газового сенсора при определении нитрозных газов. Композиционные материалы такого рода могут быть охарактеризованы с помощью концепции перколяции. Локальные связи между отдельными наноструктурами диоксида циркония и наличие углеродного материала способствуют формированию единой проводящей системы. Синтез малеата циркония был проведен из четыреххлористого циркония и малеиновой кислоты в сольво-термальных условиях в присутствии модулятора (муравьиной кислоты). Образовавшийся осадок малеата циркония после цикла соответствующих обработок был исследован комплексом физико-химических методов, которые подтвердили получение целевого продукта. Было изучено термическое поведение малеата циркония в токе гелия при температурном градиенте 5 °C/мин. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

Анализ данных, представленных на рис. 1, позволяет заключить, что малеат циркония термически устойчив практически до 300 °C, после чего наблюдается значительный эндопик, очевидно соответствующий началу декарбоксилирования соли из-за неэквивалентности связи Zr–O, вслед за этим визуализируется экзопик, по всей видимости соответствующий полимеризации с одновременной потерей массы образца. Процесс термического разложения протекает в относительно узком температурном интервале (300–400 °C). Данные термического анализа позволили определить

режим твердотельного термолиза, который был проведен при температуре 500 °C в самогенерируемой атмосфере. В результате термолиза был получен композит, фазовый состав которого был изучен с помощью метода РФА (рис. 2).

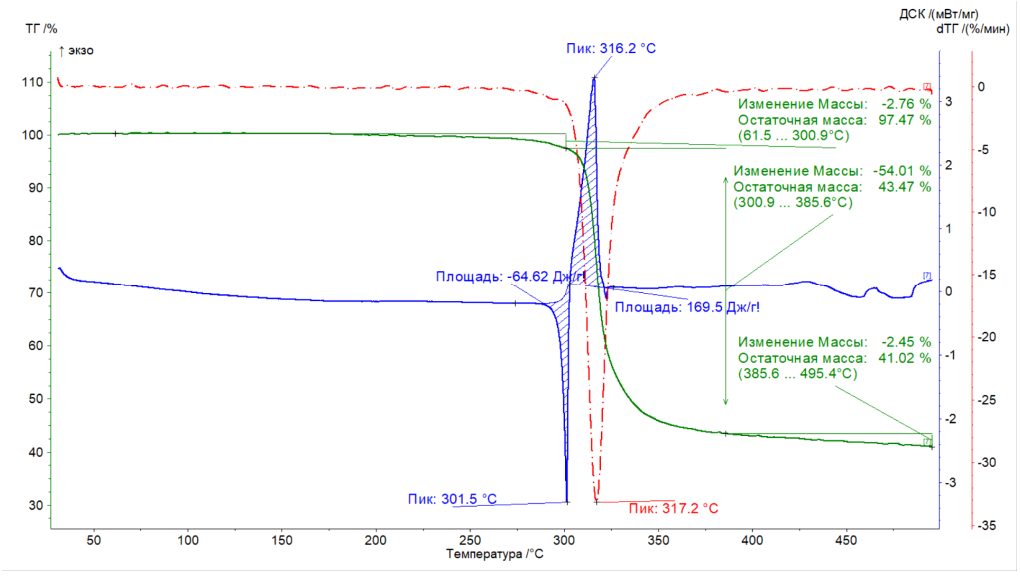


Рис. 1. Термическое поведения образца малеата циркония (50–500 °C), скорость нагрева 5 °C/мин, атмосфера – гелий

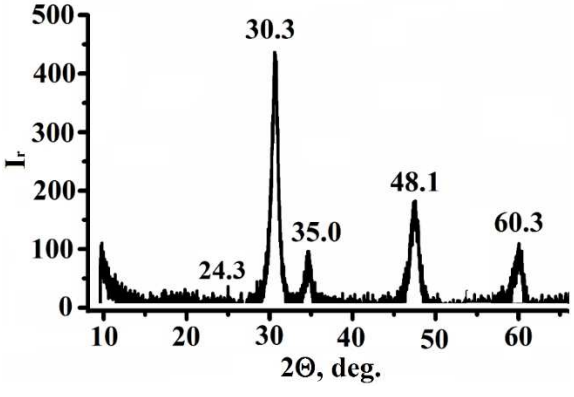


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма продукта термолиза малеата циркония

Соотнесение пиков позволило сделать вывод, что в состав продукта термолиза малеата циркония входит диоксид циркония в двух формах (моноклинной и тетрагональной) и углеродный материал в форме графитоподобного углерода. Морфология продукта была исследована с помощью методов СЭМ и ПЭМ (рис. 3).

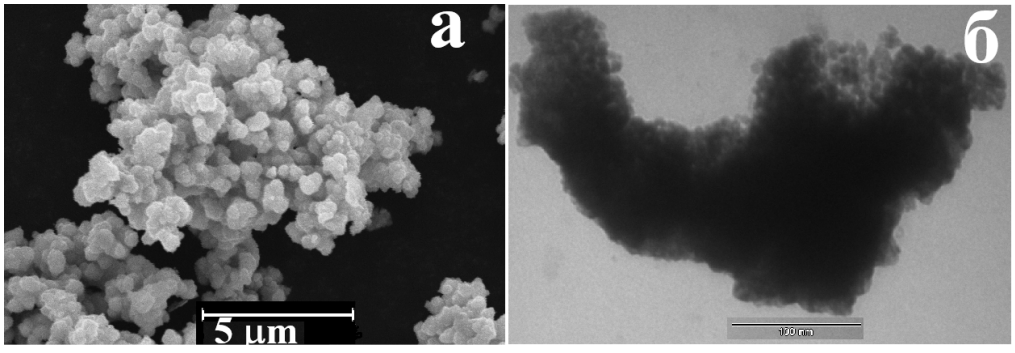


Рис. 3. СЭМ изображение (а) продукта термолиза малеата циркония и его ПЭМ изображение (б)

Из представленного рисунка можно предположить, что продукт имеет фрактальную структуру. Была изучена возможность применения полученного композита в качестве активного слоя газового сенсора резистивного типа для определения нитрозных газов. Исследование показало, что падение сопротивления композита происходит с 458,4 до 27,6 МОм за 15,8±0,4 с (S_r = 1,84%) при концентрации диоксида азота в системе 10 мг/л, а восстановление до значений сопротивления на воздухе происходило за 37,6±0,5 с (S_r = 2,33%), что является хорошим показателем работы химирезистивного датчика диоксида азота в воздухе. Кроме того, изучено мешающее влияние относительной влажности воздуха, показавшее, что устройство может работать в интервале значений относительной влажности 10–92%.

Список источников

1. Структурно-механические свойства композиционного материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, допированного алюмомагнезиальной шпинелью / А.В. Соколов, Г.И. Дейнега, Н.А. Кузьмина [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2021. Т. 64, № 3. С. 78–85. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-78-8

2. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water / O.V. Perlova, Y.S. Dzyazko, A.V. Palchik [et al] // Appl Nanosci. 2020. Vol. 10. P. 4591–4602. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-020- 01313-1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-13-00260П.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ: ЭКСТРАКЦИЯ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Е. М. Колосова[1], Г. Р. Фаррахова[1], Н. Г. Таныкова[1], Ю. Ю. Петрова[1], Р. Я. Байбулатов[1], О. С. Сутормин[1,2]

[1] Научно-образовательный центр, Институт естественных и технических наук, Сургутский государственный университет, г. Сургут, Россия
[2] Институт фундаментальной биологии и биотехнологии, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
E-mail: kolosova_em@surgu.ru

Нефтяные углеводороды (НУ) относятся к числу наиболее распространенных и экологически значимых поллютантов почвенных экосистем. Стандартизованные методы определения содержания НУ в почвах, такие как ИК-спектроскопия и УФ-спектрофотометрия, предусматривают использование неполярных или малополярных органических экстрагентов (гексан, четыреххлористый углерод и др.), обеспечивающих высокую степень извлечения углеводородных фракций. В отличие от этого, методы биотестирования (оценка токсичности с использованием живых тест-организмов) базируются на водных вытяжках из почвы, так как органические растворители токсичны для живых организмов.

Принципиальное различие в химической природе экстрагентов приводит к несопоставимости получаемых результатов: экстракция органическими растворителями извлекает суммарные (в том числе прочносвязанные) углеводороды, тогда как водная вытяжка отражает только растворимые и коллоидно-транспортабельные формы НУ, непосредственно доступные гидробионтам и почвенной микрофлоре в ходе тестирования. Вследствие указанных различий экстракционных сред прямое сопоставление данных химического мониторинга и биотестирования становится затруднительным, а часто и методически некорректным [1].

Диметилсульфоксид (ДМСО), будучи смешивающимся с водой полярным сорастворителем, способствует солюбилизации гидрофобных компонентов нефтяного загрязнения, что позволяет приблизить условия экстракции, применяемые в химическом мониторинге и биотестировании, тем самым повышая корректность сравнения результатов [4]. Кроме того, ДМСО широко применяется в химическом анализе и биологических

исследованиях и, может быть, потенциально применим при проведении биотестирования [5]. Цель работы – разработка и оценка подхода ИК-спектроскопического определения НУ в песчаных почвах с использованием водного раствора диметилсульфоксида в качестве экстрагента.

Исследование проводили на примере песчаной подзолистой почвы (срединный горизонт 30–50 см, 97% содержание фракции мелкого песка, содержание органического углерода почвы 0,40%). Почву загрязняли образцом сырой нефти (25–100 г·кг$^{-1}$). Экстракцию водой и водными растворами ДМСО выполняли трехкратно (60 мин, 22–24 °С). Экстракты объединяли, а затем из растворов ДМСО нефтяные углеводороды реэкстрагировали в гексановую фазу по методике ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 [6].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в режиме пропускания (длина пути 1 см) в средней инфракрасной области с разрешением 2 см$^{-1}$ и количеством сканирований 32. В качестве аналитического сигнала использовали интегральную оптическую плотность полос валентных колебаний С-Н связей около 2855, 2870, 2925 и 2960 см$^{-1}$. Все эксперименты выполняли в трех повторностях.

Показано, что при экстракции водой наблюдается выход зависимости аналитического сигнала на плато при концентрациях ≥ 25 г НУ·кг$^{-1}$ почвы, что снижает информативность метода [3]. Раствор с содержанием 75% (об./об.) ДМСО выбран как эффективный экстрагент, обеспечивающий максимальный аналитический сигнал за счет усиления солюбилизации углеводородов при сохранении частичной совместимости с водной средой.

По причине неполного фазового разделения ДМСО может вносить вклад в фоновый сигнал в области валентных колебаний С–Н и снижать точность ИК-спектроскопического определения НУ, поэтому метод позиционируется как полуколичественный. При этом он применим для экспресс-скрининга НУ в песчаных почвах и повышения сопоставимости химических данных с биотестами на водных вытяжках при интегральной оценке загрязнения и ремедиации. Для повышения точности определения перспективно совершенствование методик экстракции, а также применение методов многомерного анализа данных, включая регрессионные модели и хемометрические подходы.

Список источников

1. Reducing the Gap Between Chemical and Biological Assessment of Petroleum-Contaminated Soils: An FTIR-Based Method Using Aqueous Dimethyl Sulfoxide Extraction / G. R. Farrahova [et al.] // Environments. 2026. Vol. 13. Article 140. DOI: 10.3390/environments13030140

2. The Key Factors for the Fate and Transport of Petroleum Hydrocarbons in Soil With Related in/Ex Situ Measurement Methods: An Overview / L. Wang [et al.] //

Frontiers in Environmental Science. 2021. Vol. 9. Article 756404. DOI: 10.3389/fenvs.2021.756404

3. Comparisons of Four Methods for Measuring Total Petroleum Hydrocarbons and Short-Term Weathering Effect in Soils Contaminated by Crude Oil and Fuel Oils / Y. Sun [et al.] // Water, Air, & Soil Pollution. 2021. Vol. 232. Article 381. DOI: 10.1007/s11270-021-05345-8

4. Evaluation of Dimethyl Sulfoxide (DMSO) as a Co-Solvent for Toxicity Testing of Hydrophobic Organic Compounds / J.J. Modrzyński [et al.] // Ecotoxicology. 2019. Vol. 28. P. 1136–1141. DOI: 10.1007/s10646-019-02111-4

5. Dimethyl Sulfoxide as a Biocompatible Extractant for Enzymatic Bioluminescent Toxicity Assays: Experimental Validation and Molecular Dynamics Insights / O. S. Sutormin [et al.] // Toxics. 2025. Vol. 13. Article 1038. DOI: 10.3390/toxics13121038

6. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах методом ИК-спектрометрии. https://base.garant.ru/70169390/ (дата обращения: 30.04.2026).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 24-14-20030, «Оценка негативного воздействия нефтяного загрязнения на природные микробоценозы методами биотестирования и молекулярной динамики» (постановка задачи, разработка методического подхода, анализ и интерпретация полученных данных) и при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, грант № 2023-227-08, «Геохимическая характеризация пород нетрадиционных коллекторов и бурового шлама комплексом физико-химических методов анализа» (экспериментальные исследования, включая подготовку образцов, проведение экстракции и регистрацию ИК-спектров).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ СОДЕРЖАНИЙ КАРБОФУРАНА В ПИЩЕВОМ СЫРЬЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕСФЕРМЕНТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА

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

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: nalivnusha.app@gmail.com

Обеспечение продовольственной безопасности регионов является очень важным элементом национальной и экономической политики России. В термин «продовольственная безопасность» исследователи закла-

дывают различные критерии, один из которых – качество и безопасность продукции. Выполнение этого критерия достигается выпуском продукции, отвечающей нормативным требованиям без рисков для здоровья при ее использовании.

Продукция аграрного сектора России – это динамично развивающаяся отрасль, где около 54% приходится на растениеводство и 46% на животноводство. При этом невозможно представить эффективное растениеводство без использования пестицидов, так как они ежегодно сохраняют более 40% урожая. Пестициды – это средства защиты растений (органические и неорганические) от различных сорняков, насекомых, грибков и других нежелательных организмов. При их разумном и контролируемом использовании они являются крайне полезным инструментом для повышения урожайности, однако это не отменяет их токсичности. Многие пестициды способны накапливаться в водоемах и почве, делая эти ресурсы непригодными для нужд сельского хозяйства. Также пестициды оказывают отрицательное воздействие на нецелевые виды организмов, в том числе и на человека. При отравлении пестицидами типичные симптомы появляются практически сразу: головная боль, тошнота, покраснение глаз и кожи, проблемы с дыханием, при этом, если воздействие продолжается, то это влечет за собой кому и смерть [1]. Хроническое воздействие проявляется в токсических эффектах при накоплении остатков пестицидов и продуктов их распада в организме, что пагубно влияет на центральную нервную систему (ЦНС), на репродуктивную систему, в разы увеличивая развитие отклонений у новорожденных, а также провоцируя опухоли различных органов [2]. Поэтому их применение должно строго регулироваться, а продукция должна проходить постоянный контроль с целью оценки остаточных содержаний токсикантов.

Карбаматные инсектициды – это обширная группа органических соединений, действие которых основано на ингибировании фермента ацетилхолинэстеразы (АХЭ), что влечет быструю смерть насекомых из-за серьезного воздействия на их ЦНС. Карбаматные препараты стали применяться, для того чтобы заменить зачастую более токсичные фосфорорганические пестициды, так как многие из них способны разлагаться в почве и воде и оказывать меньшее влияние на нецелевые виды организмов, однако некоторые из них все же являются высокотоксичными соединениями. К ним относится, в частности, инсектицид карбофуран. Препараты на его основе используют в России для протравливания семян горчицы, свеклы сахарной и кормовой, рапса, а в других странах (в основном азиатских) для выращивания цитрусовых, бобовых, риса. Он является крайне токсичным соединением [3], поэтому важно осуществлять контроль его остаточных количеств в воде и продуктах питания.

Основным методом определения карбофурана все еще остается хроматография [4], однако она имеет несколько серьезных недостатков, а именно потребность в дорогостоящем оборудовании и квалифицированном персонале, отсутствие возможности анализа «на месте», использование больших объемов токсичных органических растворителей. В этом смысле электрохимические методы, в частности вольтамперометрия, являются более привлекательными, так как позволяют организовать анализ «на месте» с использованием миниатюрных сенсоров с высокой точностью и чувствительностью.

Для определения карбофурана в продовольственном сырье разработан бесферментный сенсор на основе углеволоконного электрода (УВЭ) и композитного модификатора, состоящего из наночастиц графена и фитосинтезированного нанооксида цинка. Электрохимическое определение карбофурана основано на окислении его гидролизированной формы карбофуран-фенола на поверхности модифицированного электрода. Стехиометрия данного процесса предполагает образование карбофуран-фенола в молярном соотношении 1:1 к исходному соединению, что обосновывает использование сигнала карбофуран-фенола для расчета концентрации самого карбофурана. Дифференциально-импульсный сигнал окисления пестицида в зарегистрирован при 0.49 В. Использование оксидных и углеродных наноструктур позволило добиться синергетического эффекта, который проявился в увеличении сигнала окисления карбофурана в 3 раза на модифицированном УВЭ по сравнению с немодифицированным, в том числе благодаря увеличению активной площади поверхности электрода в 1.5 раза. Низкий предел обнаружения и широкий линейный диапазон определяемых концентраций аналита на разработанном сенсоре позволил определить малые концентрации карбофурана в семенах свеклы кормовой и горчицы с высокой точностью.

Список источников

1. Pesticides and human health / M. De Barros Rodrigues [et al.] // Jornal de Pediatria. 2024. Vol. 101. P. S70 – S76. DOI:10.1016/j.jped.2024.11.008

2. Reproductive Health Risks Associated with Occupational and Environmental Exposure to Pesticides / A. Fucic [et al.] // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2021. Vol. 18. DOI:10.3390/ijerph18126576

3. Carbofuran cytotoxicity, DNA damage, oxidative stress, and cell death in human umbilical vein endothelial cells: Evidence of vascular toxicity / Q. Saquib [et al.] // Journal of Applied Toxicology. 2021. Vol. 41. P. 847–860. DOI:10.1002/jat.4150

4. Food Adulteration by Granular Formulation of Carbamates for Animal Poisoning: Chromatographic Determination and Vibrational Microspectroscopy / F.Z. Reginato [et al.] // Journal of AOAC International. 2025. DOI: 10.1093/jaoacint/qsaf092

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Свердловской области в рамках научного проекта № 26-23-20095, Бесферментные электрохимические сенсоры на основе модифицированной фитосинтезированными нанокатализаторами углеродной вуали для высокочувствительного и экспрессного определения пестицидов в сельскохозяйственной продукции.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛЕПИХИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Т. И. Котова, А. Г. Хантургаев

ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», г. Улан-Удэ, Россия
E-mail: tatianakotova74@mail.ru

В Республике Бурятия площади, занятые культурной и дикорастущей облепихой, представляющей стратегическую ценность для региона и составляют около 1500 гектаров. Способ комплексной переработки облепихи и устройство для получения облепихового масла и сока, разработанные во ВСГУТУ [1, 2], предусматривают применение микроволнового воздействия, что позволяет получать наукоемкую продукцию с улучшенными потребительскими характеристиками – обезвоженную облепиху, сок, семена, мякоть, масло из плодов, сухой экстракт из листьев (рис. 1).

Показатели безопасности получаемых продуктов были исследованы в научно-исследовательской лаборатории кафедры «Технологические машины и оборудование. Агроинженерия» Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления (г. Улан-Удэ), испытательной лаборатории ФГБУ "Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Республике Бурятия и Забайкальском крае" (г. Улан-Удэ), ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии» (г. Москва).



а) обезвоженная облепиха



б) семена облепихи



в) мякоть обезвоженной облепихи



г) масло из обезвоженных плодов облепихи



д) сок облепиховый



е) экстракт из листьев облепихи

Рис. 1. Продукты переработки облепихи

На начальном этапе исследований оценивали органолептические характеристики получаемых продуктов. Установлено, что все исследуемые образцы имели приятный натуральный аромат, свойственный используемому сырью. Отмечалась хорошая сохранность цвета в обезвоженных ягодах, соке и мякоти обезвоженной облепихи. полученных сразу после выработки, что связано со специфическим действием микроволн, а также применением низких температур и вакуума в технологическом процессе [3, 6].

Для подтверждения безопасности полученных продуктов проводили комплексное исследование, заключающееся в контроле микробиологических показателей, определении содержания токсичных элементов, микотоксинов, пестицидов.

Результаты исследований комплексной оценки безопасности показали соответствие получаемой продукции требованиям ТР ТС 021 «О безопасности пищевой продукции». Установлено, что микробиологические показатели находились значительно ниже пределов допустимых значений, что свидетельствует об обеззараживающем действии микроволнового воздействия. Концентрация токсичных элементов: свинца, мышьяка, кадмия, ртути была значительно ниже предельно допустимых уровней, что указывает на отсутствии накопления токсикантов и безопасность применяемой технологии. Также в образцах не обнаружены пестициды, что, вероятнее

всего, связано с использованием экологически чистого сырья или их эффективной деконтаминацией в процессе микроволновой обработки. Содержание микотоксина патулина <0,001 мг/кг подтверждает отсутствие активного развития плесневых грибов в процессе хранения и эффективность микроволнового вакуумного воздействия.

Результаты исследований показателей безопасности демонстрируют высокий уровень безопасности продуктов из облепихи, получаемых с применением микроволновой технологии. Отсутствие превышений по всем группам контролируемых показателей позволяет рекомендовать полученные продукты для использования в пищевой промышленности и нутрициологии.

Таким образом, комплексная оценка позволила убедиться в безопасности продукции для потребителя, предотвратить риски отравления и хронического воздействия вредных веществ, а также обеспечить соответствие продукции требованиям законодательства.

Список источников

1. Патент № 2785625 C2 Российская Федерация, МПК A23L 19/00, A23N 15/00, C11B 1/00. Способ комплексной переработки плодов облепихи: № 2021105399: заявл. 03.03.2021: опубл. 09.12.2022 / Т. И. Котова, А. Г. Хантургаев, А. И. Котов, Э. В. Ягелло; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления».

2. Устройство для получения облепихового масла или сока / Протасов Г. И., Хантургаев А. Г., Котова Т. И., Хантургаева В. А. Патент на полезную модель RU 187479 U1, 06.03.2019. Заявка № 2018144207 от 13.12.2018.

3. Исследование процесса получения облепихового сока из замороженного сырья в электромагнитном поле сверхвысоких частот / Т. И. Котова, А. Г. Хантургаев, А. И. Котов, Э. В. Ягелло // Вестник ВСГУТУ. 2021. № 2(81). С. 25–32.

4. Котова Т. И., Хантургаев А. Г., Гомбоева С. И. Влияние способов СВЧ- и ИК-сушки на микробиологические показатели чайных напитков из облепихового сырья // Вестник ВСГУТУ. 2023. № 2(89). С. 5–13.

5. Технология растворимых чайных напитков из листьев облепихи / Т. И. Котова, А. Г. Хантургаев, А. В. Залуцкий // Вестник ВСГУТУ. 2024. № 1 (92). С. 43–52.

6. Получение сухих экстрактов из облепихового сырья: результаты исследования / Т. И. Котова, А. Г. Хантургаев, В. А. Цыцыков, Н. А. Хантургаева // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. 2024. Т. 27, № 2. С. 205–213.

Исследование выполнено на средства гранта «Молодые ученые ВСГУТУ-2026» в целях реализации Программы стратегического технологического лидерства «Приоритет-2030», проект «Комплексная переработка облепихи, произрастающей в Республике Бурятия, с применением микроволновых технологий».

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОЦЕНКА МИГРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА – РАСТЕНИЕ» МЕТОДОМ ИВА

П. Г. Коякова, Л. В. Трубачева

ФГБОУ ВО УдГУ, г. Ижевск, Россия
E-mail: polina.koyakova@yandex.ru

В связи с увеличением антропогенной нагрузки на экосистемы возрастает интерес к объектам, загрязняющим окружающую среду. К наиболее опасным загрязнителям относят тяжелые металлы (ТМ) [1]. Это обусловлено тем, что они способны накапливаться в компонентах экосистем и мигрировать в растения [2], в том числе сельскохозяйственные культуры. Миграция ТМ в такие растения создает риск интоксикации для человека.

Целью данного исследования является оценка миграционной способности ТМ в системе «почва-растение» на примере сельскохозяйственной культуры – овса *(Avena sativa)* – при загрязнении, кратном ПДК, в различных нативных образцах почв.

Использованы два вида почв: с высоким содержанием гумуса – питательный грунт «Борские грунты» (гумус 24,9 %, pH 4,80) и с низким – песчаная городская почва (гумус 3,2 %, pH 6,14), отобранная на территории Удмуртии. Моделирование загрязнения почвенных образцов проводили путем ступенчатого внесения растворов солей цинка, кадмия, свинца и меди в заданных концентрациях: 2, 7, 12 ПДК. Вегетационный период составил 21 день. Определение массовых концентраций подвижных форм (ПФ) ТМ в почвенных образцах до и после выращивания растений проводили методом инверсионной вольтамперометрии. Аналогично определяли содержание ТМ в корнях и зеленой части овса. Также измерены морфологические показатели растений (длина корней и стеблей) и рассчитан эффект торможения (фитотоксический эффект) [3].

Результаты и их обсуждение

После внесения растворов солей ТМ во все субстраты наблюдали закономерное увеличение концентрации ПФ ТМ, тогда как после выращивания растений она уменьшалась, что свидетельствует о миграции ТМ из почвенного профиля в растения. Определено, что в почве с высоким содержанием гумуса разница между концентрацией «до» и «после» меньше, чем в песчаной. Это означает высокую эффективность связывания ТМ гумусом в соединения, недоступные для растений.

Анализ потерь ионов металлов из почвенных образцов после выращивания позволяет установить ряд подвижности ТМ: Cd > Zn > Cu > Pb. Наивысшая подвижность кадмия объясняется низким сродством к органическому веществу, поэтому он плохо удерживается почвой и часто находится в растворенной форме, особенно в кислой среде. Свинец, напротив, вступает в реакцию с гуминовыми веществами, которые удерживают его и делают малодоступным для растений. Аналогичный ряд подвижности ТМ получен для миграции внутри растений: кадмий и цинк накапливаются в зеленой массе растений, тогда как медь задерживается в корнях, большая часть свинца остается в почве, некоторая часть задерживается в корнях овса.

В ходе эксперимента проведена оценка влияния загрязнения ТМ. Для этого измеряли длину побегов овса и рассчитали фитотоксический эффект.

На рисунке 1 представлено изменение длины корней и стеблей овса при разных уровнях загрязнения для двух типов почв.

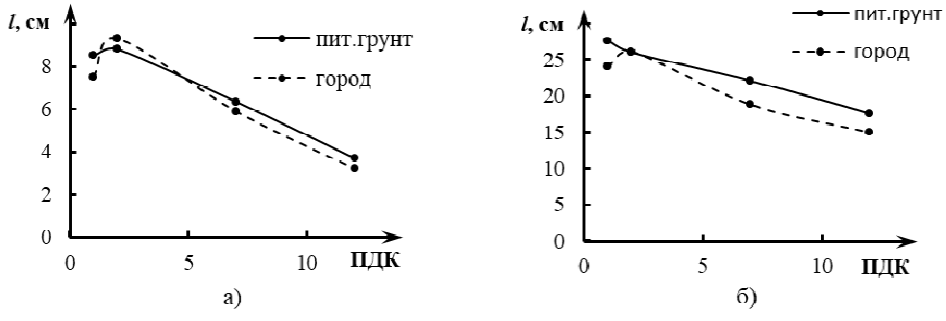


Рис. 1. Влияние увеличения концентрации ТМ на морфометрические показатели овса: а – длина корней; б – длина стеблей

Установлено, что с увеличением уровня загрязнения происходит угнетение роста и развития растений. Однако, при низких концентрациях ТМ наблюдается отрицательное торможение, то есть стимуляция роста растений. Что также видно при расчете эффекта торможения (табл. 1). Это объясняется тем, что цинк и медь в малых количествах являются необходимыми микроэлементами, поэтому при 2 ПДК наблюдается усиление ростовых процессов. При дальнейшем загрязнении, начиная с 7 ПДК, стимулирующий эффект сменяется угнетением развития. При этом в почве с большим количеством органического вещества процент угнетения меньше. Эффект торможения считается доказанным если его значение составляет 20 % и более [3].

Таблица 1

Фитотоксический эффект ТМ на рост растений, Ет, %

Субстрат	2 ПДК		7 ПДК		12 ПДК	
	корень	стебель	корень	стебель	корень	стебель
Питательный грунт	–3,53	5,79	25,29	19,93	56,47	36,23
Городская почва	–24	–8,75	21,33	21,66	57,33	37,5

Выводы

Установлено, что высокое содержание гумуса в почве снижает миграцию ТМ в системе «почва – растение».

Определен ряд подвижности ТМ: Cd > Zn > Cu > Pb, который сохраняется как для миграции из почвы, так и для накопления в надземной части овса. Кадмий и цинк наиболее активно поступают в зеленую массу тест-культуры.

Выявлен стимулирующий эффект при низких концентрациях ТМ. При увеличении концентрации, начиная с 7 ПДК и выше, наблюдается достоверный фитотоксический эффект. Фитотоксический эффект выражен сильнее в песчаной почве с низким содержанием гумуса, что подтверждает буферную роль органического вещества по отношению к загрязнителям.

Список источников

1. Сычева Д. Г., Кошелева Н. Е. Источники, уровни накопления и экологическая опасность тяжелых металлов и металлоидов в почвах и фракции PM10 г. Северобайкальска // Известия Томского политехнического университета. 2024. Т. 335, № 3. С. 137–153.

2. Самойленко Г. Ю., Бондаревич Е. А., Коцюржинская Н. Н. Изучение содержания тяжелых металлов в почвах и дикорастущих растениях инверсионно-вольтамперометрическим методом // Ученые записки Забайкальского государственного университета. 2017. Т. 12, № 1. С. 31–39.

3. Огородникова С. Ю. Эффекты лигногумата на фитотоксичность фосфорсодержащих соединений (модельные опыты) // Вестник Нижневартовского государственного университета. 2020. № 1. С. 60–68.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

МИКРОТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НА СПИН-КОЛОНКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ХИНОЛОНОВ ИЗ СЫВОРОТКИ КРОВИ

Я. А. Кулинич[1], А. Ю. Попов[2], В. В. Толмачева[1], А. О. Мелехин[3], В. В. Апяри[1], С. Г. Дмитриенко[1]

[1] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
[2] Efferon GmbH, Tuttlingen, Германия
[3] Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир, Россия
E-mail: kulinich.yana@gmail.com

Пробоподготовка является важным этапом анализа биологических жидкостей, поскольку эффективность выделения аналитов во многом определяет чувствительность и воспроизводимость последующего определения. Традиционные методы пробоподготовки, такие как жидкость-жидкостная и твердофазная экстракция, часто многостадийны, требуют значительных временных затрат и использования больших объемов органических растворителей. В связи с этим значительный интерес представляют миниатюризированные методы экстракции, позволяющие упростить процедуру анализа и сократить расход реагентов. Одним из таких подходов является микротвердофазная экстракция (μТФЭ) на спин-колонках, отличающаяся простотой выполнения, низким расходом растворителей и возможностью работы с малыми объемами биологических проб. Несмотря на перспективность подхода, число исследований в этой области остается невелико, что, вероятно, связано с трудоемкостью синтеза сорбентов, используемых для заполнения спин-колонок.

В настоящей работе в качестве нового сорбционного материала для спин-колонок предложен композитный сорбент на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола. Материал сочетает механическую прочность целлюлозной основы и высокую сорбционную способность сверхсшитого полистирола. Возможности композита продемонстрированы на примере хинолонов, широко используемых антибактериальных препаратов, определение которых в сыворотке крови необходимо для терапевтического лекарственного мониторинга, контроля эффективности лечения и снижения риска развития бактериальной резистентности.

Выбраны условия синтеза композитного материала на основе целлюлозы и сверхсшитого полистирола. Выявлены основные факторы,

влияющие на степени выделения хинолонов в методе μТФЭ на спин-колонках. В выбранных условиях степени выделения составили 93–102%. Показано, что применение композита позволяет проводить пробоподготовку сыворотки крови перед хроматомасс-спектрометрическим определением 23 хинолонов без стадии осаждения белков. Градуировочные графики линейны в диапазоне 2–400 мкг/л (R^2 > 0,99), пределы обнаружения и определения составили 0,3–0,7 и 1–2 мкг/л соответственно, а матричный эффект не превышал ±16 %. Относительное стандартное отклонение составило не более 0,18, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда рамках научного проекта №25-23-20069 «Разработка ресурсоэффективных методов пробоподготовки с применением магнитных сорбентов при определении лекарственных веществ в объектах окружающей среды и пищевых продуктах», https://rscf.ru/project/25-23-20069/.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ГИДРОБИОНТАХ – ИНДИКАТОРАХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ НА УЛЬТРАСЛЕДОВОМ УРОВНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

О. В. Кустова, А. Г. Горшков

Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия
E-mail: kustova_ov@lin.irk.ru

Среди стойких органических загрязнителей (СОЗ) полихлорированные бифенилы (ПХБ) выделяются своими исключительными физическими и химическими свойствами, благодаря которым получили широкое применение в промышленности (1930–1990 гг.). После выявления высокой токсичности у ряда соединений этого класса, производство и использование ПХБ было запрещено в 2001 г. Стокгольмской конвенцией. Позднее было отмечено снижение уровня содержания поллютантов в объектах окружающей среды при сохранении мирового фона вследствие высокой стабильности ПХБ. К основным источникам ПХБ в настоящий момент отнесены продолжающаяся эксплуатация и утилизация оборудования, содержащего ПХБ в качестве конструктивных материалов. В поверхностных водах основным источником ПХБ является глобальный атмосферный перенос, поддерживающий присутствие загрязнителей на следовом уровне

концентраций, что может представлять потенциальную угрозу для живой природы вследствие биоаккумуляции и биомагнификации.

Поступление ПХБ в водную экосистему озера Байкал, содержащего до 20 % мировых запасов поверхностных пресных вод (23,6 тыс. км^3), связано как с глобальным, так и с региональным (локальным) атмосферным переносом [1-3]. Прямое определение ПХБ в поверхностных водах озера возможно с пределом определения равным 0,02 нг/л [4]. Надежными индикаторами ПХБ на более низком уровне концентрации могут быть гидробионты, накапливающие в своих тканях липофильные органические поллютанты и отражающие уровень загрязнения своей экологической зоны.

Предложена методика определения индикаторных конгенеров ПХБ (ИК, № 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180) и диоксиноподобных конгенеров ПХБ (ДК, № 105, 114, 118, 123, 126 и 156) в байкальских гидробионтах, включающая использование минимальных количеств образца (до 0.5 г сырой массы), ультразвуковую экстракцию аналитов смесью растворителей *н*-гексан–ацетон с последующей очисткой экстрактов концентрированной серной кислотой. Высокая надежность идентификации пиков аналитов на хроматограммах и точность результатов определения ПХБ достигается применением метода газовой хроматографии–тандемной масс-спектрометрии. Для образцов байкальского омуля *Coregonus migratorius* (Georgi, 1775) аттестована методика [5] с диапазоном определяемых концентраций от 0.10 до 15 нг/г массы образца и точностью определения ±δ в диапазоне от 24 до 28 % (для ПХБ №180 до 45 %). Методика апробирована при определении ИК, ДК и суммарных концентраций ПХБ в девяти видах байкальских рыб семейств Cottidae, Comephoridae и Coregonidae: *Abyssocottus (Limnocottus) pallidus* (Taliev, 1955), *Abyssocottus (Limnocottus) godlewskii* (Dybowski, 1874), *Abyssocottus (Asprocottus) platycephalus* (Taliev, 1955), *Leocottus kesslerii* (Dybowski, 1874), *Cottocomephorus comephoroides* (Berg, 1900), *Comephorus baicalensis* (Pallas, 1776), *Comephorus dybowskii* (Korotneff, 1904), *Coregonus baicalensis* (Dybowski, 1874) и *C. migratorius*, различающихся по приуроченности к биотопам и пищевой специализации, и в брюхоногих моллюсках двух видов: эндемичных *Benedictia baicalensis* (Gerstfeldt, 1859) и распространенных повсеместно *Radix auricularia* (Linnaeus, 1758), отобранных в различных районах прибрежной зоны озера [6, 7].

Накопление ПХБ в мягких тканях моллюсков, собранных в прибрежной зоне озера Байкал, оценено диапазоном ∑ИК от 0,26 до 3,2 нг/г сырой массы. Широкий диапазон связан с местом отбора и возрастом гидробионтов. В особях, собранных в «условно чистых» отдаленных районах Байкала (м. Кабаний, м. Мужинай, с. Байкальское), наибольшим вкладом в ∑ИК характеризуются три-, тетра-, пентахлорбифенилы; в тканях моллюсков, собранных у побережья вблизи населенных пунктов (пос. Листвянка, г. Слюдянка, г. Байкальск), основной вклад вносят пента- и гексахлорированные конгенеры, поступающие, очевидно, из источников локального загрязнения (рис. 1а).

Суммарная массовая доля ИК, обнаруженных в мышечных тканях рыб, оценена диапазонами от 4,9 до 6,3 нг/г сырой массы (*C. Migratorius*) и 36–360 нг/г сырой массы (*C. baicalensis и C. dybowskii*). Уровни накопления ИК в байкальских голомянках связаны с высоким содержанием жира (до 35–40 %), в байкальском омуле содержание жира не более 2–4%. Проведен подробный систематический анализ содержания ПХБ в байкальских рыбах: выявлены особенности накопления ПХБ в димерсальных (*A. pallidus*, *A. godlewskii*, *A. platycephalus*, *L. kesslerii*) и пелагических (*C. comephoroides*, *C. migratorius*, *C. baicalensis*) видах рыб (рис. 1б). Определение ПХБ в данных видах рыб дает возможность получать информацию о концентрации поллютантов в глубоководной зоне, механизмах их поступления, концентрирования с последующей оценкой потенциальных экологических рисков, уровне загрязнения водной толщи, так как анализ поллютантов представляет интегральную характеристику как всего водного объекта, так и его отдельных районов в зависимости от расстояния миграций рыб, а также может быть использован для оценки пищевой безопасности промысловых видов.

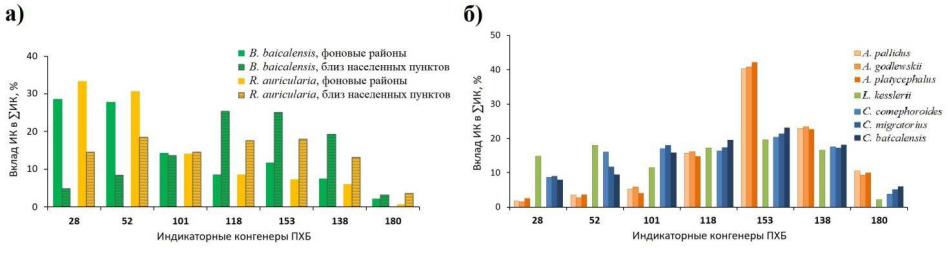


Рис. 1. Качественный состав и соотношение индикаторных конгенеров ПХБ в тканях байкальских гидробионтов: а) брюхоногих моллюсках; б) рыбах

Список источников

1. Organochlorine dynamics in the pelagic food web of Lake Baikal / J. R. Kucklik, H. R. Harvey, P. H. Ostrom [et al.] // Environmental Toxicology and Chemistry. 1996. Vol. 15(8). P. 1388–1400

2. Полихлорированные бифенилы в водной экосистеме оз. Байкал / А. Г. Горшков, О. В. Кустова, Е. В. Дзюба [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. С. 269–278. DOI: 10.15372/KhUR20170305

3. Содержание стойких органических загрязнителей в компонентах уникальной экологической системы озера Байкал / Д. П. Самсонов, А. И. Кочетков, Е. М. Пасынкова, М. А. Запевалов // Метеорология и гидрология. 2017. Т. 5. С. 105–115

4. Кустова О. В., Степанов А. С., Горшков А. Г. Определение индикаторных конгенеров полихлорированных бифенилов в воде на ультраследовом уровне концентраций методом газовой хроматографии-тандемной масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76(11). С. 1028–1037. DOI: 10.31857/S0044450221110074

5. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений, № 222.0156/RA.RU.311866/2020, ФР.1.31.2021.40284 / Кустова О. В., Степанов А. С., Дзюба Е. В., Горшков А. Г.

6. Особенности накопления полихлорированных бифенилов в байкальских рыбах (первые результаты) / О. В. Кустова, Б. Э. Богданов, П. Н. Аношко, А. Г. Горшков // Limnology and Freshwater Biology. 2025. № 6. С. 1402–1415. DOI: 10.31951/2658-3518-2025-A-6-1402

7. Кустова О. В., Горшков А. Г. Определение полихлорированных бифенилов в гидробионтах – индикаторах загрязнения водных экосистем на ультраследовом уровне концентраций // Журнал аналитической химии. 2026. № 4. С. 536–550. DOI: 10.7868/S3034512X26040066

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0279-2022-0004 (№ гос. регистрации 122012600083-9) на оборудовании ЦКП ЛИН СО РАН «Ультрамикроанализ» и ЦКП «Центр комплексных судовых исследований Байкала».

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕОЦЕНКА ОСТАТОЧНЫХ СОДЕРЖАНИЙ АНТИБИОТИКОВ, НПВС И ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

О. И. Лаврухина[1,2], Д. Ю. Некрасов[1], А. А. Шелепчиков[1], А. В. Третьяков[1], Е. А. Керженцева[2]

[1] Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва, Россия
[2] Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Россия
E-mail: hamsster@mail.ru

Лекарственные препараты широкого используются и в медицине, и ветеринарии. Одним из источников загрязнения ветеринарными лекарственными средствами и продуктами их трансформации окружающей среды может являться навоз и органические удобрения на его основе [1, 2]. Для контроля остаточных содержаний антибиотиков, НПВС и продуктов их трансформации в органических удобрениях необходима разработка чувствительных, точных и надёжных методик их идентификации и определения.

В рамках данной работы разработан подход многокомпонентного анализа органических удобрений с использованием ВЭЖХ–МС/МС для оценки содержания фторхинолонов: энрофлоксацина, ципрофлоксацина, офлоксацина; тетрациклинов: окситетрациклина, доксициклина, тетрациклина; сульфаниламидов и диаминопиримидинов: сульфаметазина, сульфаметоксазола, сульфадиазина, триметоприма; макролидов: тилозина, тилмикозина, спирамицина, эритромицина и кларитромицина; кокцидиостатиков: ласалоцида и мадурамицина; линкозамида линкомицина; и НПВС – диклофенака, мелоксикама, флуниксина и кетопрофена, а кроме того идентификации методом ВЭЖХ–МС-ВР продуктов их биотической и абиотической трансформации.

Разработан единый подход пробоподготовки для последующего анализа образцов методами ВЭЖХ–МС/МС и ВЭЖХ–МС-ВР с использованием на этапе извлечения смеси ацетонитрила и буфера Макилвейна (4:1) и последующей жидкостно-жидкостной очистки экстракта раствором 0,5 %-й муравьиной кислоты в смеси воды и метанола (1:1).

В работе использовались тандемный квадрупольный масс-спектрометр QTRAP 6500 (AB SCIEX, Канада, США) и масс-спектрометр с детектором типа «Orbitrap» Q Exactive HF (Thermo Scientific, Германия) с хроматографическими системами Agilent Infinity 1290 (Agilent, Technologies, Германия) и UltiMate 3000 (Thermo Scientific, Германия), соответственно. Хроматографическое разделение в обоих случаях производили на колонке ReproSil Gold 200 (150 × 2,0 мм, 5,0 мкм) (Dr. Maisch, Германия) в единых условиях градиентного элюирования: с 1 мин по 10 мин изменение содержания фазы Б от 0 до 100 %. Скорость потока подвижной фазы 0,2 мл/мин, температура колонки 40 °С, объем вводимой пробы 10 мкл.

Масс-спектрометрическое детектирование аналитов при использовании тандемной МС проводили в режиме MRM, ионизация электрораспылением, напряжение на капилляре 5500 В/-4500 В. Нижние границы определяемых содержаний аналитов в удобрениях не превышают 5 мкг/кг (для диклофенака и спирамицина – 10 мкг/кг), RSD ≤ 25 %. При МС-ВР-детектировании регистрировали полный ионный ток в диапазоне 165–950 *m*/*z* при номинальной разрешающей способности 60000. Для обеспечения надёжности идентификации аналитов рассчитан критерий k = Area/10 000 [3], для веществ с идентичными массами молекулярных ионов (*m*/*z* тетрациклина и доксициклина – 445,16054) в качестве дополнительного критерия использовали время удерживания (t_R) (7,3 и 9 мин соответственно).

Проанализированные образцы удобрений на основе навоза КРС и куриного помёта оказались контаминированы лекарственными средствами (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа образцов удобрений основе навоза КРС и куриного помёта

Содержание аналита, мкг/кг, ВЭЖХ–МС/МС	Идентифицированные аналиты, ВЭЖХ–МС-ВР
Удобрение 8 («Биогумус» на основе навоза КРС)	
Энрофлоксацин – 10,7	Энрофлоксацин
Ципрофлоксацин – 8,85	–
Офлоксацин – 10,2	Офлоксацин *N*-десметилофлоксацин
–	Ангидротетрациклин
–	Флуниксин
–	Кетопрофен
Удобрение 11 (куриный помет)	
Энрофлоксацин – 65800,0	Энрофлоксацин
Ципрофлоксацин – 22100,0	Ципрофлоксацин Дезэтиленципрофлоксацин Оксоципрофлоксацин
Сульфадиазин – 59,4	Сульфадиазин Гидроксисульфадиазин
Триметоприм – 6490,0	Триметоприм
Тилмикозин – 10,8	–
Линкомицин – 211,0	Линкомицин
–	Тетрациклин
–	Окситетрациклин
–	*N*-десметилофлоксацин Офлоксацин M_2 ($C_{18}H_{20}FN_3O_5$)
–	Неоспирамицин
–	2-[(3-гидрокси (фенил)метил)фенил]-пропаноат

В образце удобрения 8 кроме энрофлоксацина и офлоксацина методом ВЭЖХ–МС-ВР идентифицированы N-десметилофлоксацин, ангидротетрациклин, флуниксин и кетопрофен. В образце удобрения 11 кроме исходных форм лекарственных средств обнаруженных методом ВЭЖХ–МС/МС идентифицированы продукты их трансформации, а также тетрациклин, окситетрациклин и продукты трансформации офлоксацина (N-десметилофлоксацин и офлоксацин М2), спирамицина (неоспирамицин) и кетопрофена (2-[(3-гидрокси (фенил)метил)фенил]-пропаноат), не обнаруженных в целевом анализе.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

В. И. Лоншакова-Мукина[1,2,3], А. В. Громова[1,3], Е. Н. Есимбекова[2,1], В. А. Кратасюк[1,2]

[1] Сибирский федеральный университет ИФБиБТ, г. Красноярск, Россия
[2] Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск, Россия
[3] Сургутский государственный университет, г. Сургут, Россия
E-mail: vlonshakova@sfu-kras.ru

В России, как и в зарубежных странах, утечки, происходящие вокруг нефтеперерабатывающих заводов и хранилищ, вносят значительный вклад в загрязнение почвенных экосистем. Это обусловливает необходимость создания эффективных методов экологического мониторинга для определения уровней нефтяного загрязнения как в момент утечки, так и с учетом временной динамики естественной деструкции нефти и нефтепродуктов [1]. Целью настоящей работы является оценка возможности использования ферментативных методов анализа для определения степени нефтяного загрязнения почвы.

В работе исследовали три ферментативные системы: моноферментную реакцию, катализируемую НАД(Ф)Н:ФМН-оксидоредуктазой (R), и две сопряженные ферментные системы: биферментная (НАД(Ф)Н:ФМН-оксидоредуктаза+люцифераза (R+L) и триферментная (алкогольдегидрогеназа+НАД(Ф)Н:ФМН-оксидоредуктазой+люциферазой (A+R+L).

На первом этапе работы был подобран оптимальный растворитель, позволяющий с одной стороны эффективно экстрагировать нефть и нефтепродукты из почвенных образцов, а с другой стороны не оказывать существенного ингибирующего эффекта на ферменты в рабочем диапазоне концентраций. Установлено, что если концентрация ДМСО в реакционной смеси не превышает 25 %, то активность ферментативных систем сохраняется на уровне, при котором возможно проводить ингибиторный анализ и составляет не менее 70 % активности ферментов в буферном растворе (рис. 1).

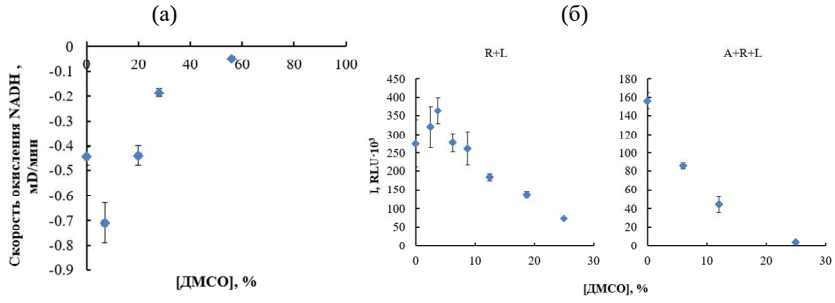


Рис. 1. Зависимость активности моноферментной системы (а) и максимальной интенсивности свечения би- и триферментной систем (б) от концентрации ДМСО

Далее проведена оценка степени влияния почвенных вытяжек, полученных из почв, загрязненных различными количествами нефти и дизельного топлива, на ферментативные системы. Получены графики зависимости остаточной активности ферментных систем в присутствии различных вытяжек из почв (рис. 2). Остаточная активность бифемнентной системы R+L уменьшалась при увеличении количества внесенного дизельного топлива в почву (рис. 2б). Например, в присутствии вытяжки из почв, содержащей 5г/кг дизельного топлива, максимальная интенсивность свечения системы L+R уменьшалась в 1,7 раза. Следовательно данная система может быть использована для анализа деградации нефтепродуктов в почвенной среде наряду с организменными методами анализа.

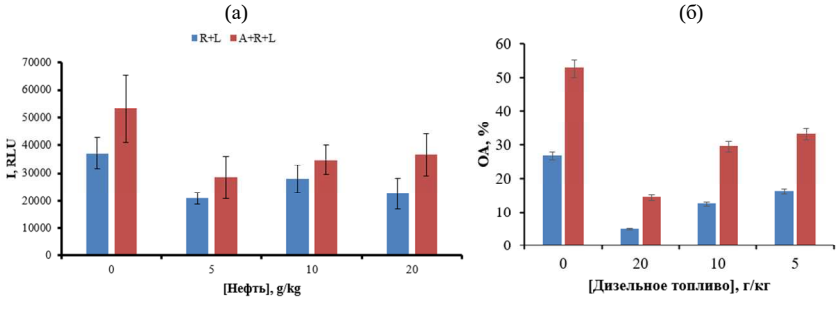


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности свечения ферментных систем в зависимости от концентрации нефти (а) и зависимость остаточной интенсивности свечения ферментных систем от концентрации дизельного топлива (б) в почве

Похожие результаты получены для триферментной системы A+L+R. Показано, что в присутствии не загрязненной вытяжки остаточная активность составляет 50 %, в то время как внесение, загрязненных дизельным топливом, образцов 2, 3 и 4 приводит к снижению данного параметра на 85, 70 и 65 % соответственно. Вытяжки, полученные из почв, загрязнен-

ных нефтью, также приводили к снижению максимальной интенсивности свечения ферментных систем (рис. 2а).

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована потенциальная возможность использования биолюминесцентных систем в ингибиторном анализе нефтяного загрязнения почв, а также для анализа деградации нефтепродуктов в почвенной среде наряду с организменными методами анализа.

Список источников

1. Ogbo E. M., Okhuoya J. A. Biodegradation of aliphatic, aromatic, resinic and asphaltic fractions of crude oil contaminated soils by Pleurotus tuber-regium Fr. Singer-a white rot fungus // African Journal of Biotechnology. 2008. Т. 7, №. 23. P. 4291.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 24-14-20030, https://rscf.ru/project/24-14-20030/.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОКСИД ГРАФЕНА: АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И ХЕМИЛЮМИНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

И. В. Михеев, Ю. А. Пойменова, Д.-М. В. Ратова, Г. Р. Чермашенцев, Д. М. Филатов, Е. Ю. Жукова, С. П. Попов, В. А. Мануйленко, С. В. Смирнова, М. В. Коробов, М. А. Проскурнин

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: mikheev.ivan@gmail.com

Оксид графена (ОГ) – производное графена, устойчивое в водных дисперсиях за счет кислородосодержащих групп и обладающее потенциальной нанозимной (ферментоподобной) активностью, – всё шире применяется в биомедицине и биотехнологии [1, 2]. Функциональные характеристики материала критически зависят от его состава: структурная неоднородность, определяемая способом синтеза и фракционированием, а также металлические включения – прежде всего марганец, вносимый окислителем $KMnO_4$ в методе Хаммерса, и титан, поступающий при ультразвуковой обработке для дополнительного расслоения (эксфолиации) структуры, – заметно влияют на окислительно-восстановительную активность ОГ [2, 5]. Серьёзное обсуждение биомедицинских применений ОГ преждевременно до создания стандартизованных протоколов качественного и количественного анализа как самого материала, так

и сопутствующих примесей. Эта задача отражена в новом международном стандарте ISO/TS 23359:2025 (РФЭС, ТГА, ИСП-МС, ИК-Фурье) [7]. Это определяет запрос на метрологически обоснованный контроль элементного состава, поверхностных функциональных групп и реакционной способности ОГ, обеспечивающий сопоставимость образцов различного происхождения и межлабораторные сравнения.

Впервые проведена систематическая оптимизация условий ИСП-АЭС применительно к ОГ: предложен быстрый алгоритм поиска устойчивых («робастных») параметров индуктивно связанной Ar плазмы по коэффициенту Мерме (Мермета) – отношению интенсивностей ионной и атомной линий магния (Mg II 280.270 нм/Mg I 285.213 нм) [1]. При этом для примесных металлов ISO/TS 23359:2025 допускает ИСП-МС лишь для обнаружения, но не определения (высокая межлабораторная вариативность); предложенная методика ИСП-АЭС даёт их количественную оценку [1, 7]. Разработан многопараметрический хемилюминесцентный подход к оценке взаимодействия ОГ с активными формами кислорода, в котором насыщение буфера кислородом и очистка от H_2O_2 с помощью Pt выделены как управляемые факторы, а количественная оценка ведётся по фенотип-ориентированной стратегии с ограниченным применением эквивалентов тролокса [2]. Выполнен сравнительный анализ (бенчмаркинг) трёх хемилюминесцентных супероксид-генерирующих систем с введением количественного критерия полуподавления сигнала [5]. Впервые проведено комплексное исследование ИК-НПВО-спектров разделённого по размерам ОГ с интерпретируемой (объяснимой) классификацией методами машинного обучения [3, 4]. Предложен ИК-зондовый метод разделения льюисовских и брёнстедовских кислотных центров на поверхности ОГ, подкреплённый квантово-химическим моделированием [6]. Цель работы – разработать и метрологически валидировать взаимодополняющий комплекс аналитических методов контроля качества ОГ – от элементного состава и поверхностных кислотных центров до количественной характеристики редокс-активности, – пригодный для стандартизации образцов различного происхождения и межлабораторных сравнений. В докладе будут обобщены результаты по этим двум взаимодополняющим направлениям.

Аналитический контроль состава и структуры. Методом ИСП-АЭС валидированы методики определения Mn, Ti и Fe (степень извлечения 85–115 %, пределы обнаружения 0,1–0,3 мг/кг при навеске около 50 мг, внутри- и межсуточные относительные стандартные отклонения не выше 7 %); коэффициент Мерме характеризуется относительным стандартным отклонением около 0,6 %, что указывает на минимальные матричные влияния; показано монотонное уменьшение содержания Mn при переходе к анализу фракций с меньшим латеральным размером в диапазоне 70–0,2 мкм [1]. Методами ИК-НПВО и машинного обучения реализованы

автоматическая кластеризация и полуавтоматический анализ функциональных групп для исходных, очищенных диализом и восстановленных образцов [3]; на наборе из 75 образцов построены интерпретируемые классификационные модели, связывающие спектральные признаки в областях «отпечатков пальцев» (1900–800 $см^{-1}$) и высоких частот (3800–2500 $см^{-1}$) с размером частиц [4]. Сорбция пиридина позволила установить льюисовские и брёнстедовские центры, которые различаются по характеристическим полосам (1540, 1485 и 1440 $см^{-1}$), причём брёнстедовским центрам отвечают новые полосы, а льюисовским – сдвиг и уширение существующих [6].

Хемилюминометрический анализ редокс-активности. Для пероксильных радикалов (система AAPH/люминол) показано, что насыщение буфера кислородом увеличивает аналитический сигнал и стабилизирует кинетический отклик, а очистка с помощью платины устраняет ложноположительные артефакты, связанные с H_2O_2, выявляя собственную активность ОГ; латеральный размер частиц (3 и 5 мкм) существенно определяет кинетику связывания радикалов [2]. При изучении супероксид-анион-радикала сопоставлены три системы (зонды люминол и люцигенин; в условиях химической генерации в системе Co(II)/H_2O_2 и ферментативной генерации ксантин/ксантиноксидаза): для 30 водных дисперсий ОГ интенсивность хемилюминесценции снижалась на 50–70 % для неочищенных и на 80–90 % для очищенных диализом образцов; предложен рабочий порог детектируемого отклика 1–2 мг/л, а антиоксидантная активность ОГ оказалась до 10^6 раз ниже, чем у супероксиддисмутазы [5]. Отдельно обсуждается роль диализной очистки как общего шага пробоподготовки, влияющего на достоверность всех перечисленных методов.

Список источников

1. Detailed impurity profiling of graphene oxide fractions by robust inductively coupled plasma optical emission spectrometry monitoring / I. A. Poimenova, E. Yu. Zhukova, S. T. Ovseenko [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2026. Vol. 1392. Art. 345140.

2. Tunable peroxyl radical scavenging by graphene oxide dispersions: a multiparametric chemiluminescence metric framework for comparison / A. A. Denisova, I. A. Poimenova, G. R. Chermashentsev [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2026. Vol. 1413. Art. 345663.

3. Filatov D. M., Mikheev I. V., Proskurnin M. A. Machine learning-guided ATR-FTIR for in-depth analysis of graphene oxide dispersions // Diamond & Related Materials. 2025. Vol. 155. Art. 112352.

4. Filatov D. M., Mikheev I. V., Proskurnin M. A. Decoding the infrared spectrum of size-fractionated graphene oxide with machine learning // Diamond & Related Materials. 2026. Vol. 162. Art. 113196.

5. Benchmarking analytical parameters of chemiluminescent superoxide systems for robust quantification of graphene oxide redox activity / G. R. Chermashentsev,

I. A. Poimenova, S. T. Ovseenko [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2026. Vol. 362. Art. 128165.

6. Topochemical Speciation of Acidic Sites in Graphene Oxide via Tailored FTIR Probes / D.-M. V. Ratova, A. V. Kaplin, M. D. Khitrov [et al.] // Analytical Chemistry. 2025. Vol. 97. P. 25004–25019.

7. ISO/TS 23359:2025. Nanotechnologies – Chemical characterization of graphene-related two-dimensional materials from powders and liquid dispersions. Geneva: ISO, 2025.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10012).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ СРЕД

Н. А. Мухортина

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия
E-mail: volkovana@ipgg.sbras.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются одними из ключевых маркеров антропогенной нагрузки на окружающую среду. Многие из них относятся к опасным и стойким загрязнителям, обладающим канцерогенными и мутагенными свойствами, что делает контроль их содержания и разработку методов ранней диагностики загрязнений крайне актуальными задачами. Определение ПАУ осложнено их низкой концентрацией в природных объектах и требует обязательной пробоподготовки [1]. Поэтому целью исследования являлся подбор оптимальных методов извлечения ПАУ из водной среды, обеспечивающих проведение первичной оценки загрязнения с сохранением необходимой информативности результатов.

В работе для извлечения ПАУ был выбран метод жидкостной экстракции, как экономически оправданный и информативный для первичной оценки. Ключевым этапом стал подбор оптимального экстрагента. Эффективность извлечения оценивали на модельных водных образцах с концентрацией внутреннего стандарта ПАУ 0,001 и 0,01 мкг/л, используя в качестве экстрагентов: гексан, дихлорметан, ацетон и их смеси. Анализ экстрактов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu LC-20 с диодно-матричным и флуоресцентным детекторами

(колонка SupelcoSil LC-PAH, C_{18}, 5 мкм) [2]. Количественное определение осуществляли при длине волны 254 нм, спектры снимали в диапазоне 190–800 нм. Степень извлечения ПАУ рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{A}{F} \times 100\%, \quad (1)$$

где R – степень извлечения вещества, %; A – количество вещества, извлеченного органическим растворителем, мкг/л; N – известное введенное количество, мкг/л. Экстракты проанализированы в двукратной повторности, погрешность при расчете степени извлечения составляет в среднем 3–5 %.

На основании полученных данных, наиболее эффективным экстрагентом для извлечения ПАУ является *н*-гексан, обеспечивающий стабильно высокие показатели для всех анализируемых соединений (ср. значение 89 %). Смесь гексан и дихлорметана (86 %) может быть использована как альтернативный вариант, например, для выделения некоторых индивидуальных соединений (флуорен и бенз(а)пирен).

Для исследования влияния матрицы на результаты определения ПАУ, использовали образцы вод, охватывающие широкий диапазон минерализации: от ультрапресной речной воды реки Пур (ЯНАО, 0,02 г/л) до высокоминерализованной подземной воды Аганского месторождения (20,20 г/л), включая озёрную воду с севера Ханты-Мансийского автономного округа (0,30 г/л). Аналогичным образом, как и в предыдущих экспериментах, в образцы добавляли стандартную смесь ПАУ с концентрацией 0,1 мкг/л, затем экстрагировали *н*-гексаном, полученные экстракты анализировали методом ВЭЖХ и рассчитывали степень извлечения (табл. 1).

Таблица 1

Степень извлечения ПАУ в водных образцах с различной минерализацией

Тип вод	Речная вода		Озерная вода		Подземная вода	
Минерализация, г/л	0,02		0,30		20,20	
ПАУ						
нафталин	0,1900	91	0,0132	92	0,1624	93
Минерализация, г/л	0,02		0,30		20,20	
Экстрагент	$C_{исх}$, мкг/л	R, % с добавкой 0,1 мкг/л	$C_{исх}$, мкг/л	R, % с добавкой 0,1 мкг/л	$C_{исх}$, мкг/л	R, % с добавкой 0,1 мкг/л

Окончание табл. 1

Экстрагент	$C_{исх}$, мкг/л	R, % с добавкой 0,1 мкг/л	$C_{исх}$, мкг/л	R, % с добавкой 0,1 мкг/л	$C_{исх}$, мкг/л	R, % с добавкой 0,1 мкг/л
2-метилнафталин	0,1700	90	0,0153	90	0,0357	92
флуорен	0,0600	90	0,1120	91	0,7591	91
фенантрен	0,0700	92	0,0360	93	0,9860	89
антрацен	0,0100	93	0,0050	92	0,0285	90
флуорантен	0,0600	95	0,0940	94	0,5825	91
пирен	0,0700	91	0,0190	91	0,0632	94
бенз(а)антрацен	0,0600	93	0,0202	90	0,0282	92
хризен	0,0900	90	0,0193	89	0,0607	89
бенз(b)флуорантен	0,0100	89	0,0080	86	0,0285	94
бенз(k)флуорантен	0,0000	90	0,0088	87	0,0000	93
бенз(а)пирен	0,0300	93	0,0110	94	0,0213	95
ди-бенз(a,h)антрацен	0,1500	94	0,0580	92	0,0738	93
Сумма ПАУ	*0,9700*		*0,4199*		*2,8299*	
Ср. значение, %		*92*		*91*		*92*

Выявлено значительное различие в концентрациях ПАУ по отношению к типам вод: наибольшее суммарное содержание зафиксировано в подземной воде (2,8299 мкг/л) и наименьшее в озерной (0,4199 мкг/л). Профиль ПАУ также имеет свои особенности: в подземных водах преобладают низкомолекулярные соединения, такие как флуорен (0,7591 мкг/л) и фенантрен (0,9860 мкг/л), в то время как в речных водах доминируют нафталин (0,190 мкг/л), 2-метилнафталин (0,1700 мкг/л) и дибенз(a,h)антрацен (0,150 мкг/л). В озерной воде основную долю составляют высокомолекулярные ПАУ, в частности пирен (0,020 мкг/л), хризен (0,0190 мкг/л) и дибенз(a,h)антрацен (0,058 мкг/л).

При этом результаты показывают, что минерализация воды не влияет на эффективность извлечения ПАУ (91–92 % в среднем, для большинства соединений 90–95 %), что делает метод надёжным инструментом для анализа природных вод.

Методика экстракции продемонстрировала достаточную эффективность извлечения ПАУ для всех исследованных типов природных вод. Средняя степень извлечения (R) составила около 92 %, для большинства соединений 90–95 %. Полученные результаты подтверждают универсальность методики для определения ПАУ в природных водных объектах с различной минерализацией, что обосновывает её применение в рамках программ экологического мониторинга.

Список источников

1. Хаустов А. П., Редина М. М. "Экологическое детектирование" продуктов сгорания отходов на основе концентраций полициклических ароматических углеводородов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности = RUDN Journal of Ecology and Life Safety. 2025. Т. 33, № 4. С. 494–510.

2. Мухортина Н. А. Особенности состава и распределения нефтяных компонентов в почвах и водных объектах северных районов Красноярского края и Западной Сибири в связи с источниками загрязнения: дис. … канд. хим. наук: 1.4.12. Томск, 2024. 114 с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-77-00052, «Извлечение полициклических ароматических углеводородов из природных объектов для идентификации источника поступления».

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ СКВАЖИН НЕКОТОРЫХ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ РЕСПУБЛИКИ ТЫВА

У. В. Ондар, А. Э. Севек, А. М. Ултургашев

ФГБОУ ВО «Тувинский государственный университет», г. Кызыл, Россия
E-mail: nirs.tgu.tuva@mail.ru

В большинстве сельских поселений республики Тыва и даже в некоторых микрорайонах г. Кызыла – столицы республики источником водоснабжения служат автономные скважины, безопасность воды которых никем не котролируется. При этом свойства и состав воды скважин могут сильно отличаться из-за рельефа и гидрографических особенностей той или иной местности. Оценка качества воды частных домов по химическим показателям представляет собой приоритетную социальную задачу, поскольку химический состав воды непосредственно влияет на здоровье

населения. Таким образом, целью работы явилось изучение физико-химических параметров воды скважин г. Кызыла, и других населенных пунктов республики.

В работе использовали общепринятые методики анализа воды (ПНД Ф) с использованием доступных химических и физико-химических методов анализа [1–13]. Титриметрически определяли общую жесткость, содержание кальция, хлоридов, гидрокарбонатов; гравиметрически – сухой остаток; потенциометрически – pH, фотометрически – общее железо, нитраты, нитриты, аммоний, сульфаты, цветность, мутность. Кроме того, вкус и запах проб воды определяли органолептическим методом.

Были отобраны 3 группы проб воды из частных скважин: г. Кызыла, пригородного района – Левобережные дачи и в селе Сарыг-Сеп (100 км восточнее г. Кызыла).

Глубина изученных скважин г. Кызыла варьирует от 6 до 60 м, левобережных дач – от 12 до 20 м, в с. Сарыг-Сеп от 3 до 10 метров. Для сравнения мы усреднили показатели вод скважин левобережных дач и села Сарыг-Сеп. Из-за существенного разброса данных усреднение показателей по г.Кызылу не представлялся возможным.

Изучение органолептических свойств показало полное отсутствие у всех тестируемых образцов посторонних запахов и вкуса. По мутности все пробы относятся к слабо-мутным. В пробах г.Кызыла мутность варьируются от 0.57 до 1,97 ЕМФ, а средние показатели вод скважин левобережных дач и с.Сарыг-Сеп соответственно равны 0,86 и 0,98 ЕМФ. По цветности значения проб, отобранных в г. Кызыле, достигают 3,05˚, а средние значения цветности в пробах вод левобережных дач и Сарыг-Сепа соответственно равны 4,29˚ и 0,64˚.

По величине значения водородного показателя (pH) вода скважин во всех пробах г.Кызыла имела нейтральную среду, кроме проб № 3 и 10 со слабощелочной средой (эти скважины имели максимальную глубину 50 и 60 м соответственно). Пробы с. Сарыг-Сеп и левобережных дач, также имеют нейтральную среду. По общей жесткости воды левобережных дач и с. Сарыг-Сеп относятся к мягким водам, а в пробах вод г. Кызыла встречаются воды от мягких до жестких, причем более высокие показатели жесткости характерны для двух наиболее глубоких скважин (проба №3 и №10), также для этих проб отмечаются более высокие содержания катионов кальция (до 68 и 80 мг/дм^3) и гидрокарбонат-анионов. Значения сухого остатка в пробах, отобранных в с.Сарыг-Сеп и левобережных дачах, равны соответственно 4,84 и 1,88 мг/дм^3, а значения сухого остатка в пробах, отобранных в г.Кызыл варьируется от 229 до 387 мг/дм^3. Содержания сульфатов в пробах левобережных дач имеют самые низкие значения по сравнению с пробами г.Кызыла и с.Сарыг-Сеп. Основу ионно-солевого баланса формируют катионы кальция (с колебаниями концен-

трации от 35,19 до 80,16 мг/дм^3) и магния (от 11,12 до 30,89 мг/дм^3), а также доминирующие гидрокарбонатные и сульфатные анионы. Дополнительно в химической структуре растворенных веществ отмечено присутствие ионов аммония, натрия, калия, а также хлорид-, нитрит- и нитрат-ионов.

Различия показателей обусловлены тем, что скважины имеют разную глубину и находятся на разных территориях. Скважины с. Сарыг-Сеп и левобережных дач находятся в естественном понижении рельефа местности. При этом, все физико-химические показатели вод скважин г. Кызыла, с. Сарыг-Сеп и левобережных дач не превышают предельно допустимых концентраций для питьевых вод [14]. Таким, образом, изученные пробы соответствуют нормативам качества по макрохимическим показателям.

Список источников

1. ПНД Ф 14.1:2.159-2000. Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом.

2. ПНД Ф 14.1:2.1-95. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера..

3. ПНД Ф 14.1:2.4.3-95. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса..

4. ПНД Ф 14.1:2:3.95-97. Методика измерений массовой концентрации кальция в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

5. ПНД Ф 14.1:2:3.96-97. Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных сточных вод аргенометрическим методом.

6. ПНД Ф 14.1:2:3.99-97. Методика измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

7. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом.

8. ПНД Ф 14.1:2:3:4.98-97. Методика измерений общей жесткости в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

9. ПНД Ф 14.1:2:4.114-97. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых и поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом.

10. ПНД Ф 14.1:2:4.207-04. Методика выполнения измерений цветности питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом..

11. ПНД Ф 14.1:2:4.213-05. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по коалину и по формазину.

12. ПНД Ф 14.1:2:4.4-95. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

13. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

14. СанПин 2.1.4.544-96. Санитарные правила и нормы питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения.

Работа выполнена при поддержке Минобнауки РФ по Государственному заданию «Влияние климатических и антропогенных факторов на аридные экосистемы Саяно-Алтая и сопредельных территорий» (регистр.номер в ЕГИСУ НИОКРТ 1026011600036).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ СОРТА «ГОРНОЕ УТРО» (АМЕРИКАНСКАЯ) МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Л. В. Павлова, Д. Ю. Жидиков, А. Д. Тихонова

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, г. Самара, Россия
E-mail: pavlova.lv@ssau.ru

Качественный состав экстрактов растений, даже одного вида, может сильно отличаться в зависимости от сорта и условий произрастания. Большую роль играют климатические условия, особенно освещенность в процессе вегетации. Мята перечная является достаточно хорошо исследованным растением, однако в публикациях не встречается привязка к сорту. Сорт мяты перечной «Горное утро» (американская) отличается уникальными вкусо-ароматическими характеристиками, которые натолкнули на мысль о получении пищевой добавки на ее основе. В эксперименте использовали сырье, выращенное в закрытом грунте методом гидропоники.

В качестве основы пищевой добавки рассматривали различные виды экстрактов: экстракция на аппарате Сокслета 70% этанолом, кипячение в 70% этаноле с обратным холодильником, экстракция горячей водой, экстракция субкритической водой при 160 °С. Из этанольных экстрактов удаляли этанол на роторном испарителе. Экстракты и сырье исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Установлено, что основными компонентами газового экстракта мяты перечной сорта «горное утро» (американская) являются ментон (44%),1,8-цинеол (18,5%), лимонен (10,3%), α – и β-пинены (8,9 и 5,5%). В газовом экстракте содержатся также: 2-метилбутаналь (0,2 %) 2-этилфуран (0,5%), этил-2метилбутаноат (0,4%), 2,5диэтилтетрагидрофуран (0,3%), туйол (0,09%), α – туйен (0,66%), камфен (1%), сабинен (3,4%), β-мирцен (1,3%), β-оцимен (0,4%), γ-терпинеол (0,2%), β-терпинеол (0,3%),

изоментон (2,7%), ментол (1,2%), пулегон (0,9%). Наиболее представительным по летучим органическим соединениям (ЛОС) является Сокслет-экстракт. В нем было идентифицировано 63 ЛОС. Помимо вышеназванных ЛОС в Сокслет-экстракте идентифицированы пиперитон, пиперитенон, каран, винилфенол, кариофиллен, β-фарнезен, эремофилан, ацетофенон, гермакрен, систостеролы, фиттол, неофитадиен.

При отгоне этанола из полученных экстрактов, часть ЛОС, такие как 1,8-цинеол, лимонен, пинены, 2-метилбутаналь, 2,5 диэтилтетрагидрофуран, 2,5диэтилтетрагидрофуран, терпинеолы, часть ментона, ментола удаляются вместе с этанолом, и запах экстракта уже не является освежающим, носит «травяной» оттенок.

Сравнение соотношение ЛОС, которое определяет аромат продуктов методом главных компонент, показало, что, несмотря на разницу исходных ароматов Сокслет-экстракта и экстракта, полученного при кипячении мяты в 70% этаноле с обратным холодильником, растворы после отгона этанола имели похожие ароматы. Также похожие ароматы имели этанольный экстракт, и экстракт, полученный в среде субкритической воды при 160 °C. Каждый исследуемый экстракт может служить основой пищевой добавки. В перспективе будет изучен состав нелетучих компонентов и рекомендована технология консервации и направление использования полученного ароматического продукта.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОЭЛЕМЕНТОВ (P, Se, F, Cl, Br) В ОСНОВНОМ СОСТАВЕ ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Ю. Петракова, В. Д. Тихова

ФБГУН «Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова» СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: petrakova@nioch.nsc.ru

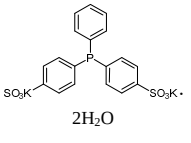
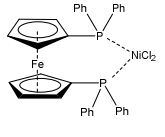
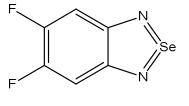
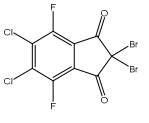
Необходимость определения гетероэлементов в органических соединениях обусловлена большой распространенностью и широким применением данных веществ. Для этих целей применяются различные методы анализа – хроматографические, электрохимические, титриметрия, спектрофотометрия и т.д. Те или иные методики имеют сложности и ограничения – например, необходимость перевода гетероэлемента в единую аналитическую форму или трудность одновременного определения нескольких гетероэлементов. В связи с развитием аналитической химии и

появлением нового оборудования возможен поиск новых подходов к элементному анализу органических веществ.

Работа посвящена использованию в органическом элементном анализе таких современных методов, как атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой (МП-АЭС) и ионная хроматография со сжиганием (Combustion Ion Chromatography, CIC) для определения P, Se (МП-АЭС), а также F, Cl и Br (CIC). Подобраны условия пробоподготовки и анализа, оценены метрологические характеристики (правильность, внутрилабораторная прецизионность в условиях воспроизводимости, предел обнаружения и предел количественного определения, линейность). Оценено минимально определяемое содержание гетероэлемента в веществе – 1 и 1,5% для P и Se соответственно. Использование CIC для определения галогенов позволяет варьировать диапазон определяемых содержаний и переходить к определению примесного состава. С помощью предложенных методик проведено определение P, Se, F, Cl, Br в ряду полигетероатомных органических соединений с точностью, удовлетворяющей требованиям к элементному органическому анализу (абсолютная погрешность менее $0{,}5\%_{масс.}$). Преимуществом атомно-эмиссионного определения P и Se является возможность определения массовой доли гетероэлемента без предварительной стадии перевода его в единую аналитическую форму, что облегчает и ускоряет пробоподготовку. В случае применения CIC достоинством является возможность одновременного определения всех галогенов (F, Cl Br), простота пробоподготовки и небольшое количество вещества, требуемое для анализа. Примеры исследуемых веществ и определенные в них содержания соответствующих гетероэлементов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Примеры исследуемых объектов и результаты их анализа ($P_{дов}$ = 0,95)

Вещество				
Рассчитано/ найдено±$\Delta_{дов}$	**P**: 5.81/5.9±0.2	**P**: 9.06/9.1±0.3	**Se**: 36.05/35.9±0.3 **F**: 17.35/17.3±0.3	**F**: 9.29/9.0±0.5 **Cl**: 17.34/17.4±0.8 **Br**: 39.09/39.1±0.7

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АДСОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Е. А. Подолина, С. А. Иванов, Д. С. Сотников

Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь),
г. Электросталь, Россия
E-mail: podolina70@mail.ru

Фенолы остаются приоритетными загрязнителями очищенных сточных вод многих химических предприятий, например, металлургических и фармацевтических производств. Согласно СанПин 1.2.3685-21 содержание фенола в очищенных водах не должно превышать 10^{-4} г/дм^3. При разработке новых и усовершенствовании методик определения фенолов в воде необходима стадия предварительного концентрирования фенолов из водных растворов различными эффективными растворителями (жидкостно-жидкостная экстракция) или твердыми сорбентами, например, активными углями (АУ).

Цель настоящей работы – усовершенствование методики адсорбционно-хроматографического определения фенолов в очищенных сточных водах.

В качестве объектов исследования выбраны фенол, моно-, ди и тринитропроизводные фенола (о-нитрофенол, о-, о'-динитрофенол и пикриновая кислота) квалификации х.ч., активный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74), МеКС-О (ТУ 2568-302-04838763-2007), сферический углеродный адсорбент на основе сополимера фурфурола ФАС-3 (диаметр частиц 0,5–3,0 мм) (ТУ 6-16-28-1578-94). Адсорбцию и десорбцию фенолов осуществляли в динамических условиях методом тонкого слоя (МТС) на мини-колонке: диаметр 6 мм, высота слоя сорбента 1,3 см, масса навески сорбента 0,0250 г, через слой сорбента непрерывно пропускали раствор фенола ($c_{исх} = 10^{-4}$ г/см^3) с линейной скоростью 680 см/мин (ламинарный поток). Десорбцию фенолов осуществляли этанольным раствором щелочи (0,004 моль/дм^3 КОН) в течение 90 мин, выход фенолов составляет 80–8%.

Равновесную адсорбцию изученных фенолов в тонком слое на АУ (БАУ-А, МеКС-О, ФАС-3) в определенное время сорбции определяли методом выходных кинетических кривых. Равновесную концентрацию фенолов в контактных растворах определяли методом жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором.

Экспериментально установлено, что адсорбционное равновесие в системе вода – фенол (нитропроизводный фенола) – эффективный сорбент

(БАУ-А, МеКС-О, ФАС-3) в изучаемых условиях достигается в течение 60 мин (1 час), при этом степень адсорбции фенолов достигает 98–99 %. Выходные кинетические кривые представляют собой S-образную (сигмоидальную) форму, что подтверждает физическую адсорбцию фенолов в микропорах, изученных АУ.

Усовершенствованная методика адсорбционно-хроматографического определения фенолов в очищенных сточных водах: Навеску АУ (БАУ-А, МеКС-О, ФАС-3)~0,0250 г постепенно засыпали в стеклянную колонку, избегая образования пустот и каналов, затем промывали дистиллированной водой для удаления мелких фракций и пыли, затем пропускали модельные растворы фенолов, подкисленные до pH 3-4, со скоростью фильтрации 680 см/мин, которую регулировали с помощью одноканального перистальтическим насос-дозатором с шаговым двигателем и микроконтроллерным управлением (LOI LS-301) в течение 60 мин. По истечении времени адсорбции фенолов их десорбировали этанольным раствором КОН в течение 90 мин. Полученный элюат нейтрализовали до pH 3-4 и хроматографировали на жидкостном хроматографе HewlettPackard с диодно-матричным детектором HP 1090, хроматографическая колонка: Hypersil ODS C18, 5 мкм, 200 × 2,1мм. Условия хроматографирования: температура термостата для хроматографической колонки 40 °C; объем вводимой пробы – 2 мкл; подвижная фаза (ПФ): вода – ацетонитрил (φ_2= 60–80 об. %); скорость подачи ПФ – 0,3 мл/мин; аналитические длины волн 230–276 нм; количественное определение фенола и нитрофенолов осуществляли методом абсолютной градуировки.

Усовершенствованная методика адсорбционно-хроматографического определения фенолов в очищенных сточных водах позволяет раздельно определять фенол и его нитропроизводные, предел обнаружения 0,1 ПДК фенола в воде, относительная погрешность определения не превышает 1,5 %.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АНАЛИЗ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

А. А. Почтарь, К. А. Дмитрук, С. А. Муха, О. В. Нецкина

Институт катализа им. Г. К. Борескова, г. Новосибирск, Россия
E-mail: po4tar@catalysis.ru

Энергоёмкие органометаллические комплексы никеля применяются в качестве компонентов газогенерирующих смесей, например в подушках безопасности [1], системах пожаротушения [2] и в других областях [3–5]. Они сочетают в своём составе анионы-окислители и органические лиганды в качестве восстановителей, а также переходные металлы, способные ускорять окислительно-восстановительные реакции, однако для эффективного применения комплексных соединений необходимо исследовать процессы, происходящие при их разложении. Термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) методы анализа позволяют изучать процессы термического разложения различных соединений, в том числе и энергоёмких комплексных соединений переходных металлов. При этом кинетический анализ данных ДТГ необходим не только для понимания термического разложения и его механизма, но и для моделирования этих процессов. Тем не менее, большинство используемых на данный момент методов неизотермического кинетического анализа обладает низкой точностью при описании параллельно протекающих процессов [6].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение кинетики процессов термического разложения металлорганических комплексов, которое протекает в несколько параллельных стадий. В качестве объектов исследования были выбраны нитраты и перхлораты комплексов никеля и кобальта с имидазолом, этилендиамином и 3,5-диметилпиразолом.

Исследования проводились как в инертной, так и окислительной средах при изменении температуры от 30 до 500 °C и варьировании скорости нагрева от 2,5 до 20 °C/мин. Полученные данные ДТГ были обработаны с использованием традиционных методов Коутса-Редферна, Горовица-Мецгера, Озава-Флинн-Уолла и Киссинджера. Помимо этого, в ходе исследования был предложен новый вычислительный подход к анализу сложной кинетики термического разложения металлорганических комплексов – обратное моделирование с использованием генетического алгоритма для подбора кинетических параметров. При этом интеграция генетического алгоритма с алгоритмом Нелдера-Мида для уточнения полученных результатов позволяет сократить время поиска решения и повысить точность расчётов. Использование данного метода позволило описать многостадийную кинетику термического разложения исследуемых комплексных соединений и построить математические модели, описывающие их поведение в произвольных условиях.

С помощью метода обратного моделирования были найдены кинетические параметры основных стадий термического разложения органометаллических комплексов никеля и кобальта, полученные результаты были сопоставлены между собой для выявления влияния природы металла, аниона и лиганда. При разложении всех исследованных комплексных

соединения наблюдаются три основных процесса: (I) эндотермическое удаление части лиганда из внутренней координационной сферы металла; (II) экзотермическое взаимодействие оставшихся молекул лиганда с анионами; (III) экзотермические превращения продуктов неполного разложения лиганда. При этом природа лиганда оказывает существенный эффект на механизм разложения – комплексы с 3,5-диметилпиразолом разлагаются в несколько отдельных стадий и обладают наименьшей термостабильностью, в случае комплексов с этилендиамином различные процессы протекают параллельно, а комплексы с имидазолом обладают наибольшей термостабильностью.

Замена никеля на кобальт приводит к существенному снижению термостабильности комплексных соединений, что может быть связано с более слабым взаимодействием кобальта с N-лигандами. В случае имидазольных комплексов это не приводит к существенным изменениям в механизме, в то время как термическое разложение комплексов различных металлов с 3,5-диметилпиразолом заметно отличается. Так, при разложении комплексного соединения никеля с 3,5-диметилпиразолом наблюдаются две эндотермические стадии с энергией активации 115 и 111 кДж·моль$^{-1}$, за которыми следует сильно экзотермическая стадия с энергией активации 144 кДж·моль$^{-1}$, однако при замене никеля на кобальт была обнаружена только одна эндотермическая стадия с энергией активации 129 кДж·моль$^{-1}$, за которой следуют две экзотермические стадии с высоким и низким тепловым эффектом с энергией активации 108 и 143 кДж·моль$^{-1}$, соответственно. Анион оказывает намного менее существенный эффект на термохимические свойства, и замена нитрата на перхлорат приводит к повышению энергии активации всех стадий, вероятно вследствие более высокой кинетической стабильности перхлорат-аниона.

Таким образом, в данной работе были найдены кинетические параметры и порядки реакций для параллельно протекающих стадий термического разложения органометаллических комплексных соединений никеля и кобальта. В итоге были получены математические модели процессов их разложения с использованием нового метода обратного моделирования с подбором кинетических параметров генетическим алгоритмом.

Список источников

1. Лемперт Д. Б., Манелис Г. Б. Новое поколение газогенерирующих составов для автомобильных мешков безопасности // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 6. С. 855–858.

2. Патент US6045637. США, МПК C06B 45/10, A62C 31/02. Solid-solid hybrid gas generator compositions for fire suppression: № 09/123287: заявл. 28.07.1998: опубл. 04.04.2000 / L.R. Grzyll. 4с.

3. Thermodynamics and kinetics of solution combustion synthesis: Ni(NO3)2 + fuels systems / N. Amirkhanyan [и др.] // Combustion and Flame. 2020. Т. 221, С. 110–119.

4. Термогазохимическое воздействие на малодебитные и осложненные скважины / Г. А. Чазов [и др.]. Москва: Недра, 1986. С. 150.

5. Airbag for the closing of pipelines on explosions and leakages / N. Eisenreich [и др.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2007. Т. 20, № 4–6. С. 589–598.

6. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin [и др.] // Thermochimica Acta. 2011. Т. 520, № 1. С. 1–19.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0032, FWUR-2024-0034).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ВОЗМОЖНОСТИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО СКРИНИНГОВОГО КОНТРОЛЯ ХПК В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Д. В. Савостиков, С. В. Романенко

ФГАОУ ВО «Томский политехнический университет», г. Томск, Россия
E-mail: bambr@tpu.ru

Непрерывный мониторинг качества воды остается одной из ключевых задач при использовании водных ресурсов для жизнедеятельности человека. В зависимости от конкретных видов водопользования количество контролируемых параметров может достигать десятков показателей [1, 2]. С учетом сложности определения отдельных параметров качества воды становится актуальным совершенствование интегральных методов контроля.

Одним из таких показателей является химическое потребление кислорода (ХПК) – количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных веществ [3].

Используемые в настоящее время методы имеют ряд общих недостатков: необходимость организации пробоотбора, проведение анализа в лабораторных условиях, относительная длительность проведения анализа (от 1 часа), использование химических реагентов.

Более перспективными для скринингового контроля ХПК природных и сточных вод являются спектрометрия в ультрафиолетовой части спек-

тра (УФ спектрометрия) и флуоресцентная спектрометрия [4, 5], а также ближняя инфракрасная спектрометрия [6]. Они относятся к неразрушающим методам контроля, не требующими применения реагентов. Наибольшее распространение получила УФ спектрометрия, в силу лучшей воспроизводимости результатов при определении ХПК [7, 8].

УФ спектрометрия имеет ряд преимуществ при реализации автоматизированных методов контроля: высокая чувствительность от 1×10–4% до 5×10–5% при погрешности определения 1–3%; простота (отсутствие пробоподготовки и необходимости использования реагентов), экспрессность и, прежде всего, простота реализации метода на современной элементной базе.

Для реализации непрерывного скринингового контроля качества природных и сточных вод нами разработан малогабаритный цифровой датчик для определения ХПК методом ультрафиолетовой спектроскопии с длинами волн в диапазоне 230–280 нм. Для корректной работы датчика необходима его калибровка на образцах природных вод контролируемых источников в течении всего цикла сезонных изменений показателей ХПК или на образцах сточных вод контролируемых участков в течении периодов времени, включающих возможные колебания химического состава.

Методика калибровки предполагает отбор образцов контролируемого источника с определенной периодичностью с последующим определением ХПК по ГОСТ [3] и измерением оптической плотности на нескольких длинах волн. Такая серия измерений позволяет выбрать длину волны измерительного датчика, позволяющую получить наиболее релевантные результаты. В дальнейшем, в ходе эксплуатации датчика возможна корректировка его калибровки по результатам измерений ХПК периодически отбираемых образцов.

Апробация датчика проводилась на пяти точках контроля природных вод (р. Томь, р. Ушайка, р. Басандайка и две скважины водоснабжения в Томском районе г. Томска). Полученные результаты позволяют использовать разработанный датчик в системе автоматизированного скринингового контроля ХПК в природных и сточных водах.

Список источников

1. САНПИН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»

2. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации № 296 от 26 мая 2025 года «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

3. ГОСТ 31859-2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. – Введ. 2014-01-01. Москва, 2013. 18 с.

4. Lee S., Ahn K. H. Monitoring of COD as an organic indicator in waste water and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization // Water Science & Technology. 2004. Vol. 50, № 8. P. 57–63.

5. Monitoring of slaughterhouse wastewater biodegradation in a SBR using fluorescence and UV-Visible absorbance / J. N. Louvet, B. Homeky, M. Casellas [et al.] // Chemosphere. 2013. Vol. 91, № 5. P. 648–655.

6. A method for determination of COD in a domestic wastewater treatment plant by using near-infrared reflectance spectrometry of seston / A. C. Sousa, M.M.L.M. Lucio, O. F. Bezerra [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 588, № 2. P. 231–236.

7. Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/Vis spectra employing partial least squares regression / J. Dahlen, S. Karlsson, M. Backstrom [et al.] // Chemosphere. 2000. Vol. 40, № 1. P. 71–77.

8. Chen B., Wu H., Li S.F.Y. Development of variable pathlength UV-vis spectroscopy combined with partial-least-squares regression for wastewater chemical oxygen demand (COD) monitoring // Talanta. 2014. Vol. 120. P. 325–330.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Е. Ю. Савонина, Д. И. Панюкова, Т. А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия
E-mail: savoninae@mail.ru

Групповой углеводородный (УВ) состав является одним из наиболее важных показателей качества нефтяного сырья и нефтепродуктов. Определение данного параметра имеет особую практическую значимость для процессов нефтедобычи и нефтепереработки, поскольку он позволяет моделировать механизмы изменения характеристик нефтяного сырья при добыче, выбрать оптимальный способ переработки нефти, прогнозировать свойства получаемых нефтепродуктов и др.

Традиционным методом определения группового УВ-состава нефтяных образцов является хроматографический анализ, проводимый по SARA-схеме (или SARA-анализ). Наименование метода представляет собой аббревиатуру от названий выделяемых групп соединений (фракций) в переводе с английского языка: Saturated (насыщенные УВ), Aromatics (ароматические УВ), Resins (смолы), Asphaltenes (асфальтены). В совре-

менной исследовательской практике используются различные способы для определения группового УВ-состава образцов сырой нефти и нефтепродуктов, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. В настоящем исследовании рассмотрены особенности традиционных и нетрадиционных методов SARA-анализа.

Среди традиционных методов наиболее часто используют препаративный метод жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ) из-за доступности и простоты оборудования. Метод предназначен для наработки УВ групп по классической SARA-схеме в количестве, пригодном для последующей детальной характеристики инструментальными методами или для их применения в качестве внешних стандартов [1]. Популярный подход к оптимизации метода ЖАХ – автоматизация процесса хроматографического разделения за счет подключения к системе насоса для подачи элюентов [2]. В ИНХП (г. Уфа) для реализации этого подхода создана установка «Градиент-М», где разделение УВ групп достигается за счет градиентного вытеснения, время анализа сокращено до 1,5 часов вместо нескольких дней [3]. В качестве альтернативы методу ЖАХ исследователи все чаще применяют метод твердофазной экстракции (ТФЭ), основными достоинствами которого являются миниатюризация процесса и закономерное снижение расходов времени анализа, реагентов, материалов и реактивов [1]. В лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН предложено использовать вращающиеся спиральные колонки (ВСК) для определения группового УВ состава мальтенов нефти и нефтепродуктов, как альтернативу методу ЖАХ с иным механизмом разделения УВ групп. Данный способ, как и метод ТФЭ, направлен на миниатюризацию процесса. Возможность соединения ВСК с проточным УФ-детектором позволяет автоматически регистрировать сигнал для всех выделяемых УВ групп, тем самым повышая чувствительность обнаружения и упрощая идентификацию соединений.

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), как и метод ЖАХ, характеризуется простотой выполнения анализа и возможностью использования множества комбинаций сорбент-элюент для селективного разделения нефтяных образцов. Преимуществами метода являются: экономичность, высокая производительность, возможность автоматизации и анализа асфальтенсодержащих образцов без их предварительной деасфальтизации. К ограничениям метода следует отнести невозможность анализа низкокипящих нефтепродуктов и определения группового УВ состава нефтяных образцов по классической SARA-схеме.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко используется в нефтехимической отрасли для идентификации индивидуальных УВ и определения группового УВ-состава различных образцов. Принцип разделения УВ на группы и их последующее определение

методом ВЭЖХ аналогичен таковому в методе ЖАХ. Сходство этих двух методов заключается в необходимости деасфальтизации образца перед анализом, что обусловлено необратимой сорбцией асфальтенов на поверхности применяемых неподвижных фаз [4]. Настоящий прорыв в методе ВЭЖХ наступил с разработкой принципиально нового способа SARA-анализа асфальтенсодержащих нефтяных образцов, исключающего их предварительную деасфальтизацию [5].

В литературе все чаще встречаются исследования, посвященные определению группового УВ состава нефтяного сырья методами ЯМР-спектроскопии или ЯМР-релаксометрии [6, 7]. Отмечено активное развитие методов математического моделирования (ММ) на основании данных о свойствах и составе нефтяных объектов, получаемых инструментальными методами [8]. Методы ММ могут предоставлять более полную информацию о групповом УВ составе нефтяных объектов, а также прогнозировать характер распределения SARA-групп в составе неисследованных ранее образцов.

Таким образом, развитие современных аналитических методов является актуальным и направлено на удешевление и миниатюризацию процесса, упрощение процедуры подготовки и проведения анализа, снижение токсичного воздействия используемых реагентов на окружающую среду. При условии накопления колоссального массива данных о составе и свойствах различных образцов нефти и нефтепродуктов ММ может стать передовым методом SARA-анализа нефтяного сырья в будущем.

Список источников

1. Савонина Е. Ю., Панюкова Д. И. Современное состояние и перспективы развития способов определения группового углеводородного состава (SARA-состава) нефти и нефтепродуктов (Обзор) // Журнал прикладной химии. 2023. № 5. С. 103–126.

2. Sakib N., Bhasin A. Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques // Int. J. Pav. Eng. 2019. Vol. 20, No. 12. P. 1371–1384.

3. Метрологическое обеспечение метода определения группового химического состава карбоновой нефти на хроматографе «Градиент-М» / Л. А. Кашапова, А. Б. Марушкин, Г. М. Сидоров [и др.] // Башк. хим. журн. 2018. Т. 25, № 3. С. 84, 85. https://doi.org/10.17122/bcj-2018-3-84-85

4. van Herwerden D., Pirok B.W.J., Schoenmakers P. J. Liquid Chromatography: Applications for the Oil and Gas Industry / Analytical Techniques in the Oil and Gas Industry for Environmental Monitoring (Edited by M. N. Dunkle and W. L. Winniford): John Wiley & Sons, Inc. 2020

5. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) / K. K. Bissada, J. Tan, E. Szymczyk [et al.] // Org. Geochem. 2016. Vol. 95. P. 21–28.

6. Low-field NMR-relaxometry as fast and simple technique for in-situ determination of SARA-composition of crude oils / V. Y. Volkov, A. A. Al-Muntaser, M. A. Varfolomeev [et al.] // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. Vol. 196. ID 107990. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107990

7. A low-field NMR relaxometry-based technology for organic matter and bitumen characterization in unconventional reservoir rocks / M. Fazlyyyakhmatov, B. Sakharov, N. Khasanova, M. Varfolomeev // Fuel. 2026. Vol. 404. ID 136207. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136207

8. Predicting petroleum SARA composition from density, sulfur content, flash point, and simulated distillation data using regression and artificial neural network techniques / I. Shiskova, D. Stratiev, S. Sotirov [et al.] // Processes. 2024. 12. ID. 1755. https://doi.org/10.3390/pr12081755

Работа финансировалась за счет средств бюджета Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АНАЛИЗ ОСНОВНОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КОМПОНЕНТА ЭЛЕКТРОЛИТА LiFSI ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. В. Сайко[1], М. В. Шашков[1], А. Р. Цыганкова[1], Е. В. Полякова[2], П. А. Заикин[1]

[1] Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
[2] Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: sav@nioch.nsc.ru

Исследование литиевых батарей является горячей темой исследований в области разработки новых источников энергии. С ростом заинтересованности в зеленой и низкоуглеродной экономике литиевые батареи привлекают все большее внимание и используются в новых энергетических транспортных средствах, цифровых продуктах, накопителях энергии в приборах и т. д. Бис(фторсульфонил)имид лития (LiFSI) является фторсодержащей литиевой солью, рассматриваемой как перспективный основной компонент электролитов нового поколения. По ряду ключевых характеристик LiFSI превосходит традиционные соли, применяемые в литий-ионных аккумуляторах: отличается высокой термической стабильностью до 200 °C, повышенной электропроводностью (9,73 мСм/см против 9,33 мСм/см у традиционно используемой соли $LiPF_6$), лучшей способностью к диссоциации в органических растворителях и заметно меньшей

гигроскопичностью по сравнению с $LiPF_6$. Кроме того, при контакте с водой LiFSI не образует плавиковую кислоту, не вызывает коррозию алюминия (при высокой чистоте) и демонстрирует устойчивость до высоких значений потенциала – до 5,0 В. Совокупность указанных преимуществ делает исследования материалов нового поколения для создания литий-ионных аккумуляторов всё более привлекательными как для академической науки, так и для промышленного сектора.

В России промышленное производство LiFSI на данный момент отсутствует, при этом организация производства LiFSI батарейного качества в мировом масштабе началась сравнительно недавно. В 2022 году объем мирового производства LiFSI достиг 28 000 тонн. По итогам 2023 года глобальная потребность составила 55 000 тонн, а к 2025 году – до 186 000 тонн. При этом в 2023 году дефицит производственных мощностей достигал 30 000 тонн. Таким образом, запуск собственного производства LiFSI в России представляется стратегически важным и экономически оправданным шагом, способным обеспечить технологическую независимость и участие в формирующемся рынке высокоэффективных электролитов.

Производительные характеристики LiFSI определяются высокими требованиями к чистоте, что накладывает особые требования к методикам аналитического контроля LiFSI: содержание воды не более 100 ppm, содержание катионов (Na, K, Ca, Mg) не более 20 ppm, содержание анионов (F^-,Cl^-, NO_3^-,SO_4^{2-}) менее 20 ppm, содержание органических примесей должно контролироваться в пределах от 0,0001 до 1 % масс. с погрешностью менее 10 % отн. Отдельной задачей является контроль содержания основного вещества, для которой следует использовать комплекс методов: отдельно методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с высокой точностью определение Li и методом капиллярного электрофореза (КЭ) аниона FSI, а также спектроскопия ядерного-магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасная спектроскопия (ИК) для подтверждения структуры.

В работе был использован комплекс методов анализа для разработки методик определения содержания основного и примесного состава LiFSI: КЭ, ИСП-АЭС, газовая хроматография (ГХ), хроматомасс-спектрометрия (ГХ-МС), ИК-спектроскопия, титрование по Фишеру, турбидиметрия, ЯМР. Особое внимание было уделено пробоотбору и пробоподготовке образцов для анализа, ввиду высокой гигроскопичности LiSFI.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОТРИЦАТЕЛЬНОГО МАТРИЧНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИЦИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В НЕФТИ

А. Е. Сидорин, Г. А. Вербицкий, С. В. Суховерхов, В. С. Шатилов, Д. А. Струк

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: sidorin.ae@ich.dvo.ru

Определение содержания примесей в нефти является актуальной задачей аналитического контроля, поскольку добавление посторонних углеводородных компонентов может изменять физико-химические свойства сырья, влиять на его классификацию, стоимость и дальнейшие технологические решения. Сложность данной задачи связана с высокой природной вариабельностью состава нефтей, многокомпонентностью углеводородного состава и возможным наложением на хроматограммах пиков нефтяной матрицы и примесного компонента. В таких условиях анализ отдельных пиков или набора геохимических индексов не всегда обеспечивает надежное количественное определение фальсифицирующего агента, особенно при его относительно малой доле или близости углеводородного состава примеси к составу исходной нефти [1, 2].

В настоящей работе предложен подход к количественному определению содержания примеси в образцах нефти, основанный на последовательном подавлении вклада нефтяной матрицы в хроматограмму и выделению остаточных компонент, связанных с примесью. Предлагаемый подход включает использование функции потерь Хубера [3] для компенсации профиля основной нефтяной матрицы и неотрицательное матричное разложение с регуляризацией Minimum Volume Constraints [4] для выделения как профиля искомой фальсифицирующей примеси, так и количественной оценки её содержания в анализируемых образцах.

В качестве объектов исследования использованы образцы нефти с разных месторождений в России, на основе которых были приготовлены модельные смеси с известным содержанием фальсифицирующего компонента – отработанного моторного масла. В результате применения предложенного алгоритма были получены расчетные значения содержания фальсифицирующего компонента для модельных смесей с известной

долей добавки. Сопоставление концентраций подготовленных смесей и найденных концентраций представлено в табл. 1, что позволяет оценить количественную применимость разработанного подхода и характер отклонений расчета от известного состава модельных образцов. Полученные данные показывают, что расчетные значения содержания примеси воспроизводят заданную концентрационную зависимость. Дополнительно были построены профили выделенных компонент: фиксированный профиль чистой нефти и профиль добавки (рис. 1). Профиль чистой нефти описывает основной вклад углеводородов нефтяной матрицы в хроматограмму, а профиль добавки отражает вклад её углеводородов в хроматограмму и возрастает при увеличении доли отработанного моторного масла в смеси.

Таблица 1

Результаты определения содержания фальсифицирующей примеси в модельных смесях нефти с отработанным машинным маслом

Сорт нефти	Доля примеси масла, %масс.	Определённая средняя доля фальсификата, %	Абсолютное отклонение, %	Относительная ошибка, %
Витязь	0	0	0	0
	5	7,2	2,2	44,0
	10	11,2	1,2	12,0
	20	22,0	2,0	10,0
	30	33,4	3,4	11,3

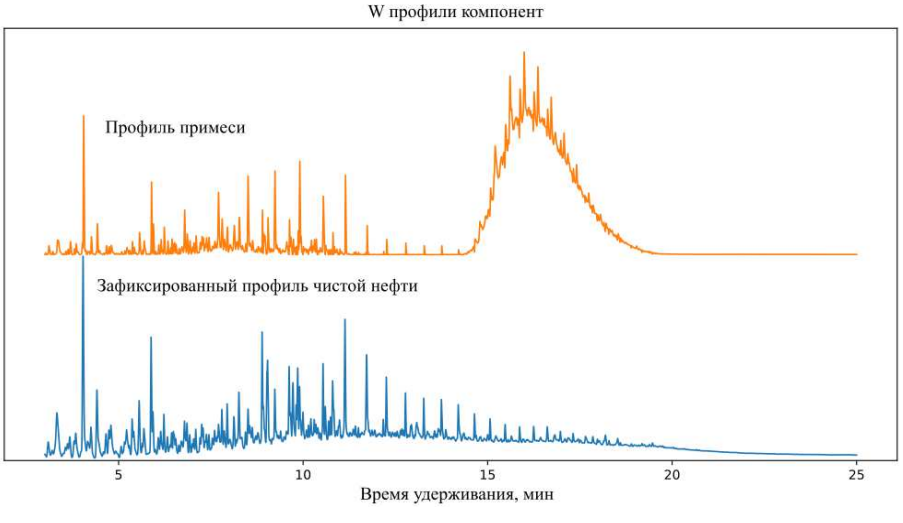


Рис. 1. Полученные профили компонент для образцов с нефтью Витязь

Полученные результаты свидетельствуют о наличии согласованности между введенным содержанием примеси в модельных смесях и рассчитанными значениями, что подтверждает перспективность использования предложенного подхода для количественной оценки содержания фальсифицирующих примесей в нефти по хроматограммам. Данный подход положен в основу разрабатываемого ПО «НефтеКонтроль».

Список источников

1. Vempatapu B. P., Kanaujia P. K. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods // Trends in Analytical Chemistry. 2017. Vol. 92. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.trac.2017.04.011

2. Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope profiles of long-chain n-alkanes / Y. Li, Y. Xiong, C. Yang [et al.] // Marine Pollution Bulletin. 2009. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.07.020

3. Huber P. J. Robust Estimation of a Location Parameter // The Annals of Mathematical Statistics, 1964. DOI: 10.1214/aoms/1177703732

4. Beyond Classical MCR-ALS–Minimum Volume NMF and Strategic Sampling for Robust Reaction Monitoring / S. A. Vasudevan, R. Kohlbrenner, N. Ritschel, T. Vent-Schmidt // ChemRxiv. 2025. DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-qs5g4

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАРМПРЕПАРАТОВ

Г. Б. Слепченко, Е. С. Моисеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия
E-mail: microlab@tpu.ru

Современная медицинская диагностика требует разработки высокочувствительных и селективных методик анализа биологических объектов и фармацевтических препаратов. Вольтамперометрические методы анализа обладают необходимыми характеристиками: низкими пределами обнаружения, экспрессностью, возможностью проведения «in situ» и совместимостью с портативными устройствами. Перспективным направлением является использование электрохимических сенсоров на основе

модифицированных электродов, позволяющих определять широкий спектр органических веществ в сложных матрицах [1]. Ключевым направлением является модификация электродов для повышения чувствительности и стабильности измерений [2–4]. Вольтамперометрические модифицированные сенсоры позволяют повысить селективность и чувствительность выполнения анализов и конкретно, для контроля органических веществ в фармпрепаратах. Для широкого применения этих сенсоров необходимо разработать способы получения пленок модификаторов на поверхности углеродсодержащих электродов в режиме «in situ» с ковалентной модификацией [5].

Нами обобщены сведения по использованию разработанных электрохимических сенсоров для анализа проб различных объектов биологического и медицинского характера с улучшенными метрологическими показателями и пределами обнаружения определяемых компонентов. В качестве основы сенсоров использовали графитовые электроды (стеклоуглеродный (СУЭ) и золотографитовый (ЗГЭ)), модифицированные диазониевыми солями, содержащими метокси-, амино-, карбокси- и нитрогруппы, а также мезопористым углеродом (МПУ). Модификацию поверхности электрода арендиазониевыми солями (АДТ) проводили путем выдерживания в водном растворе модификатора в течении 5-10 сек, затем электрохимическим методом проводили накопление металлического модификатора (Hg, Au). Определение фармпрепаратов (галонал, бетулин, витамины группы В, кверцетин, тетрациклин, стрептомицин, мельдоний, антикоагулянты (ривароксабан и эпиксабан)) выполняли методами инверсионной, дифференциальной импульсной и квадратноволновой вольтамперометрии. На примере некоторых фармпрепаратов приведены некоторые значения параметров их определения и основные метрологические характеристики, показывающие преимущества по сравнению с традиционными методиками (табл. 1).

Таблица 1

Предлагаемые вольтамперометрические способы определения фармпрепаратов

Параметры измерения	Значения параметров		
	Галонал	Галодиф	Мельдоний
Электроды – индикаторный	СУЭ, модифицированный АДТ	ЗГЭ	ЗГЭ, модифицированный АДТ
– сравнения /вспомогательный	(Ag/AgCl)	(Ag/AgCl) / (Ag/AgCl)	

Окончание табл. 1

Параметры измерения	Значения параметров		
	Галонал	Галодиф	Мельдоний
Фоновый электролит	0,1М Na_2SO_3, подкисленный H_2SO_4 до pH 6,5	Боратный буфер pH 9,18	Буферный раствор Бритона-Робинсона pH 9,2
Предел обнаружения, нг/мл	1,3	2,5	20,0
Предел определения, нг/мл	2,5	5,0	50,0
Линейный диапазон определяемых концентраций, нг/мл	3,0–200	7,0-300	50–500
Потенциал пика (Еп), В	минус (1,38±0,05)	0,62±0,05	0,70 ± 0,05 (мельдоний) 0,50±0,05 (L-карнитин)

Установлено, что применение предложенного подхода к модификации графитового электрода обеспечивает увеличение аналитического сигнала в 2,5–3 раза по сравнению с немодифицированными электродами. Разработаны условия вольтамперометрического определения кверцетина и витамина B_1 в сложных органических матрицах. Показана эффективность использования металлических модификаторов (ртуть, золото, медь) для повышения чувствительности и селективности определения органических соединений различных классов. Применение мезопористого углерода способствует увеличению активной поверхности электрода и ускорению транспорта ионов.

Электрохимические сенсоры на основе органо-модифицированных электродов являются перспективным инструментом для аналитического контроля фармацевтических препаратов. Их преимущества – высокая чувствительность, селективность, низкая стоимость, возможность миниатюризации и адаптации к работе в сложных биологических средах. Дальнейшие исследования направлены на повышение стабильности сенсоров и расширение круга определяемых соединений.

Список источников

1. Zhou M., Guo J.D., Guo L.P., Bai. Journal of Analytical Chemistry. 2008; 80: 4642–4650. doi: 10.1021/ac702496k

2. Sinwook Park, Daniel Kaufman, Hadar Ben-Yoav, Gilad Yossifon. Analytical Chemistry. 2024; 96(16): 6501–6510. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c01018

3. Polsky R. et al. Biosensors and Bioelectronics. 2008; 23: 757–764. https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.08.013.

4. Kullapere M. et al. Electrochemistry Communications. 2007; 9: 2412–2417.

5. Radi A.-E. et al. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2006; 587: 140–147.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ, ПАРАФИНОВ, СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И МАСЕЛ В БИТУМАХ И ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТАХ

Д. А. Струк, С. В. Суховерхов, В. Б. Логвинова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: struk@ich.dvo.ru

Нефтяные битумы являются дисперсной системой, т.е. образованы из нескольких фаз, которые не взаимодействуют между собой химически и практически не смешиваются. Дисперсионной средой выступают масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены. Присутствие асфальтенов в битуме влияет на его температуру размягчения и твердость. Смолы химически нестабильны, поэтому при длительном воздействии кислорода или иной окислительной среды, начинается переход смол в асфальтены. Может наблюдаться необратимое изменение в фазовом составе битума – его старение. Присутствие смол в битуме оказывает положительное влияние на его пластичность и вяжущие свойства. Нефтяные масла состоят из смеси углеводородов с разнородным составом (алкилнафтеновых и алкилароматических и др.) поэтому влияние на свойства битума может отличаться. При повышенном содержании масел битум становится более текучим и подвижным. Существенную роль на температуру размягчения и температуру хрупкости оказывает соотношение масел к асфальтенам.

Парафин, содержащийся в нефтяных битумах, ухудшает их свойства, повышает хрупкость при пониженных температурах. Содержание парафина в битуме не должно превышать 3% согласно ГОСТ 33133. Определение ведут по ГОСТ 33139, предлагаемая методика отличается высокой трудоемкостью и длительностью выполнения анализа. Несмотря на то, что свойства битума, как дисперсной системы, определяются соотношением входящих в него составных частей, методик определения содержания всех этих групп соединений нет.

Целью данной работы было создание простых и недорогих способов определения содержания содержания асфальтенов, парафинов, смолистых веществ и масел в битумах и остаточных нефтепродуктах, не требующих сложного оборудования, обеспечивающих высокую точность и достоверность результатов. Разработанная методика предполагает поэтапное разделение асфальтенов, смол, масел и парафинов, основанных на различных физико-химических свойствах этих соединений (растворимости и сорбционных свойствах).

По разработанной методике на первом этапе ведут осаждение асфальтенов, для этого навеску растворяли в петролейном эфире, доводили до кипения, затем охлаждали до 20 °С и отстаивали в течение часа, осадок содержащий асфальтены, отфильтровывали и промывали растворителем. Асфальтены с фильтра смывали горячим бензолом в тарированный стакан и сушили до постоянной массы при 105 °С. Затем из фильтрата, содержащего парафины, смолы и масла сорбцией выделяли парафины и масла, десорбцией – смолистые вещества (смолы). Для этого фильтрат упаривали на роторном испарителе до 30–50 мл. остаток приливали к сорбенту, представляющему собой силикагель, пропитанный смесью растворителей петролейный эфир:толуол (1:1), сорбцию вели в статическом режиме в течение 40 минут, затем сливали декантацией обессмоленную жидкую фазу. После этого 2–3 раза тщательно промывали сорбент той же смесью растворителей для удаления остатков парафина и масла. Элюат упаривали досуха, остаток переносили смесью толуол: ацетон (65:35) в тарированную колбу. Помещали в морозильную камеру на 1–2 часа до появления кристаллов парафина. Одновременно в морозильную камеру помещали предназначенные для выделения кристаллизовавшегося на холоде парафина – фильтр, колбу, воронку и смесь растворителей толуол:ацетон для промывания выпавшего осадка парафина. По истечении времени выпавший парафин очень быстро, в течение буквально одной-двух минуты, не повышая температуры, отфильтровывали под вакуумом на холодном фильтре и промывали охлажденной смесью растворителей. Фильтрат с маслами упаривали и сушили в тарированной колбе до постоянной массы при 105 °С. Отфильтрованные парафины смывали горячим толуолом в ту же тарированную колбу, в которой вели осаждение и сушили парафины в сушильном шкафу при 105–110 °С до постоянной массы. Десорбцию смолистых веществ с силикагеля вели 3–4 кратной обработкой смесью, содержащей этиловый спирт и толуол в объемном соотношении 2:1, упаривали полученный раствор на роторном вакуумном испарителе и сушили остаток при температуре 110 °С до постоянной массы.

Для расчета относительного содержание определяемого компонента См (в %) в исходной пробе вели по формуле: См = $m_1/m_2 \cdot 100\%$, где, m_1 – вес высушенного остатка, г; m_2 – навеска исходной пробы, г.

Таблица 1

Результаты анализа определения основных компонентов в остаточных нефтепродуктах гравиметрическим методом

Показатели	Проба № 1					Проба № 2					Норматив контроля
	X_1	X_2	$X_{ср.}$	$\lvert X_1-X_2\rvert$	R	X_1	X_2	$X_{ср}$	$\lvert X_1-X_2\rvert$	R	
Парафины, %	2,65	2,86	2,76	0,21	1,6	2,72	2,96	2,84	0,24	1,60	Удовл.
Асфальтены, %	8,62	8,16	8,4	0,46	1,1	9,0	8,4	8,7	0,6	1,13	Удовл.
Смолы, %	11,32	12,45	11,9	1,13	1,13	9,48	9,05	9,27	0,43	0,94	Удовл.
Масла, %	70,77	65,51	68,1	5,26	6,81	58,0	60,2	59,2	2,2	5,92	Удовл.
Итого, %	93,34	88,98	91,16			79,2	80,61	80,01			
	Проба № 3					Проба № 4					Норматив контроля
	X_1	X_2	$X_{ср.}$	$\lvert X_1-X_2\rvert$	R	X_1	X_2	$X_{ср}$	$\lvert X_1-X_2\rvert$	R	
Парафины, %	3,68	4,02	3,85	0,34	1,6	5,72	5,91	5,82	0,19	1,60	Удовл.
Асфальтены, %	13,7	12,9	13,3	0,8	0,1	11,54	10,94	11,24	0,60	1,46	Удовл.
Смолы, %	6,3	5,96	6,1	0,34	0,6	4,96	4,64	4,80	0,32	0,46	Удовл.
Масла, %	72,7	71,24	71,96	1,46	7,2	61,96	62,98	62,47	1,02	6,25	Удовл.
Итого, %	96,4	93,31	95,21			84,18	84,47	84,33			
	Проба № 5					Проба № 6					Норматив контроля
	X_1	X_2	$X_{ср.}$	$\lvert X_1-X_2\rvert$	R	X_1	X_2	$X_{ср}$	$\lvert X_1-X_2\rvert$	R	
Парафины, %	5,39	5,87	5,63	0,48	1,6	5,04	5,4	5,2	0,36	1,60	Удовл.
Асфальтены, %	10,74	10,98	10,86	0,24	1,41	12,02	11,56	11,79	0,43	1,53	Удовл.
Смолы, %	5,17	4,83	5,01	0,34	0,48	11,00	12,02	11,51	1,02	1,10	Удовл.
Масла, %	67,03	65,25	66,14	1,78	6,61	71,6	73,2	72,4	1,6	7,24	Удовл.
Итого, %	88,33	86,73	87,53			99,9	102,1	100,9			
Зольность при 750˚С проб № 1-6, не превышала 0,05 массовых процента.											

По результатам проведенного гравиметрического анализа установлено, что разработанная методика позволяет проводить последовательное разделение основных компонентов остаточных нефтепродуктов (на при-

мере битумов) асфальтенов, парафинов, смолистых веществ и масел с получением хорошо воспроизводимых результатов. Во всех исследованных пробах значения расхождения между параллельными определениями не превышали установленный норматив контроля, что подтверждает удовлетворительную воспроизводимость метода и корректность выбранных условий разделения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ ТВИН 80 ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ДИЗЕЛЬ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

О. С. Сутормин, Г. Р. Фаррахова, Р. Я. Байбулатов

БУ ВО «Сургутский государственный университет», г. Сургут, Россия
E-mail: sutormin_os@surgu.ru

Загрязнение почв нефтепродуктами является одной из наиболее распространенных экологических проблем в районах добычи и транспортировки нефти. В условиях бореальных экосистем процессы естественной деградации углеводородов существенно замедлены вследствие низких температур, что требует разработки эффективных методов ремедиации загрязненных почв. Одним из перспективных подходов является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных повышать растворимость и подвижность гидрофобных органических соединений.

Целью настоящей работы являлась оценка эффективности неионогенного сурфактанта Твин 80 для ремедиации дизель-загрязненных подзолистых почв. В эксперименте использовали образцы почвы, искусственно загрязненные дизельным топливом. Для обработки применяли водные растворы Твин 80 различной концентрации. Эксперименты проводили при двух температурных режимах, моделирующих условия холодного климата.

Эффективность ремедиации оценивали по изменению содержания нефтяных углеводородов в почве, определяемых методом газовой хроматографии, после обработки сурфактантом. Результаты показали, что применение Твин 80 способствует увеличению степени извлечения углеводородов из почвенной матрицы. При этом эффективность удаления углево-

дородов возрастала с увеличением концентрации ПАВ и температуры эксперимента.

Дополнительно была проведена токсикологическая оценка водных экстрактов почв с использованием биолюминесцентных тест-систем. Полученные данные показали снижение токсичности образцов почвы после обработки Твин 80, что свидетельствует о снижении биодоступности нефтяных углеводородов и подтверждает эффективность рассматриваемого подхода ремедиации.

Полученные результаты демонстрируют перспективность применения неионогенных сурфактантов для повышения эффективности очистки дизель-загрязненных подзолистых почв в условиях северных регионов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-14-20030, https://rscf.ru/project/24-14-20030/.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ХРОМА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО И ХРОМА АЗОТИРОВАННОГО

С. В. Тиунова, И. В. Ходаковская, П. А. Лузянина

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия
E-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Испытательный Аналитический центр ЗАО «ИСО» образован в 1993 году на базе аналитической лаборатории «Института стандартных образцов». В связи с тенденцией увеличения производства и применения азотированных ферросплавов «Институтом стандартных образцов» решается задача расширения номенклатуры ГСО ферросплавов.

В 2025 году Институтом аттестованы 2 образца: ИСО Ф54 – стандартный образец хрома металлического и ИСО Ф55 – стандартный образец хрома азотированного. Методическая работа, связанная с аттестацией этих стандартных образцов, началась в 2024 году.

Химический состав ИСО Ф54, ИСО Ф55 и определяемые показатели представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав ИСО Ф54 и ИСО Ф55

Индекс СО	Ориентировочная массовая доля элементов, %									
Хром металлический типа Х98,5										
	Cr	Si	C	S	P	Al	Fe	Cu	Zn	N
ИСО Ф54	99	0,1	0,03	0,01	0,004	0,3	0,5	0,0004	0,002	0,07
Хром азотированный типа ХН15										
ИСО Ф55	80	1,5	0,04	0,008	0,002	0,2	0,7	–	–	17

Основной задачей проведенных исследований является разработка и аттестация методик измерений с целью выполнения химического анализа образцов хрома металлического – ИСО Ф54 и хрома азотированного – ИСО Ф55. Особое внимание при разработке методик измерения акцентировано на (количественном) полном переведение навески пробы в раствор.

Химический состав хрома азотированного аналогичен составу хрома металлического, за исключением высокого содержания азота, который может образовывать нитриды хрома (Cr_2N, CrN) или смешанные нитриды $(CrFe)_2N$, $(CrFe)_2N$). В ходе методической работы осуществлен единый подход для обоих материалов, опробованы различные способы разложения пробы (табл. 2).

Таблица 2

Методы и условия разложения ИСО Ф54 и ИСО Ф55

Элемент	Условия разложения	Номер НДИ	Метод анализа
Cr	Сплавление Na_2CO_3:$Na_2B_4O_7$:KNO_3 (100:50:1)	НДИ МХ-0150-2024	Титриметрический
Fe	Кислотное растворение. Доплавление: Na_2CO_3:$Na_2B_4O_7$ (2:1)	НДИ МХ-0052-2024	Фотометрический с сульфосалициловой кислотой
Al	Кислотное растворение. Доплавление: Na_2CO_3 или Na_2CO_3:$Na_2B_4O_7$ (2:1)	НДИ МХ-0176-2024	Фотометрический с алюминоном или с хромазуролом S
Si	Кислотное растворение. Доплавление: Na_2CO_3:$Na_2B_4O_7$ (2:1)	НДИ МХ-0060-2024	Гравиметрический хлорнокислотный

Окончание табл. 2

Элемент	Условия разложения	Номер НДИ	Метод анализа
P	Кислотное растворение ИСО Ф54 и сплавление ИСО Ф55 с Na_2CO_3:$Na_2B_4O_7$:KNO_3 (100:50:1)	НДИ 01.04.57-2024	Фотометрический в виде синего P-Mo комплекса, восстановленного аскорбиновой кислотой
Si Cu Fe Al P	Кислотное растворение в HCl (1:1) в системе для разложения проб HotBlock	НДИ 01.04.161-2025	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод
Si Al Fe P	Сплавление: Na_2CO_3:$Na_2B_4O_7$:KNO_3 (100:50:1)	НДИ 01.04.198-2024	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод

Методическая работа показала, что растворение в кислотах не обеспечивает полного разложения хрома металлического и хрома азотированного, необходимо доплавление нерастворимого остатка.

В результате проведенных исследований выбраны способы разложение навески, условия проведения испытаний, а также валидированы и аттестованы методики измерений.

Результаты измерений ИЦ ЗАО «ИСО», полученные при аттестации ИСО Ф54 и ИСО Ф55, представлены в табл. 3. По результатам участия в межлабораторных сличительных испытаниях Аналитическая лаборатория испытательного центра получила положительное заключение.

Таблица 3

Результаты измерений ИЦ ЗАО «ИСО», полученные при аттестации ИСО Ф54 и ИСО Ф55

Элемент	Хром металлический ИСО Ф54		Хром азотированный ИСО Ф55	
	Аттестованные значения массовой доли элементов, %	Результат измерения ИЦ ЗАО «ИСО», %	Аттестованные значения массовой доли элементов, %	Результат измерения ИЦ ЗАО «ИСО», %
Cr	98,7	98,5	78,2	78,0
Fe	0,50	0,49	0,69	0,69
Al	0,27	0,27	0,196	0,203
Si	0,093	0,089	1,45	1,46
P	0,0037	0,037	0,0022	0,0022
Cu	0,00039	0,00039	–	–
Zn	0,0019	0,0014	–	–

УДК 543:(55+57+61+620.22)

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В НОВОСИБИРСКОМ ИНСТИТУТЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ СО РАН

В. Д. Тихова, Д. Н. Половяненко, А. В. Сайко, А. В. Ластовка, А. Д. Рогачев, Ю. С. Сотникова, А. А. Нефедов, Е. В. Карпова, М. В. Шашков, Д. В. Зубричева, С. Ю. Петракова, А. Е. Осечкова

ФБГУН «Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова» СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Одной из первых лабораторий в составе НИОХ СО РАН в 1960 году была создана Аналитическая лаборатория (с 1967 года – лаборатория микроанализа – ЛМА), которую долгие годы возглавляла В.П. Фадеева. С появлением новых современных приборов в НИОХ появилась Лаборатория физических методов исследования (ЛФМИ), в которую вошли ЯМР, ИК, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия. Затем развитие хроматографических методов привело к созданию еще одной аналитической структуры – Лаборатории экологических исследований и хроматографического анализа (ЛЭИХА). Кроме того, в составе Опытного химического производства всегда была контрольная аналитическая лаборатория (ЦКАЛ).

В настоящее время аналитическая служба НИОХ представлена тремя лабораториями: Центр спектральных исследований (ЦСИ), который объединил спектроскопию и часть хроматографии, ЛМА, в составе которой кроме классических гравиметрических методов элементного анализа появились атомно-эмиссионная спектрометрия и ионная и гельпроникающая хроматография, и цеховая контрольно-аналитическая лаборатория (ЦКАЛ) в составе инжинирингового центра НИОХ СО РАН (ИЦ), осуществляющая аналитический контроль объектов органического синтеза, фармсубстанций и продукции переработки растительного сырья инструментальными и классическими методами химического анализа.

Одним из направлений работы ЦСИ является разработка процедуры пробоподготовки и анализа образцов окружающей среды для качественного и количественного определения микропластика (МП). С помощью метода пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии было установлено массовое содержание МП в образцах природной воды оз. Байкал и р. Обь, донных отложений оз. Байкал и сельскохозяйственных почв Новосибирской области. Самыми распространенными типами полимеров в образцах являются полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат,

полистирол и поливинилхлорид. В ряде проб идентифицируются полиметилметакрилат, акрилонитрилбутадиенстирол и полиамид 6. Суммарная концентрация МП в р. Обь варьируется от 0.47 мг/м^3 до 2.96 мг/м^3, в оз. Байкал – 0.58 мг/м^3 до 2.50 мг/м^3, в донных отложениях оз. Байкал – 0.084 мг/кг до более 0.52 мг/кг. Весной 2025 г. содержание МП в сельскохозяйственных почвах Новосибирской области составляло от 1.35 мг/кг до 19.72 мг/кг, а осенью – от 0.65 мг/кг до 3.73 мг/кг.

Этот же метод использован для исследования содержания полиэтилентерефталата в образцах органов крыс, которые получали разное количество пластика с пищей.

С помощью ВЭЖХ-ДМД проводится анализ красителей на историческом – археологическом и музейном – текстиле. В институте накоплена база спектров поглощения отдельных красящих веществ растительного и животного происхождения, с помощью которой проводится идентификация красителей и определяется их возможный источник.

С использованием в ЛМА таких современных методов, как атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой (МП-АЭС) и ионная хроматография со сжиганием (Combustion Ion Chromatography, CIC) подобраны условия пробоподготовки и анализа, оценены метрологические характеристики для определения P, Se (МП-АЭС), а также F, Cl и Br (CIC). С помощью предложенных методик проведено определение P, Se, F, Cl, Br в ряду полигетероатомных органических соединений с точностью, удовлетворяющей требованиям к элементному органическому анализу (абсолютная погрешность менее 0.5 %масс.).

Новое направление развития ЛМА – исследование экстрактивных свойств синтезируемых в НИОХ новых лигандов. С использованием метода МП-АЭС обнаружена высокая селективность и эффективность терпенсодержащих бис-альфаминоксимов по отношению к палладию. Методом ИСП-АЭС проводятся исследования экстракции редкоземельных элементов.

Важнейшим направлением аналитических исследований НИОХ является анализ синтезируемых в институте физиологически активных веществ, фармацевтических субстанций, готовых лекарственных форм. Комплексом инструментальных и классических методов проводится определение содержания физиологически активных веществ в биологических жидкостях и органах, их соответствие требованиям безопасности, фармакокинетические исследования. При проведении доклинических испытаний нового вещества первичной информацией, которую необходимо получить, является определение его фармакокинетических параметров, таких как определение зависимости концентрации вещества в крови и/или плазме от времени при разных способах введения, максимальной концентрации, периода полувыведения, распределения по органам и т.д. Пер-

спективным способом пробоподготовки для анализа биологически активных веществ является метод анализа микроколичеств цельной крови, взятой у животного и нанесенной на специальный бумажный носитель (dried blood spot, DBS). В отличие от стандартной процедуры обработки крови, метод DBS, являющийся разновидностью твердофазной экстракции, состоит в отборе микроколичеств крови (20-50 мкл) у животного, нанесении ее на специальный бумажный носитель и высушивании. Разработка и валидация таких новых методик так же выполняется аналитиками нашего института.

На базе ЦКАЛ разработан и валидирован комплекс методик анализа фторсодержащих фармацевтических субстанций, включая противооспенный препарат собственной разработки – НИОХ-14. Данный препарат зарегистрирован на территории РФ и готовится его промышленное производство в соответствии с лицензией GMP, что также предъявляет соответствующие требования к методикам его аналитического контроля.

Одним из ярких примеров анализа продуктов переработки растительного сырья является анализ продукции переработки Пихты сибирской, разработанный в ЦКАЛ. В частности, разработана уникальная методика анализа содержания полипренолов в экстрактах из пихты, а также проведена процедура выделения, очитки полипренолов и характеризации их как стандартного образца предприятия. На базе ЦКАЛ также проводятся успешные работы в разработке методик анализа высокочистых органических веществ, востребованных современной экономикой, в рамках импортозамещения.

Актуальной остается задача поиска новых полимерных и композиционных материалов с заданными свойствами. Применение хроматографических и спектральных методов анализа необходимы для контроля процессов полимеризации и определения молекулярно-массового распределения полученных полимеров, а также ионной чистоты, что немаловажно для гидрофобных диэлектрических покрытий используемых в различных областях электроники.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕТЕРИНАРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В. В. Толмачева[1], С. Г. Дмитриенко[1], В. В. Апяри[1], Н. О. Гончаров[1], А. О. Мелехин[2]

[1] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия
[2] Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир, Россия
E-mail: nikatolm@mail.ru

Значительный интерес к сверхсшитым полистирольным сорбентам вызван их необычными свойствами. Во-первых, сверхсшитый полистирол (ССПС) обладает нанопористой структурой, в которой весь внутренний объем полимерной сетки доступен для молекул сорбата, что приводит к увеличению удельной площади поверхности (>1000 м²/г) и выдающимся адсорбционным свойствам, в том числе по отношению к полярным органическим соединениям [1, 2]. Во-вторых, этот полимер относится к классу материалов с ограниченным доступом, позволяющих сорбировать низкомолекулярные соединения в присутствии макромолекул. А возможность модифицирования его магнитными наночастицами позволяет получать сорбент, сочетающий уникальные сорбционные свойства ССПС с возможность его отделения от раствора при помощи магнита.

В нашей научной группе предложен новый способ получения магнитных ССПС, основанный на сорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на ССПС, и показана перспективность применения этого сорбента в пробоподготовке пищевых продуктов и объектов окружающей среды при определении в них ветеринарных лекарственных веществ. Введение наночастиц магнетита в матрицу ССПС сопровождается незначительным уменьшением удельной поверхности и объёма пор, однако эти характеристики остаются достаточно высокими для использования полученного композита в качестве сорбента Систематически изучена сорбция лекарственных веществ из классов сульфаниламидов, тетрациклинов, амфениколов, нитроимидазолов и нитрофуранов и фторхинолонов 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 фторхи-

нолонов из молока перед их спектрофотометрическим или хроматографическим определением.

Магнитный ССПС обеспечивает эффективную очистку экстрактов, полученных в процессе кислотного гидролиза при определении метаболитов нитрофуранов в меде перед ВЭЖХ-МС/МС определением. Нитрофураны (НФ) занимают отдельное место среди лекарственных веществ, применяемых в ветеринарии, т.к. они подвергаются очень быстрому гидролизу в живом организме и остаются в продуктах животного происхождения в течение длительного времени в виде связанных с белками метаболитов. Проведено детальное исследование влияния различных факторов на выделение метаболитов НФ из куриного мяса кур-бройлеров, которые получали инъекции препаратов НФ. Показано, что при повышении температуры до 80 °С и концентрации соляной кислоты до 0.5 М удается не только значительно сократить время гидролиза-дериватизации с 16 ч до 30 мин, но и повысить выход продуктов дериватизации на 11–49 %. Очистку гидролизатов проводили методом магнитной твердофазной экстракции с использованием магнитного ССПС. Матричный эффект для всех веществ был ниже 20 %.

Разнообразие ветеринарных лекарственных веществ, которые необходимо определять в пищевых продуктах, ставит перед химиками-аналитиками задачу разработки многокомпонентных методов анализа, позволяющих в одной пробе определять большое число соединений, принадлежащих к разным классам. В работе [3] магнитный ССПС предложен в качестве сорбента для выделения 132 лекарственных веществ из молока. Использование этого сорбента позволяет после обезжиривания пробы извлекать аналиты из молока без стадии отделения белков, при этом удается выделить из молока большинство этих соединений количественно, а сочетание предложенной пробоподготовки с ВЭЖХ-МС/МС определением позволяет определять эти вещества ниже их максимально допустимых уровней в продуктах питания. В результате сокращаются затраты времени и ресурсов, удешевляется процедура анализа, что позволит проводить более эффективный мониторинг пищевых продуктов на предмет наличия в них остатков этих препаратов.

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. Выбраны условия получения шипучих таблеток, состоящих из магнитного ССПС, гидрокарбоната натрия и лимонной кислоты За счет интенсивного выделения углекислого газа при растворении таблетки удается обойтись без использования перемешивающих устройств, а магнитные свойства сорбента позволяют отделить его без применения центрифугирования и фильтрации.

Разработанный способ можно применять на месте отбора проб, процедура пробоподготовки занимает менее 3 мин.

Список источников

1. Davankov V. A., Blinnikova Z. K., Popov A. Y. Revisiting the problem of adsorption/desorption isotherms on hypercrosslinked polymers // Polym. Sci. Ser. A. 2023. Vol. 65. P. 15–21. DOI: 10.1134/S0965545X23700682

2. Применение сверхсшитых полистиролов для концентрирования и разделения органических соединений и ионов элементов / С. Г. Дмитриенко, Т. И. Тихомирова, В. В. Апяри [и др.] // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 11. С. 830–842. DOI: 10.1134/S004445021811004X

3. Multi-class, multi-residue determination of 132 veterinary drugs in milk by magnetic solid-phase extraction based on magnetic hypercrosslinked polystyrene prior to their determination by high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry / A. O. Melekhin, V. V. Tolmacheva, N. O. Goncharov [et al.] // Food Chem. 2022. Vol. 387. Article 132866. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132866

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ 25-23-20069 «Разработка ресурсоэффективных методов пробоподготовки с применением магнитных сорбентов при определении лекарственных веществ в объектах окружающей среды и пищевых продуктах», https://rscf.ru/project/25-23-20069/.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В МЕДИЦИНСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ И КОГНИТИВНЫХ БАРЬЕРОВ СОВРЕМЕННЫХ СТУДЕНТОВ

И. С. Трухин[1],[2]

[1] Тихоокеанский государственный медицинский университет, г. Владивосток, Россия
[2] Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: trukhin.is@tgmu.ru

Аналитическая химия в системе высшего медицинского образования выступает фундаментальным базисом для специальностей «Фармация» и «Медико-профилактическое дело». Именно здесь закладываются не только профессиональные компетенции, связанные с контролем качества лекарственных препаратов и экологическим мониторингом, но и формируется научное мировоззрение, развивается системное мышление, оценка достоверности экспериментальных результатов. Занятия по аналитиче-

ской химии развивают мануальные компетенций при работе с оборудованием и посудой, воспитывают, точность и ответственность за результат. В последнее десятилетие происходит стремительное развитие аналитической химии от изолированного измерения к комплексному анализу сложных многокомпонентных систем. Этот сдвиг затрагивает все уровни дисциплины – от аппаратного обеспечения до философии обработки данных. Происходит глубокая интеграция методов, доминирующим стандартом становятся гибридные системы, состав сложных многокомпонентных систем рассчитывается на основе хемометрики с применением алгоритмов искусственного интеллекта (ИИ). Аналитическая химия, как правило, преподается на начальном этапе обучения – в период, когда превалирующим для студента является решение возрастных и адаптационных задач. Современные студенты формируются в условиях гиперстимулирующей цифровой среды, отличаются дефицитом произвольного внимания и привычкой делегировать процессы мышления цифровым ассистентам. Подготовка к ЕГЭ формирует у студентов устойчивые паттерны формального отношения к учёбе, при которых приоритетом становится набор баллов в ущерб глубокому пониманию материала. Таким образом, разрыв между современными требованиями дисциплины и уровнем подготовки обучающихся увеличивается, что требует пересмотра методических подходов и внедрения системной педагогической поддержки.

Целью работы стало выявить ключевые аспекты, определяющие эффективность освоения дисциплины «Аналитическая химия» студентами первого курса медицинского вуза в современных условиях, и предложить педагогические стратегии, направленные на преодоление когнитивных барьеров, трансформацию формальных паттернов обучения и способствование профессиональному самоопределению. В основе методологии работы лег мониторинг академической успеваемости, а также эмпирический педагогический опыт преподавания дисциплины «Аналитическая химия» студентам первого курса Тихоокеанского государственного медицинского университета (ТГМУ) в период 2021–2026 гг.

В работе обоснованы следующие аспекты, являющиеся ключевыми точками приложения педагогических усилий для качественного усвоения учебного материала, а также личностного и профессионального развития обучающихся:

1. Учет когнитивных и эмоциональных особенностей современного поколения студентов «МПД» и «Фармации». Современные тенденции в образовании требуют от преподавателя способности гибко использовать когнитивный профиль и запросы современной студенческой аудитории (внедрять интерактивные методы обучения, использовать визуальные средства подачи информации, создавать атмосферу психологической безопасности и эмоциональной поддержки). Однако такая адаптация не

должна превращаться в методический компромисс, ведущий к упрощению содержания, снижению академических требований, а также не должна культивировать в студентах потребительское отношение к образованию. Ключевая задача преподавателя заключается в выстраивании грамотной системы интеллектуального развития, при которой образовательный процесс начинается с доступных форм подачи материала, но постепенно, через последовательное усложнение задач, выводит студентов в зону ближайшего развития, где решение задачи становится возможным лишь при мобилизации всех имеющихся когнитивных ресурсов. Такая поэтапная стратегия позволяет не просто эффективно передать предметный материал, но и сформировать навык обучения в вузе. В условиях медицинского образования, где объём и сложность материала нарастают лавинообразно, сформированный на первом году навык академической самостоятельности и когнитивной выносливости становится определяющим фактором успешного профессионального становления.

2. Трансформация системы контроля успеваемости. Традиционная рейтинговая система обладает преимуществами: она обеспечивает прозрачность, стимулирует системную работу на протяжении семестра и снижает уровень субъективности. Однако «рейтинг» продолжает поддерживать у студентов паттерны внешней мотивации, ориентированные на формальный набор баллов. В условиях сокращения учебных часов химических дисциплин контроль знаний становится одним из этапов обучения, на котором реализуется возможность дополнения и корректировки свежих знаний через применение. Преподаватель становится для студента не столько фигурой, регламентирующей и контролирующей учебный процесс, сколько авторитетным наставником, сопровождающим на пути к общей образовательной цели. Следовательно, важной способностью преподавателя становится умение подбирать актуальные инструменты педагогической поддержки для каждого студента с учётом его индивидуальных особенностей, что позволяет трансформировать учебный процесс в гибкий механизм персонализированного сопровождения.

3. Контекстуализация обучения. Аналитическая химия изучается на ранних этапах обучения, когда у студентов еще отсутствует ее профессиональный контекст. Предмет воспринимается, как сложный и абстрактный, а осознание его значимости приходит на старших курсах, когда студенты приступают к клинической практике и впервые сталкиваются с реальными профессиональными задачами. Для преодоления этого разрыва необходима методически выверенная контекстуализация учебного материала. Каждая тема должна находить отражение в конкретных профессиональных сценариях. Для студентов специальности «Фармация» акцент смещается на фармакопейные методы анализа и контроль качества лекарственных препаратов. Для студентов «Медико-профилактического дела»

доминантой становится анализ объектов окружающей среды, экологический мониторинг.

4. Междисциплинарная интеграция и преемственность. Аналитическая химия, являясь связующим звеном между фундаментальными естественнонаучными предметами и профильными клинико-фармацевтическими дисциплинами, на практике нередко остается оторвана от них. Важную роль играет системная координация преподавательского состава: проведения межкафедральных семинаров по согласованию рабочих программ, проведение целенаправленных курсов повышения квалификации преподавателей, направленных на углубление понимания смежных предметов. Эффективным инструментом может стать применение сквозных профессиональных кейсов – учебных вопросов (проектов), выстроенных вокруг одной реалистичной профессиональной ситуации, которые студенты поэтапно осваивают на протяжении нескольких дисциплин или модулей, следовательно рассматривают с различных точек зрения с постепенным углублением.

Учет данных когнитивных и методических аспектов позволяет сделать процесс освоения аналитической химии студентами медицинского университета более эффективным.

Работа частично выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии ДВО РАН.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ БАЙКАЛЬСКОЙ ПРИРОДНОЙ ТРЕРРИТОРИИ

В. А. Хантургаева, Т. И. Котова

ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», г. Улан-Удэ, Россия
E-mail: khanturgaeva95@mail.ru

Растительные ресурсы Байкальской природной территории (БПТ) являются ценным источником сырья для получения функциональных ингредиентов (экстрактов, порошков, концентратов и т.д.), так как имеют уникальный химический состав, характеризующийся высоким содержанием биологически активных веществ [1]. В связи с этим анализ функциональных ингредиентов, полученных из растительного сырья БПТ,

актуален, так как дает возможность оценить их для последующего использования в составе специализированных пищевых продуктов.

Наиболее перспективными и возобновляемыми видами растительного сырья БПТ для получения функциональных ингредиентов являются облепиха крушиновидная (лат. *Hippóphaë rhamnóides*), черная смородина (лат. *Ríbes nígrum)*, кипрей узколистный (лат. *Chamaenerion angustifolium*) и чабрец (лат. *Thymus vulgaris*). Из указанных видов с применением запатентованной технологии [2] нами были получены сухие экстракты и проведено исследование их химического состава (табл.1): количественное содержание микроэлементов (Mn, Ni, Zn, Si) определяли атомно-адсорбционной спектрометрией (Thermo Fisher Scientific (США)) и содержание Br титриметрическим методом. Содержание витаминов в сухих экстрактах определяли йодометрическим методом (витамин С) и флуориметрическим методом (витамин В5) (PerkinElmer LS 55 Luminescence Spectrometer (США)).

Таблица 1

Химический состав продуктов переработки растительного сырья Байкальской природной территории

Наименование компонента	Химический состав
Сухой экстракт листьев облепихи крушиновидной	Mn (28,0±1,4) мг/кг, Ni (5,0±0,2) мг/кг, Zn (32,0±1,5) мг/кг, Br(5,0±0,2) мг/кг, Sr (9,0±0,4) мг/кг, витамин В5 (0,4095±0,0115) мг/л, витамин С (139,1±11,4) мг/л
Сухой экстракт листьев черной смородины	Mn (18,0±0,9) мг/кг, Ni (2,0±0,1) мг/кг, Zn (25,0±1,2) мг/кг, Br (8,0±0,4) мг/кг, Sr (52,0±2,6) мг/кг, витамин В5 (0,1294±0,0130) мг/л, витамин С (149,3±13,1) мг/л
Сухой экстракт травы чабреца	Mn (91,0±4,5) мг/кг, Ni (5,0±0,2) мг/кг, Zn (46,0±2,3) мг/кг, Br (12,0±0,6) мг/кг, Sr (33,0±1,6) мг/кг, витамин В5 (1,446±0,170) мг/л, витамин С (162,7±14,3) мг/л
Сухой экстракт листьев кипрея узколистного	Mn (37,0±1,8) мг/кг, Zn (20,0±1,0) мг/кг,Br (7,0±0,1) мг/кг, Sr (24,0±0,4) мг/кг, витамин В5 (0,2315±0,0135) мг/л, витамин С (136,3±12,6) мг/л

В результате исследования химического состава продуктов переработки растительного сырья БПТ можно сделать вывод, что экстракт травы чабреца отличается высоким содержанием основных исследуемых элементов. Он содержит максимальные концентрации Mn, Zn, Br, витамина С и витамина В5, что делает его ценным источником антиоксидантов и придает ему противовоспалительные свойства. Экстракт листьев чёрной смородины содержит наибольшее количество стронция, который оказывает положительное влияние на опорно-двигательный аппарат. В экстракте

листьев облепихи крушиновидной содержится значительное количество витамина В5 и витамина С. Такой состав делает его пригодным для комплексной поддержки сердечно-сосудистой системы. Экстракт листьев кипрея узколистного занимает второе место по содержанию марганца, который обладает противовоспалительными свойствами [3, 4].

Анализ продуктов переработки растительного сырья БПТ показал, что наибольший функциональный потенциал имеет экстракт травы чабреца, так как в нем определены наиболее высокие показатели содержания микроэлементов и витаминов, что делает его перспективным для создания специализированных продуктов питания и придания им антиоксидантных, иммуномоделирующих, адаптогенных свойств.

В то же время экстракты листьев облепихи крушиновидной, черной смородины и кипрея узколистного также обладают выраженной биологической ценностью. Учитывая их различия в содержании микроэлементов и витаминов, целесообразно их комбинирование в фитокомплексы, что позволит усилить их функциональные свойства за счет синергии.

Список источников

1. Исследование процесса получения густых экстрактов из листьев облепихи / Т. И. Котова, В. А. Хантургаева, В. А. Цыцыков [и др.] // Вестник ВСГУТУ. 2023. № 1(88). С. 29–35.

2. Патент № 2810497 C1 Российская Федерация, МПК A61K 36/72, A61K 36/185, A61K 36/28. Способ получения растительных экстрактов: № 2022127356: заявл. 21.10.2022: опубл. 27.12.2023 / А. Г. Хантургаев, Т. И. Котова, В. А. Хантургаева, В. А. Цыцыков, Н. А. Хантургаева, Э. Ю. Лубсанов; заявитель ФГБОУ ВО «ВСГУТУ».

3. Разработка технологии белково-углеводных батончиков из растительного сырья Байкальской природной территории / В. А. Хантургаева, В. А. Цыцыков, Н. А. Хантургаева [и др.] // Вестник ВСГУТУ. 2025. № 3(98). С. 26–34.

4. Разработка рецептуры базовой композиции сухого напитка из сырья Байкальской природной территории / Т. И. Котова, А. Г. Хантургаев, С. Н. Лебедева [и др.] // Вестник ВСГУТУ. 2026. № 1(100). С. 18–27.

Исследование выполнено за счет средств гранта «Молодые ученные ВСГУТУ-2026» в целях реализации программы «Приоритет -2030».

УДК 543:(55+57+61+620.22)

АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДОФАЗНЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛА

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

ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского» РАН, г. Москва, Россия
E-mail: 717nasta34@gmail.com

Одной из актуальных задач аналитической химии является определение благородных металлов (БМ) в природных и промышленных объектах. В геологических образцах (ГО) БМ присутствуют в следовых и ультраследовых количествах на фоне матриц со сложным минералогическим составом, пробоподготовка которых часто затруднена. Пробоподготовка таких образцов обычно включает кислотное разложение с последующим определением БМ масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Метод позволяет достигать пределов обнаружения на уровне 10^{-9}–10^{-12} г/мл. Однако прямое определение следовых количеств БМ из раствора после разложения пробы зачастую затруднено из-за матричного эффекта и спектральных интерференций. Присутствие в растворе даже малых количеств Mo, Y, Zr, Hf и др. элементов оказывает значительное влияние на результаты анализа из-за полиатомных интерференций. В связи с этим, несмотря на высокую чувствительность метода, в большинстве случаев необходимо предварительное групповое концентрирование благородных металлов.

Важнейшим фактором, определяющим эффективность селективного концентрирования БМ из кислых растворов, является выбор функционального лиганда. Высокую селективность демонстрируют сорбенты, функционализированные серо- или азотсодержащими гетероциклическими соединениями [1]. Это обусловлено наличием в их структуре электронодонорных атомов азота и серы, способных образовывать устойчивые координационные связи с ионами БМ, а также высокой химической стабильностью таких лигандов в кислых средах.

В большинстве известных работ в качестве матрицы для сорбентов выступают органические полимеры. Однако высокая прочность образующихся комплексов часто затрудняет количественную десорбцию. Альтернативным подходом является прямое определение БМ непосредст-

венно в фазе сорбента. Для совместимости с методом МС-ИСП сорбент должен быть полностью разложен, что обеспечит перевод концентрата в раствор. Этим требованиям отвечают углеродные наноматериалы (УНМ), обладающие высокопористой структурой, большой удельной поверхностью и химической устойчивостью. Ранее нами были определены условия микроволнового кислотного разложения УНМ, что подтверждает принципиальную возможность их использования в связке с МС-ИСП [2].

Для селективного концентрирования БМ из сложных растворов ГО нами был синтезирован твердофазный экстрагент (ТФЭ) на основе мезопористого углерода (МПМ) и 2-меркаптобензимидазола (МБИ). Благодаря развитой поверхности МПМ способен прочно удерживать органический реагент, а МБИ обеспечивает селективность по отношению ко всей группе БМ. Целью данной работы было рассмотреть известные варианты активации процесса сорбции БМ ТФЭ МПМ-МБИ в присутствии высоких концентраций мешающих компонентов.

Рассмотрено влияние температуры и микроволнового излучения с нагревом на сорбцию БМ. Изменение этих параметров существенно сокращает время установления равновесия и упрощает пробоподготовку. Сорбционное извлечение в статических условиях проводили из модельных растворов следующего состава 1М HCl + 0,5 г/л Fe + БМ 100 мкг/л, время контакта 2 часа (рис. 1). Благородные металлы определяли в надосадочном растворе методом МС-ИСП. Видно, что воздействие МВ-излучения и нагрева до 120 °С повышает степень извлечения платины, палладия, иридия и родия (≥75 %), нагрев до 140 °С приводит к снижению извлечения БМ, что вероятно связано с частичной деструкцией сорбента.

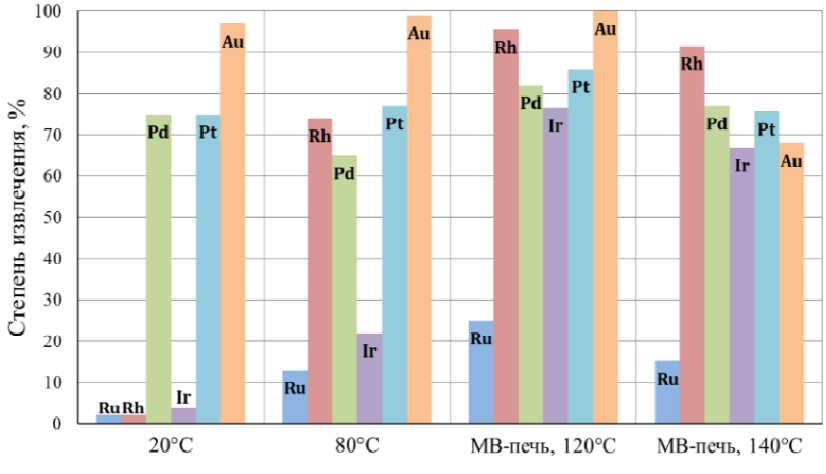


Рис. 1. Степень извлечения, %, БМ в зависимости от температуры и МВ-излучения

Известно, что в солянокислых средах родий (Rh), рутений (Ru) и иридий (Ir) кинетически инертны. Для повышения лабильности этих соединений в аналитической химии используют введение в растворы $SnCl_2$, за счёт чего образуются оловохлоридные комплексы, которые отличаются высокой реакционной способностью [1]. Также нами были рассмотрены различные методы перемешивания растворов: естественное перемешивание при нагревании, механическое перемешивание на шейкере и влияние ультразвука. Влияние этих параметров на извлечение БМ было исследовано на фоне раствора в 1 М HCl стандартного образца черных сланцев СЛг-1А, время контакта 2 часа (рис. 2). Сорбент разлагали кислотной минерализацией в МВ-печи и определяли БМ в фазе сорбента методом МС-ИСП.

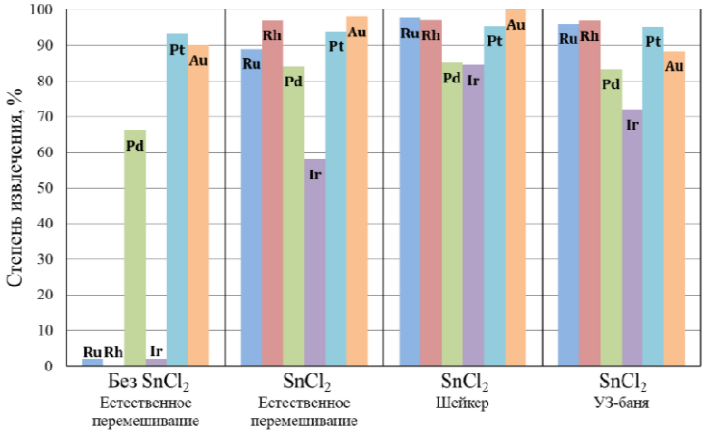


Рис. 2. Степень извлечения, %, благородных металлов в зависимости от способа перемешивания и присутствия в растворах хлорида олова ($SnCl_2$) и МВ-излучения

Комбинирование различных методов активации сорбции позволило значительно повысить степень извлечения всей группы БМ: Au, Pt, Rh и Ru сорбируются полностью, а степень извлечения Pd и Ir – более 70 %. Это позволяет рассматривать ТФЭ МПМ-МБИ как перспективный материал в схемах определения ультранизких содержаний БМ в ГО.

Список источников

1. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Москва: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.

2. Химическое окисление и характеризация углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах / В. Е. Огнев, А. О. Хлуднева, Е. А. Захарченко [и др.] // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78, № 5. С. 405–419. DOI: 10.31857/S0044450223050109

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ МОГДИНСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Л. В. Чеканцева[1], С. Е. Таутыкова[1], В. Н. Манжай[2]

[1] НИ Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
[2] Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия
E-mail: tomsk-1@mail.ru

Одна из ключевых технологических проблем в нефтяной промышленности – образование эмульсии при движении водонефтяной смеси по капиллярно-пористому керновому материалу залежи, по стволу скважины и трубам, через клапаны и насосы. Это затрудняет транспортировку и переработку сырой нефти, требует последующего деэмульгирования для ее обезвоживания, что сопряжено с дополнительными затратами [1]. Высокая стабильность водонефтяных эмульсий связана с наличием в нефти высокомолекулярных полярных компонентов. Смолы стабилизируют глобулы эмульсии, предотвращая их агрегацию, и способствуют формированию прочных межфазных пленок [2].

Целью работы является изучение особенностей реологического поведения и структурно-механических свойств эмульсии смолистой нефти.

В качестве объектов исследования в работе использованы водонефтяные эмульсии Могдинского нефтяного месторождения, в составе которой содержатся 0,96% масс. парафинов, 0,14% масс. асфальтенов и 15,6% масс. смол. Для приготовления водонефтяных эмульсий в качестве водной фазы использовался имитат пластовой воды минерализацией 335 г/л, соответствующая по химическому составу пластовой воде данного месторождения.

Водонефтяные эмульсии готовились с использованием перемешивающего устройства ПЭ-8100. Частота вращения при перемешивании составляла 3000 мин$^{-1}$, время перемешивания – 10 мин, температура – 20 °С. Были приготовлены эмульсии с обводненностью 25% об. и 50% об. Изучение реологических свойств эмульсий нефти методом ротационной вискозиметрии проводили на приборе Viscotester iQ фирмы HAAKE.

Для водонефтяных эмульсий (ВНЭ), содержащих 25% об., 50% об. минерализованной воды и безводной нефти при Т = 293 К, были определены вязкости методом ротационной вискозиметрии. Из рис.1 следует, что неньютоновское поведение особенно заметно у 50% об. ВНЭ при увеличении скорости сдвига, что является следствием действия силы трения, возникающей между слоями движущихся жидкостей.

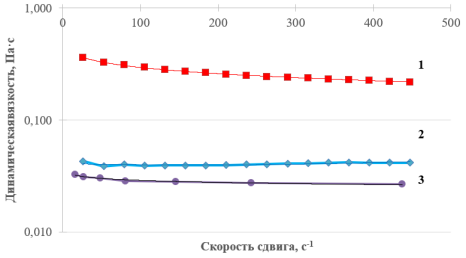


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости нефтяных систем от скорости сдвига:
1 – 50 % об. водонефтяная эмульсия;
2 – 25 % об. водонефтяная эмульсия;
3 – безводная нефть

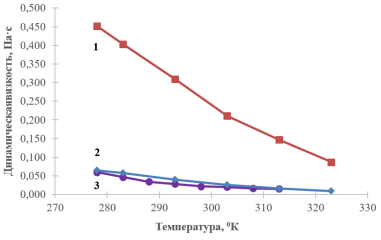


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости нефтяных систем от температуры:
1 – 50 % об. водонефтяная эмульсия;
2 – 25 %об. водонефтяная эмульсия;
3 – безводная нефть

Влияние температуры на реологический свойства для 25 % об. ВНЭ и безводной нефти при скорости сдвига 80 $с^{-1}$ практически не отличаются (рис. 2). Для 50 % об. ВНЭ при увеличении температуры численные значения вязкости изменяется более значительно.

Для аналитического описания зависимости вязкости жидкостей от температуры используют формулу Аррениуса – Френкеля – Эйринга (АФЭ), в соответствие с которой при увеличении температуры вязкость жидкости уменьшается по экспоненциальному закону (1):

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{E_{RT}}{RT}\right), \qquad (1)$$

где $E_{В.Т.}$ – энергия активации вязкого течения моля жидкости [Дж/моль]; Т – абсолютная температура [К]; R – газовая постоянная [Дж/К·моль]; В – предэкспоненциальный множитель [Па·с], зависящий от физико-химической природы и размеров частиц (молекул или их ассоциатов) [3]. Снижение вязкости неньютовских жидкостей при увеличении скорости сдвига обусловлено не только ростом температуры, но и изменением параметров $E_{В.Т.}$ и величины В. После логарифмирования уравнение (1) можно представить в виде линейной функции $\ln\eta = lnB + \frac{E_{В.Т.}}{R} \cdot \frac{1}{T}$. Обработка результатов вискозиметрических экспериментов в координатах lnη – 1/Т позволяет найти количественные значения энергии активации вязкого течения ($E_{В.Т.}$) и предэкспоненциального множителя (В), а также рассчитать размеры сложных структурных единиц (ССЕ) $r = \left(\frac{3kT}{16\pi \cdot \rho}\right)^{1/5} \cdot \left(\frac{B}{\tau}\right)^{2/5}$

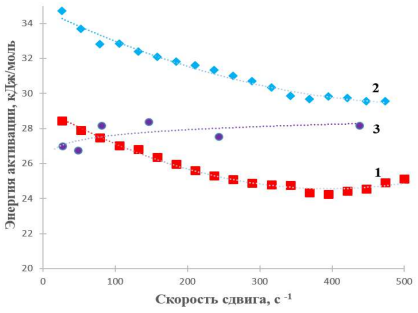


Рис. 3. Зависимость энергии активации нефтяных систем от скорости сдвига:
1 – 50 % об. водонефтяная эмульсия;
2 – 25 % об. водонефтяная эмульсия;
3 – безводная нефть

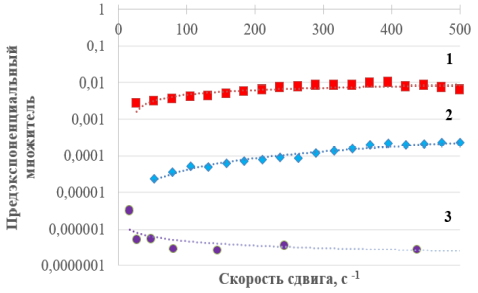


Рис. 4. Зависимость предэкспоненциального множителя от скорости сдвига:
1 – 50 % об. водонефтяная эмульсия;
2 – 25 % об. водонефтяная эмульсия;
3 – безводная нефть

Таким образом, увеличение скорости сдвига при течении водонефтяной эмульсии и повышение её температуры сопровождается уменьшением вязкости системы (η), что является следствием заметного уменьшения энергии активации вязкого течения (рис. 3) и незначительного увеличения множителя B (рис. 4), сопровождающееся ростом размеров капель эмульсии вследствие их коалесценции при повышении температуры.

Список источников

1. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства / Н. М. Задымова, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин [и др.] // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78, № 6. С. 675–687. DOI 10.7868/S0023291216060227. EDN WWCDSR

2. Overview on petroleum emulsions / M. M. Abdulredha [et al.] // Arabian Journal of Chemistry. 2020. No. 13(1). P. 3403–3428.

3. Состав и структура высоковязких нефтей различных месторождений / В. Н. Манжай, С. Г. Кулышкина, Л. В. Чеканцева, И. Г. Ященко // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2018. № 1(127). С. 112–118. DOI 10.31660/0445-0108-2018-1-112-118. EDN YRNYFJ

УДК 543:(55+57+61+620.22)

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫМИ МАТРИЦАМИ

В. М. Черкашин, А. С. Оробьева, Е. В. Бородина, В. Н. Лосев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
E-mail: cerkasinslava13@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в различных высокотехнологичных устройствах: лазерах, мощных магнитах, компьютерах, сотовых телефонах, в самолетостроении, системах связи и т. д. и являются стратегически важными металлами. Возрастающий год от года спрос на РЗЭ и стремление стран ограничить свою зависимость от внешних поставок побудили исследовать собственные источники РЗЭ, как первичные – исходные руды, угли, и другое сырье, так и различные вторичные источники – различные виды промышленных отходов, что обуславливает необходимость разработки методов концентрирования перед последующим определением низких концентраций редкоземельных элементов многоэлементными методами анализа. Концентрирование редкоземельных элементов из различного вида техногенных вод ставит задачу разработки эффективных и доступных сорбционных материалов. Перспективными представляются гидрофильные полиакриламидные гели – сополимеры акриламида и N,N-диметилакриламида.

Цель настоящей работы – оценка сорбционных характеристик полиакриламидных гелей по отношению ионам редкоземельных элементов на примере концентрирования ионов Eu(III), Pr(III) и Er(III). Сорбцию ионов металлов проводили из водных растворов с pH от 1,0 до 7,5 в статических условиях при комнатной температуре. Концентрацию металлов в водных растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Установлено, что скорость установления сорбционного равновесия при извлечении данных ионов металлов не превышает 10 мин и достигает порядка 90 %. Дальнейшее увеличение времени контакта фаз до 60 мин приводит к увеличению степени извлечения до 95–98 %. Сорбент характеризуется хорошими кинетическими характеристиками, даже при увеличении исходного объема раствора в десять раз время установления сорбционного равновесия не изменяется. Максимальная степень извлечения ионов редкоземельных элементов достигается в диапазоне pH 5,5–6,5. При pH 4,5 и соотношении сорбент: раствор 1:100 извлечение Er(III)

достигает 92,8 %, Eu(III) – около 86–89 %, Pr(III) – 93,3 %. При дальнейшем повышении pH до 6,5 степень извлечения Er(III) возрастает до 95,8 %, а Eu(III) – до 91 %. Сравнение эффективности сорбционного концентрирования показало, что исследованные лантаноиды располагаются в ряд: Eu ≈ Er > Pr. Сорбционная емкость полиакриамидных матриц по ионом редкоземельных элементов составляет 0,1–0,2 ммоль/г. Редкоземельные элементы десорбируются с сорбентов разбавленными (1–2 М) растворами азотной или хлороводородной кислоты и могут быть определены в десорбирующих растворах многоэлементными методами анализа: атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой.

Таким образом, можно заключить, что сополимер акриламида и N,N-диметилакриламида является высокоэффективным сорбентом для извлечения Eu(III), Pr(III) и Er(III) из водных растворов. Малое время и высокая степень извлечения позволяют рекомендовать данный сорбционный материал не только для целей предварительного сорбционного концентрирования редкоземельных элементов перед последующим их определением атомно-спектрометрическими методами, но и для возможного использования в технологических процессах выделения редкоземельных элементов из техногенных вод различного состава.

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ХЕМИЛЮМИНОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДА ГРАФЕНА

Г. Р. Чермашенцев, С. Т. Овсеенко, М. А. Проскурнин, И. В. Михеев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: chermashentsev96@mail.ru

Активные формы – это молекулы, радикалы, ионы с высокой реакционной способностью, образующиеся в результате клеточного метаболизма. Особое значение для любого аэробного организма имеют активные формы кислорода. К АФК относят: (1) супероксид анион-радикал САР ($^{\bullet}O_2^-$), (2) синглетный кислород ($^1O_2$), (3) пероксид водорода (H_2O_2), (4) гидроксильный радикал ($^{\bullet}OH$), (5) пероксинитрит ($ONOO^-$) и др. В организме АФК играют двойную роль: в умеренных количествах они участвуют в клеточной сигнализации и иммунных реакциях, но при избыточном накоплении АФК вызывают окислительные процессы в организме и повреждают клеточные структуры. Изучение АФК важно для понимания

их роли в биохимических процессах и разработке способов защиты клеток и материалов от их повреждающего воздействия.

Оксид графена (ОГ) представляет собой углеродный наноматериал с уникальной двумерной структурой, насыщенной различными кислородсодержащими группами – потенциальными реакционными центрами. Наличие эпоксидных, гидроксильных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп придаёт ОГ высокую гидрофильность и активные химические свойства, что делает его перспективным материалом для множества применений, включая разработку сенсоров, катализаторов и материалов для биомедицины. Особенно важным направлением является способность ОГ взаимодействовать с радикалами, что может говорить о его нанозимной активности. Нанозимы – класс материалов с ферментоподобной активностью. С момента своего открытия они представляют интерес для исследователей за счет стабильности и дешевизны получения. ОГ – один из возможных нанозимов.

Хемилюминесцентный (ХЛ) метод привлекает внимание благодаря своим уникальным преимуществам, среди которых можно выделить высокую чувствительность, экспрессность и простоту в использовании. Этот метод позволяет быстро обнаруживать АФК, что особенно важно из-за их короткого времени жизни. ХЛ-анализ также не требует внешнего источника света, что делает его одним из самых чувствительных методов обнаружения.

В работе будут описаны различные подходы к генерации активных форм кислорода (супероксид анион-радикал, гидроксил-радикал, пероксинитрит) и радикалов (АВАР), хемилюминесцентные кривые и влияние на них образцов водных дисперсий оксида графена, очищенных диализом и фракционированных мембранами с размерами пор от 0.2 до 70 мкм [1], а также совмещение физико-химических подходов к анализу с кластеризацией образцов как возможный подход к стандартизации образцов водных дисперсий ОГ.

Список источников

1. Benchmarking analytical parameters of chemiluminescent superoxide systems for robust quantification of graphene oxide redox activity / G. R. Chermashentsev, I. A. Poimenova, S. T. Ovseenko [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2026. Vol. 362. 128165. https://doi.org/10.1016/j.saa.2026.128165

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10012).

УДК 543:(55+57+61+620.22)

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПТФЭ

В. С. Шатилов[1], П. А. Задорожный[1], С. В. Суховерхов[1], А. К. Цветников[1], П. С. Дмитренок[2]

[1] Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2] Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г. Б. Елякова ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: shatilov.val@mail.ru

Низкомолекулярный политетрафторэтилен (ПТФЭ) торговой марки «ФОРУМ» [1] является смесью насыщенных и ненасыщенных олигомерных цепочек переработанного ПТФЭ. Продукт получают посредством переработки Фторопласта – 4 с последующим выделением отдельных фракций. ПТФЭ является сложным объектом для хроматомасс-спектрометрических исследований, поскольку он практически не растворим в большинстве растворителей, из-за чего существует проблема пробоподготовки таких образцов для анализа. Наиболее частым решением этой задачи является пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС), так как этот метод позволяет работать с твердыми образцами. Однако не всегда получается добиться полного разрешения пиков на хроматограммах. Особенность такого подхода заключается в деструкции молекул образца при электронной ионизации, что исключает возможность получения молекулярных ионов в масс-спектрах. По этой причине идентификация гомологов фторуглеродов обычно трудна или невозможна, что обуславливает актуальность разработки подходов к исследованию качественного и количественного состава низкомолекулярного ПТФЭ. Цель работы заключалась в оптимизации условий хромато-масс-спектрометрического анализа методом Пи-ГХ/МС для получения, полного или удовлетворительного, разрешения пиков на хроматограммах, позволяющего идентифицировать низкомолекурный ПТФЭ и его фракции. Для идентификации отдельных гомологов в образце и оценки молекулярно-массового распределения были опробованы масс-спектрометрические методы, обеспечивающие более щадящую ионизацию образцов.

Был проведен анализ образцов ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) торговой марки «ФОРУМ», а также его фторированных и не фторированных фракций, полученных методом возгонки. Для исследования использовали методы Пи-ГХ/МС и масс-спетрометрии низкого разрешения с

химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI), а также, метод масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (ЛДИ). Для методов APCI и ЛДИ использовался режим регистрации отрицательных ионов. Пробоподготовка заключалась в суспендировании образцов в перфтордекалине (ПФД). Для стабилизации и более равномерного распределения дисперсии порошка, образцы помещались в ультразвуковую ванну на 15 минут.

При Пи-ГХ/МС-анализе суспенидированный образец нагревали до температуры 400°С с последующим разделением на колонке средней полярности Restek MXT-200 (фаза -трифторпропилметил полисилоксан). Масс-спектры получали посредством электронной ионизации. Пик растворителя (ПФД) на хроматограмме вырезан, таким образом на рис. 1 приведены пики фторуглеродов с количеством атомов углерода более 10. На хроматограмме УПТФЭ «ФОРУМ», наблюдается более 60 пиков фторуглеродов, для которых коэффициент разрешения составил $R_s \geq 1$. Пики некоторых гомологов имеют неправильную форму из-за частичного разрешения их насыщенных (m/z = 69, 119, 169, 219 и т.д.) и ненасыщенных компонентов (131, 181, 231, 281 и т.д). В масс-спектрах «ФОРУМА» пики серий насыщенных (C_nF_{2n+1}) и ненасыщенных (C_nF_{2n-1}) ионов являются характерными [2]. На хроматограммах фракций пики гомологов относятся к фторуглеродам с более короткой длиной цепи и также имеют неправильную форму из-за частичного разрешения их насыщенных и ненасыщенных компонентов.

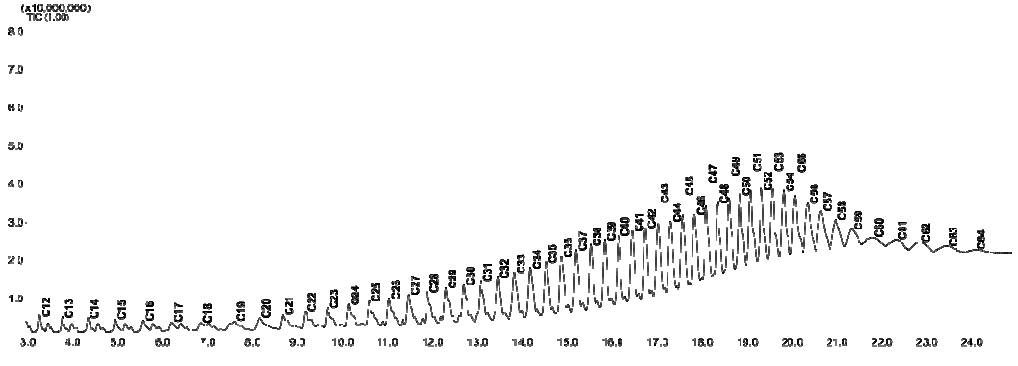


Рис. 1. Пи-ГХ/МС хроматограммы образца УПТФЭ «ФОРУМ»

Была показана возможность анализа фторуглеродов методом APCI. В масс-спектре оригинального УПТФЭ «ФОРУМ», основная часть идентифицированных пиков относится к серии ненасыщенных ионов от C_8 до C_{27}. Также, преобладание пиков серии ионов C_nF_{2n-1} наблюдается и при анализе фракций, только обнаруженные пики относятся к фторуглеродам с более короткими молекулярными цепочками. Также на масс-спектрах

наблюдаются серии насыщенных кислородсодержащих ионов ($C_nF_{2n-1}O$) с m/z = 597, 747 и 797.

Методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией были исследованы твердые образцы УПТФЭ «ФОРУМА» и его низкомолекулярных фракций. Полученный таким образом масс-спектр оригинального образца «ФОРУМА» демонстрирует преобладание пиков ненасыщенных компонентов. При этом распределение пиков указывает на вероятную деструкцию образца в результате лазерной абляции, поскольку количественно преобладают пики более легких компонентов. Анализ фракций показал наличие других ионов фторуглеродов, не относящихся к характерным C_nF_{2n+1} и C_nF_{2n-1} сериям. Это серии различных кислородосодержащих и водородосодержащих фторуглеродов, наличие которых в образце может быть следствием как синтеза, так и анализа. Наибольшее содержание вышеуказанных компонентов наблюдается в легких и не фторированных фракциях.

Список источников

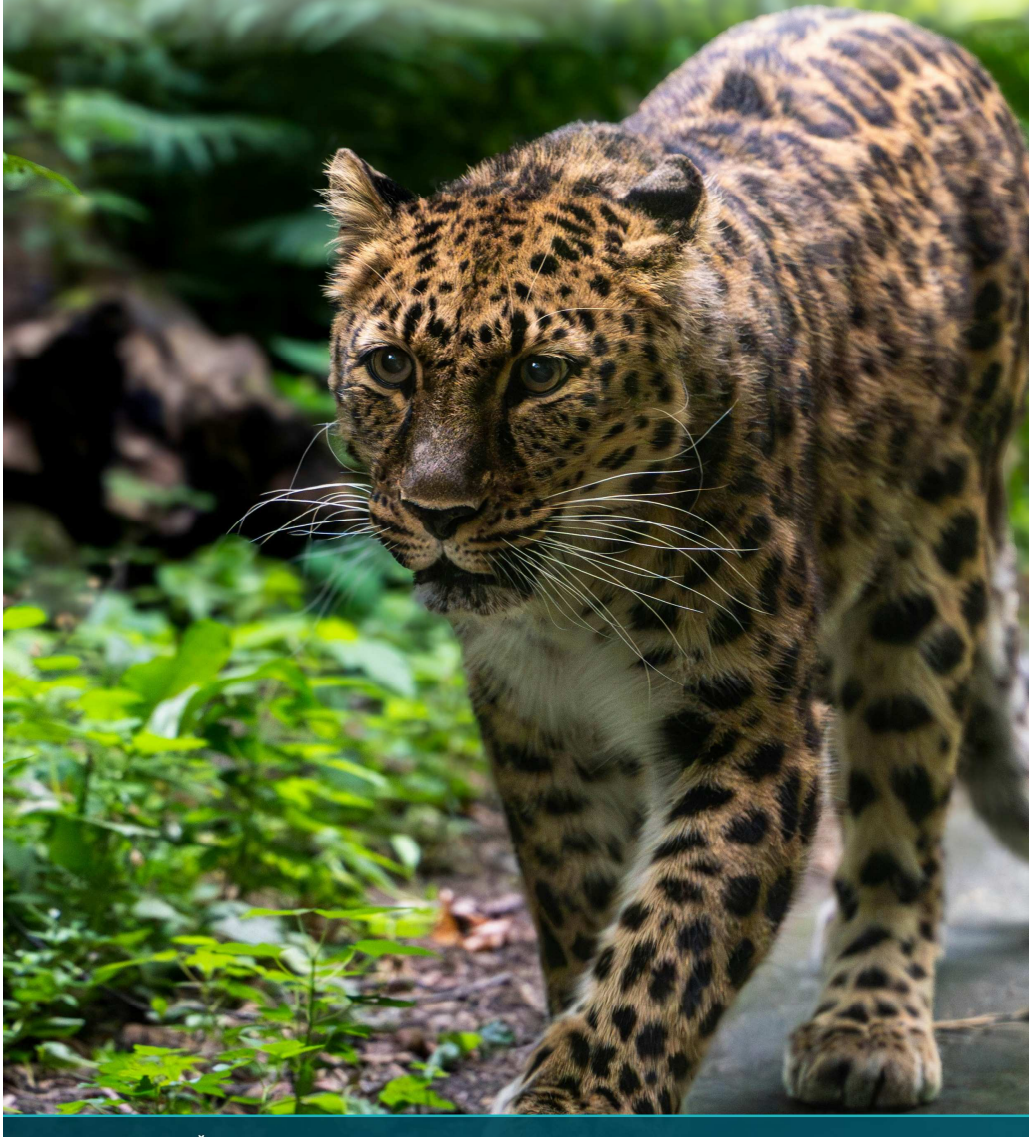
1. Патент № 2212418 C1 Российская Федерация, МПК C08F 114/26, C08F 14/26, C08L 27/18. Способ получения ультрадисперсного политетрафторэтилена и дисперсия на его основе: № 2002122579/04: заявл. 20.08.2002: опубл. 20.09.2003 / В. И. Салдин, А. К. Цветников, В. М. Бузник; заявитель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. – EDN ZNOQHB.

2. Шатилов В. С., Задорожный П. А., Суховерхов С. В. Пиролиз и хромато-масс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов // Вестник ДВО РАН. 2025. № 4. С. 146-159.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН в рамках государственного задания FWFN-2025-0001.

СЕКЦИЯ 6

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ, СПОСОБЫ И СИСТЕМЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ



ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ЛЕОПАРД

Фото: Niels Baars · Unsplash License

УДК 543.05+543.07

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ПРОТОЧНОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А. В. Булатов

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.bulatov@spbu.ru

Одним из общих решений для выполнения массового химического анализа остаётся его автоматизация и миниатюризация на принципах проточных методов. Универсальность проточных методов и наличие широкого ассортимента детекторов способствуют развитию этого направления для автоматизированного химического анализа различных объектов. Вместе с тем проточные методы имеют ограничения при анализе проб сложного состава и при определении микрокомпонентов, что связано с недостаточной селективностью и чувствительностью применяемых проточных детекторов. Для устранения таких ограничений проточные методы успешно сочетают с методами разделения и концентрирования. В гидравлические схемы преимущественно включают устройства для разделения и концентрирования, обеспечивающие быстрый массоперенос целевых аналитов для достижения высокой производительности анализа. Среди множества методов разделения и концентрирования наиболее востребованными в проточном анализе остаются методы, основанные на массопереносе через мембраны и различиях в межфазном распределении разделяемых веществ. В данном докладе будут рассмотрены достижения в области проточного химического анализа, включающего мембранные, хроматомембранные, микроэкстракционные (жидкость-жидкость) и сорбционные методы разделения и концентрирования.

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

УДК 543.05+543.07

СМАРТФОН-ОРИЕНТИРОВАННАЯ ЦИФРОВАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ

М. А. Гавриленко[1], Н. В. Саранчина[1], К. В. Серебряков[2], Н. А. Гавриленко[1]

[1] Томский государственный университет, г. Томск, Россия
[2] Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
E-mail: dce@mail.ru

Представлен ряд возможностей использования метода цифровой колориметрии в сочетании с оптическими полиметакрилатными сенсорами (ПММ) для внелабораторных исследований. В отличие от традиционных фотометрических и люминесцентных методов, колориметрический подход позволяет анализировать как окрашенные, так и флуоресцирующие образцы в рамках единого аппаратурного решения. Метод обладает надежной аналитической базой, включающей методы математической и статистической обработки данных, разнообразные подходы к формированию аналитического сигнала, а также возможность применения нейронных сетей для интерпретации результатов.

Важным фактором, способствующим популяризации метода, является использование смартфонов в качестве аналитических устройств. Смартфоны могут быть оснащены специализированными приложениями, способными регистрировать различные типы оптических сигналов (флуоресценция, люминесценция, RGB-пикселизация), интерпретацию сигнала и расчеты, а также визуализацию результата. Такой подход обеспечивает возможность проведения анализа в режиме реального времени и организации дистанционного химического мониторинга, что имеет важное значение для оперативного контроля состояния окружающей среды.

Специфичность и эффективность разработанных решений во многом обусловлена уникальной комбинацией механизма формирования аналитического сигнала в объеме ПММ в сочетании с концентрированием аналита по механизму твердофазной экстракции, выбранной колориметрической системы и оценки полученных первоначальных данных. Разработан математический аппарат для колориметрического анализа с использованием прозрачной ПММ в качестве сенсора. В варианте цифрового колориметрического определения, смартфон выступал как колориметрическое устройство для получения и обработки цифрового изображения сенсора. Цифровой сигнал, получаемый через изменение цвета в различных сис-

темах координат, является колориметрической характеристикой, связанной с концентрацией анализируемого вещества в образце.

Примеры использования ПММ для определения соединений и анионов с последующей цифровой обработкой изображения для решения задач экологического мониторинга показаны в таблице. Совершенствование практических методик позволяет использовать совместно с цифровыми технологиями такие аналитические эффекты, как усиление флуоресценции комплексов с редкоземельными металлами, колориметрию плазмонного резонанса или изменение размера/формы наночастиц металлов в присутствии аналита.

Использование цифровой колориметрии в экологическом мониторинге и контроле качества пищевой продукции вне лаборатории позволяет исключить транспортировку образцов при определении на месте отбора и снизить количество пробы за счет эффекта концентрирования вещества в объеме ПММ.

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

УДК 543.426

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПММ-Eu(III)

Н. А. Гавриленко[1], Н. В. Саранчина[1], А. А. Дамзина[1]
М. А. Гавриленко[2]

[1] Томский государственный университет, г. Томск, Россия
[2] Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
E-mail: dce@mail.ru

Обеспечение безопасности пищевой продукции невозможно без строгого контроля остаточных количеств ветеринарных препаратов, особенно противомикробных средств. Интенсивное использование тетрациклинов в животноводстве, обусловленное их доступностью и высокой биологической активностью, создает потенциальные риски для здоровья потребителей. В связи с этим нормативные документы (СанПиН 2.3.2.1078-01, регламенты ЕС) устанавливают жесткие предельно допустимые концентрации тетрациклинов (ТЦ) в продуктах питания, что требует разработки высокочувствительных и экспрессных методик анализа. Одним из перспективных подходов к определению тетрациклина является использование

сенсибилизированной люминесценции ионов Eu(III). Они эффективно взаимодействуют с β-дикетонной структурой тетрациклина, образуя хелатные комплексы с высоким квантовым выходом и длительным временем жизни возбужденного состояния, что обеспечивает высокую специфичность и чувствительность детектирования. Твердофазная экстракция (ТФЭ) имеет преимущества перед жидкостной: она не требует токсичных растворителей, позволяет концентрировать аналит и регистрировать сигнал непосредственно на твердофазном экстрагенте. Наибольшую эффективность обеспечивают полиметакрилатные матрицы благодаря стабильности и прозрачности, что снижает фоновый сигнал и потери света.

Цель работы – исследование возможности использования полиметакрилатной матрицы, модифицированной ионами Eu(III), для извлечения и количественного определения тетрациклина методом твердофазной люминесценции.

В качестве твердофазного экстрагента использовали полимерную композицию на основе полиметакрилата с добавлением полиэтиленгликоля-400 (ПЭГ-400), полученную методом радикальной полимеризации в массе в форме оптически прозрачных пластин размером 4×4 мм. Гидрофобный полимерный каркас обеспечивал механическую стабильность, а гидрофильные домены ПЭГ-400 способствовали диффузии аналита в матрицу. Иммобилизацию ионов Eu(III) в ПММ (ПММ-Eu(III)) проводили из 1% раствора $EuCl_3$ при постоянном перемешивании на мультиротаторе MultiBioRS-24 в течение 2 минут. Для твердофазной экстракции ТЦ образцы ПММ-Eu(III) помещали в градуированные пробирки с раствором тетрациклина различной концентрации (pH 9,18, боратный буфер) и перемешивали в течение 60 минут. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре СОЛАР. Исследовали два подхода к определению тетрациклина: turn-on (увеличение сигнала при связывании ТЦ) и turn-on-off-on (предварительное гашение люминесценции OH^--группами с последующим восстановлением при замещении на ТЦ). Схема экспериментов представлена на рис. 1. Для цветометрического анализа пластины ПММ-Eu(III) после контакта с ТЦ облучали УФ-светом (365 нм), фотографировали на смартфон и обрабатывали в программе «Колориметр» с определением координат RGB.

Подход turn-on-off-on обеспечивает большую разницу интенсивности сигнала по сравнению с turn-on, что повышает чувствительность определения. На рис. 2 представлены спектры возбуждения и люминесценции образцов после контакта с растворами ТЦ различной концентрации. В спектре возбуждения наблюдается полоса при 390 нм, в спектре люминесценции – характерный максимум при 620 нм, соответствующий излучению Eu(III). Интенсивность люминесценции ПММ-Eu(III) при 620 нм линейно возрастает с увеличением концентрации тетрациклина в диапазоне от 0,005 до 0,1 мг/л.

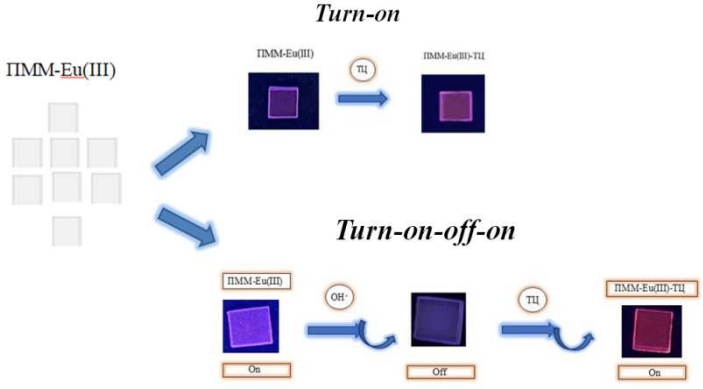


Рис. 1. Схема твердофазной экстракции и определения ТЦ в ПММ-Eu(III) с использованием подходов turn-on и turn-on-off-on

Дополнительно была оценена возможность использования цифровой цветометрии. ПММ-Eu(III) после контакта с анализируемым раствором тетрациклина фотографировали на смартфон. Полученные цифровые изображения обрабатывали с помощью приложения Color Crab и определяли цифровые координаты RGB для каждой пластины. Наибольшие изменения наблюдались по красному каналу (R), что соответствует полосе излучения 620 нм. Также был применен ратиометрический подход, основанный на соотношении интенсивностей двух каналов (R/B), где B служит референсом (не зависит от аналита), а второй чувствителен к целевому компоненту. Аналитический сигнал R/B линейно зависит от концентрации ТЦ в диапазоне 0,005–0,1 мг/л.

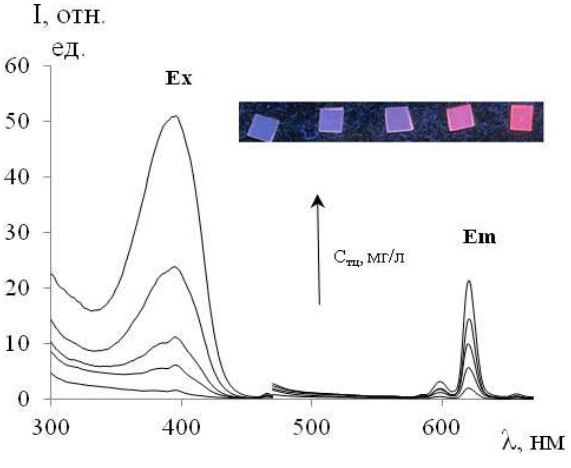


Рис. 2. Спектры возбуждения (E_m) и люминесценции (E_m) после контакта с раствором ТЦ различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0,005; 3- 0,01; 4- 0,05; 5 – 0,10 мг/л

В результате работы показано, что полиметакрилатная матрица, модифицированная ионами Eu(III), может быть эффективно использована для твердофазной экстракции и люминесцентного определения тетрациклина в диапазоне определяемых концентраций 0,005–0,1 мг/л. Подход turn-on-off-on позволяет повысить чувствительность анализа. Цифровая цветометрия может служить доступной альтернативой спектрофлуориметрическому детектированию.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

УДК 543.05+543.07

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ СТОЯЧЕЙ ВОЛНЫ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И РАЗДЕЛЕНИИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Р. Х. Дженлода, В. М. Шкинев

ФГБУН «Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского» РАН, г. Москва, Россия
E-mail: dzhenloda@geokhi.ru

Современный анализ природных вод требует разработки эффективных методов выделения и концентрирования твердых частиц, включая взвешенные вещества, минеральные частицы и микропластик. Наиболее распространенные методы пробоподготовки, такие как фильтрация и центрифугирование, обладают рядом существенных недостатков: высокой трудоемкостью, ограничением объема обрабатываемых проб, возможной агрегацией частиц и изменением их исходных физико-химических свойств. Это может приводить к снижению достоверности результатов последующего анализа.

Перспективной альтернативой является использование ультразвукового поля стоячей волны, основанного на воздействии акустических сил, обеспечивающих удерживание, концентрирование и разделение твердых частиц в потоке жидкости. Применение данного подхода позволяет осуществлять пробоподготовку без непосредственного контакта с механическими элементами, что способствует сохранению структуры частиц, уменьшению риска загрязнения пробы и снижению потерь исследуемого материала.

В работе исследована возможность концентрирования частиц различной природы, включая кремнезем, оксид железа и полимерные материалы. Полученные результаты подтверждают эффективность использования ультразвукового поля стоячей волны для концентрирования и селективного разделения твердых частиц как при анализе различных объемов проб.

Особый интерес представляет применение разработанного подхода для концентрирования полимерных частиц, включая микропластик, с их последующим анализом методом пиролитической газовой хроматографии. Сочетание ультразвукового концентрирования с пиролитической газовой хроматографией позволяет повысить эффективность пробоподготовки, уменьшить потери аналита и обеспечить надежное качественное и количественное определение микропластика в природных водах.

Таким образом, использование ультразвукового поля стоячей волны является перспективным направлением совершенствования методов анализа природных вод. Разработанный подход обеспечивает эффективное концентрирование и селективное выделение твердых частиц различной природы, способствует повышению чувствительности аналитических методов и расширяет возможности экологического мониторинга объектов окружающей среды.

Работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

УДК 543.05+543.07

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. Л. Колесниченко, И. А. Платонов, И. Н. Колесниченко

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева (Самарский университет), г. Самара, Россия
E-mail: irniks@mail.ru

Стандартные газовые среды широко используются в аналитической практике для обеспечения единства измерений, контроля качества, а также создания атмосфер для ускоренных испытаний. Ассортимент аттестованных государственных стандартных образцов достаточно широк и коммерчески доступен, однако возможности их применения во внелабо-

раторных условиях ограничено. Для решения этих задач используют динамические методы получения газовых смесей [1, 2].

В работе показана возможность применение хромато-десорбционных систем (ХДС) для получения газовых в диапазоне менее 10 ppm. Выявлено, что буферная ёмкость в значительной степени определяется градиентом концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть обеспечен не только количеством нанесенного аналита, но и геометрическими особенностями системы: для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, буферная ёмкость формируется за счет разности масс сорбента, что по эффективности аналогично 25 % градиенту концентрации в начальной части системы при равной массе аналита и сорбента.

ХДС инъекционного типа, эксплуатируемые в дискретном режиме, показывают большую эффективность (больше стабильность поддержания квазипостоянства концентрации и меньшее СКО квазипостоянной концентрации) – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, что обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, за счет чего перераспределение аналита происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки аналита на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. В таких системах оптимальным является не более, чем двукратное превышение диаметра трубчатой проточной системы и выходного патрубка является.

Апробация предложенных подходов при выполнении количественного определения ЛГОС по методике «введено-найдено» на примере четыреххлористого углерода (в диапазоне концентраций 8-1 ppm) показала эффективность применения хромато-десорбционных систем в динамическом режиме и иъекционных систем в дискретном режиме с автоматическим дозированием. Отклонение от опорного значения не превышает 20–24 %. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан (для диапазона концентраций от 1 до 0,1 ppm).

Список источников

1. Vitenberg A. G., Konopel'ko L. A. Parofaznyj gazohromatograficheskij analiz: metrologicheskie prilozheniya // Zhurnal analiticheskoj himii. 2011. № 66(5). P. 452–472.

2. Gorbacheva A. R., Rodinkov O. V. Hromatomembrannoe generirovanie standartnyh gazovyh smesej letuchih organicheskih soedinenij na urovne ppm // Analitika i kontrol'. 2018. № 22(3). P. 267–272.

УДК 543.05+543.07

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕТОДИК КОНТРОЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРХАЛКОНОВ В КАЧЕСТВЕ ГИДРОФОБНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

А. В. Ластовка[1,2], О. Д. Петухова[1], А. С. Байраш[1], С. Ю. Петракова[1], Е. А. Соболева, Е. В. Васильев[1]

[1] НИОХ СО РАН, г. Новосибирск. Россия
[2] Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск. Россия
E-mail: lastovka@nioch.nsc.ru

Разработка полимерных и композиционных материалов с заданными свойствами в условиях санкционного давления стало одной из приоритетных задач органической химии, в частности материаловедения. Неотъемлемой частью разработки таких новых материалов является определение чистоты, исследование термических и гидрофобных свойств комплексом физико-химических методов анализа, включая спектральные и хроматографические методы.

Диэлектрические покрытия являются одним из ключевых компонент EWOD-устройств (Electrowetting-on-dielectric). Начальный этап включает синтез новых производных полифторхалконов – прекурсоров фторированных полимеров акрилатного, акриламидного и эпоксидного типа, в том числе и cross-linking мономеров. Из мономеров далее получали полимеры в условиях радикальной полимеризации, на основе которых далее получали полимерные слои на подложке для исследования гидрофобных, диэлектических и термических свойств.

Для определения содержания остаточных анионов в мономерах синтезированных халконов были разработаны условия анализа методом ионной хроматографии. Анализ водных растворов проводили на ионном хроматографе Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC, оснащенном аналитической колонкой AS11-HC-4μm (2×250 mm) и предколонкой AG11-HC-4μm (2×50 mm). Элюент генерировался электролитически с использованием деионизованной воды типа I (18.2 МОм/см) и гидроксида калия из картриджа Dionex EGC 500 KOH. На выходе из колонки анионы определяются при помощи кондуктометрического детектора после подавления фонового сигнала. Далее представлены оптимизированные условия ионнохроматографического анализа. Для определения фторида, хлорида, ацетата и акрилата. Элюент (режим элюирования): 0–8 мин 1 мМ KOH, 8–8,6 мин 1–10 мМ KOH, 8,6–12 мин 10 мМ KOH, 12–13 мин 10–30 мМ

КОН, 13–23 мин 30 мМ КОН, 23–23,6 мин 30–1 мМ КОН, 23,6–30 мин 1 мМ КОН (градиентный). Скорость потока элюента, мл/мин – 0,350. Температура термостата колонки, °С – 30. Объем петли, мкл – 25. Время анализа, мин – 30. Для определения сульфата и нитрата. Элюент (режим элюирования): 25 мМ КОН (изократический). Скорость потока элюента, мл/мин – 0,350. Температура термостата колонки, °С – 30. Объем петли, мкл – 25. Время анализа, мин – 10.

Разработаны условия определения содержания примесей металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) в образцах исследуемых мономеров. Определение элементных примесей выполняли на спектрометре МП-АЭС 4100 (Agilent Technologies, Inc., Санта Клара, Калифорния). Для определяемых элементов оптимизированы инструментальные параметры: λ – длина волны (нм), t чтения – время чтения (с) – 3 с, t забора – время забора (с) – 15 с, t стабилизации – время стабилизации (с) – 15 с, n – количество определений – 3, v – скорость насоса (об/мин) – 15 об/мин. Длины волн элементных примесей: Al – 396.152 нм, Co – 340.512 нм, Ni – 361.939 нм, Cu – 324.754 нм, Mo – 379.825 нм, Zn – 213.857 нм, Mn – 403.076 нм, Cr – 425.433 нм, Fe – 371.993 нм, K – 766.491 нм, Na – 588.995 нм, Ca – 393.366 нм. Применяя полученные градуировочные зависимости, аналитический сигнал в образце был пересчитан в процентное содержание примеси.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ) проводилась с использованием аналитической системы ГПХ Agilent 1200 серии (Agilent Technologies Inc., Санта-Клара, Калифорния, США), включающей рефрактометрический детектор и диодно-матричный детектор и колонку Zorbax PL gel Mixed-C (300*7,5 мм, 5 мкм). Подвижная фаза представляла собой ТГФ. Режим элюирования – изократический. Скорость потока подвижной фазы – 1 мл/мин. Температура колонки: 35 °C. RID: температура оптического блока – 35 °C, полярность – положительный режим, автоматическая регенерация после анализа – выключена, ширина пика – 0,2 мин. Объем вводимой пробы: 20 мкл. В качестве стандартов использовали индивидуальные фракции полистирола с сертифицированными значениями молекулярных масс (Agilent Technologies Inc., Санта-Клара, Калифорния, США). Разработанные условия позволяют контролировать процесс полимеризации при получении растворов полимеров. Также после того, как будут подобраны оптимальные условия полимеризации будет рассчитан показатель полидисперсности (D) полученных образцов.

Сшитые полимерные слои на подложках были протестированы с помощью EWOD-метода (ElectroWetting On Dielectric). Были измерены углы смачивания капли электролитической жидкости на гидрофобных поверхностях полифторированных полифторхалконов (рис. 1). На основе полученных данных будут произведены скрининговые исследования,

направленные на нахождение лучшего сочетания фторсодержащих полимеров на базе полифторхалконов для получения полимерных слоев и протестированы составы водно-солевых жидкостей с целью определения токопроводящих и ионных свойств EWOD-методом.



Рис. 1. Изображение капли электролита на поверхности пленки полифторхалкона

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 25-73-00340 «Новые полимеры на основе полифторхалконов в качестве гидрофобных диэлектрических покрытий для жидкостных электроуправляемых линз».

УДК 543.05+543.07

МАГНИТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. В. Максимова, О. Б. Моходоева

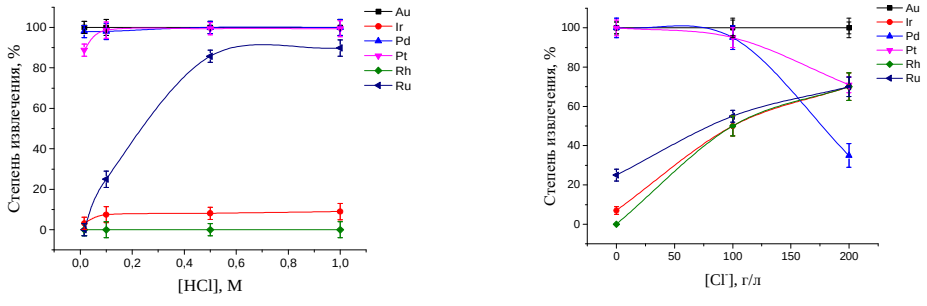
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
г. Москва, Россия
E-mail: valeriyamaksimova6@gmail.com

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой быстро развивающийся класс «умных» и экологически безопасных материалов, открывающих новые возможности в аналитической химии [1]. Их использование в качестве модификаторов сорбционных материалов позволяет целенаправленно настраивать селективность извлечения за счет варьирования исходных компонентов. Вместе с тем, число работ в этой области пока ограничено [2]. Вероятно, это связано со сложностью сохранения структуры ГЭР и их физико-химических свойств как на этапе

синтеза сорбентов, так и в процессе твердофазной экстракции. Критически важно предотвратить разрушение водородных связей, ответственных за формирование ГЭР и, как следствие, за их уникальные экстракционные свойства.

В настоящей работе проведены исследования по синтезу магнитных наночастиц, модифицированных ГЭР на основе триоктилфосфиноксида (ТОФО) и бутанола, предназначенных для извлечения благородных металлов. Показано, что способ получения и состав реакционной среды оказывают существенное влияние на структуру ГЭР, нанесенного на твердый носитель. В сорбенте Fe_3O_4@ПЭГ@ТОФО/бутанол, полученном методом межфазного синтеза [3], сохраняется структура ГЭР и возможно достижение баланса гидрофобно-гидрофильных свойств, необходимого для использования сорбента в водных растворах. В отличие от межфазного синтеза, где ключевую роль в сохранении водородных связей играет присутствие полиэтиленгликоля, нанесение ГЭР на поверхность магнитных наночастиц методом традиционного импрегнирования приводит к разрушению ГЭР и улетучиванию спирта в процессе синтеза.

Изучены закономерности извлечения благородных металлов – Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru – с использованием полученного магнитного сорбента. На рис. 1 приведены данные по степени извлечения металлов из солянокислых растворов в зависимости от концентрации HCl и хлорид-иона.



а б

Рис. 1. Степень извлечения благородных металлов в зависимости от концентрации HCl (а); содержания Cl^- (при 0.1 M HCl) (б)

Показано, что сорбент Fe_3O_4@ПЭГ@ТОФО/бутанол обеспечивает количественное извлечение золота, платины и палладия из растворов 0.1 – 1 M HCl, тогда как добавление в систему избытка хлорид-иона повышает эффективность извлечения инертных комплексов родия, иридия и рутения (до 70 % при содержании Cl^- 100 г/л). Определены оптимальные условия магнитной твердофазной экстракции благородных металлов и их

последующего элюирования 0.5 М раствором тиомочевины в 0.5 М HCl. За счет координационно-сольватационного механизма извлечения достигается высокая селективность сорбента Fe_3O_4@ПЭГ@ТОФО/бутанол по отношению к благородным металлам в присутствии ряда типичных макрокомпонентов первичного и вторичного платиносодержащего сырья (Cu, Ni, Fe, Mg, Al, Pb).

Разработан способ магнитной твердофазной экстракции благородных металлов с их последующим определением методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Установлены низкие пределы обнаружения (от 0.05 до 0.35 мкг/л) и высокая точность определения, при которой относительное стандартное отклонение не превышает 4.9%. Практическая применимость разработанного способа продемонстрирована на примере анализа платиновой руды SARM AMIS 0192 и модельного раствора отработанного автомобильного катализатора.

Список источников

1. Mokhodoeva O. Alternative Extraction Systems for Precious Metals Recovery: Aqueous Biphasic Systems, Ionic Liquids, Deep Eutectic Solvents Extraction. Metallurgy – New Perspectives. – IntechOpen, 2023. https://doi.org/10.5772/intechopen.113354

2. Максимова В. В., Марютина Т. А., Моходоева О. Б. Сорбционные материалы для концентрирования платиновых металлов // Журнал аналитической химии. 2025. Т. 80, № 9. С. 883–903. https://doi.org/10.31857/S0044450225090012

3. One-pot synthesis of magnetic nanoparticles functionalized by green coatings / V. Maksimova, O. Mokhodoeva, V. Shkinev, R. Dzhenloda // Journal of Nanoparticle Research. 2024. Vol. 26. Article 229. https://doi.org/10.1007/s11051-024-06143-8

Работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

УДК 543.054

ФЛОРОГЛЮЦИН-МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА

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

Сургутский государственный университет, г. Сургут, Россия
E-mail: petrova_juju@surgu.ru

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) остаются одним из наиболее перспективных классов селективных сорбентов для пробоподготовки и извлечения природных биологически активных соединений [1, 2]. Для анализа флавоноидов особый интерес представляют гидрофильные молекулярно-импринтированные смолы (МИС), пригодные для работы в водных средах и получаемые по относительно простым методикам [3]. Целью работы являлась разработка флороглюцин-меламин-формальдегидных смол с молекулярными отпечатками кверцетина для его селективного сорбционного извлечения из водных растворов и растительных экстрактов.

В данной работе получали флороглюцин-меламин-формальдегидные смолы (ФМФ) с молекулярными отпечатками кверцетина путем полимеризации в объеме (МИС) и в присутствии носителей (ПМИС) – наноструктурированного кремнезема [4] (SiO_2@ФМФ) или силанизированных магнитных наночастиц [5, 6] (МНЧ@ФМФ). Полимеризацию в объеме проводили в присутствии порогена: полиэтиленгликоля с молекулярной массой 4000, 6000 и 10000 Да (ФМФ-4К, ФМФ-6К и ФМФ-10К). Полученные материалы исследовали методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракции, дифференциального термического анализа и БЭТ. Отмывку образцов ФМФ проводили смесью этанол:вода 4:1 (по объему). Повторное связывание кверцетина характеризовали методом статической сорбции, концентрацию сорбата в растворе контролировали спектрофотометрическим методом.

Было показано, что увеличение молекулярной массы полиэтиленгликоля в случае объемной полимеризации сопровождается укрупнением частиц и ростом сорбционной емкости. Для ряда ФМФ-4К– ФМФ-6К–ФМФ-10К модальный диаметр частиц МИС возрастал от 19 до 79 мкм, а максимальная сорбционная емкость достигала 4,7 мкмоль/г кверцетина для образца ФМФ-10К. Максимальная степень извлечения для него составила 42,6 %, а импринтинг-фактор (IF) – 1,41. Исследованные SiO_2@ФМФ и МНЧ@ФМФ отличались более высокой удельной поверхностью (143–286 $м^2$/г) по сравнению ФМФ-смолами (2–46 $м^2$/г) и сохраняли термическую стабильность как минимум до 200 °С.

Среди ПМИС эффект молекулярного импринтинга наблюдали для образца SiO_2@ФМФ: максимальная сорбционная емкость составила 3,8 мкмоль/г, степень извлечения — 36,9 %, а импринтинг-фактор достигал 1,65 уже через 5 мин сорбции. Это свидетельствует о большей доступности центров распознавания на поверхности частиц ФМФ, полученных в присутствии мезопористого кремнезема.

Кинетика сорбции кверцетина для всех образцов ФМФ смол лучше описывается моделью псевдо-второго порядка ($R^2 > 0,96$), что указывает на определяющую роль взаимодействия адсорбата с активными центрами

сорбента (хемосорбционный характер лимитирующей стадии). Анализ диффузионных моделей Бойда и Морриса–Вебера показал нелинейный характер зависимостей, свидетельствующий о смешанно-диффузионном механизме массопереноса. Изотермы сорбции кверцетина для большинства исследованных образцов МИС и ПМИС описываются моделью Фрейндлиха (R^2 = 0,874–0,976), что подтверждает неоднородность центров связывания на поверхности частиц.

Селективность повторного связывания полученных образцов оценивали по отношению к нарингенину (структурный аналог кверцетина), рутину (гликозид кверцетина) и салицину (фенолгликозид). Было показано, что ни один из образцов ФМФ МИС и НИС не сорбировал салицин, что подтверждает определяющую роль структуры флавоноида при взаимодействии с молекулярно-импринтированной матрицей. Максимальная сорбционная емкость МИС возрастала с увеличением молекулярной массы ПЭГ от 4,9 мкмоль/г (ФМФ-4К) до 16,4 мкмоль/г (ФМФ-10К) нарингенина. Максимальный импринтинг-фактор при повторном связывании нарингенина наблюдали для ФМФ-4К (IF = 3,48). Максимальная сорбционная емкость МИС при повторном связывании рутина составила 6,6 мкмоль/г (ФМФ-6К), а IF достигал ~1,9–1,97 для ФМФ-6К и ФМФ-10К, что можно объяснять дополнительными водородными связями гликозидного фрагмента рутина с гидрофильной матрицей смолы.

Таким образом, полученные ФМФ-смолы представляют интерес как гидрофильные селективные сорбенты для сорбционного концентрирования кверцетина и его структурных аналогов. Наиболее перспективными оказались ФМФ-10К МИС: максимальная сорбционная емкость 4,7 мкмоль/г кверцетина; и SiO_2@ФМФ ПМИС, сочетающий при повторном связывании кверцетина эффект импринтинга (IF 1,65) и быстрое связывание аналита (5 мин). Показано, что кверцетин выступает шаблонным темплатом для последующего извлечения ФМФ МИС нарингенина и рутина. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых материалов для пробоподготовки растительных объектов и концентрирования флавоноидов [7].

Список источников

1. Sobiech M., Luliński P. Molecularly imprinted solid phase extraction – Recent strategies, future prospects and forthcoming challenges in complex sample pretreatment process // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2024. Vol. 174. Article 117695. DOI: 10.1016/j.trac.2024.117695.

2. Zhang L., Yu H., Chen H., Huang Y., Bakunina I., de Sousa D.P., Sun M., Zhang J. Application of molecular imprinting polymers in separation of active compounds from plants // Fitoterapia. 2023. Vol. 164. Article 105383. DOI: 10.1016/j.fitote.2022.105383.

3. Petrova Yu.Yu., Bulatova E.V., Zelentsov D.O., Mateyshina Yu.G. Hydrophilic molecularly imprinted phenol-amine-formaldehyde resins // Chimica Techno Acta. 2023. Vol. 10, no. 3. Article 202310310. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.3.10.

4. Cen S., Chen Y., Tan J., Zhong Y., Luo X., Pan X., Wang H., He R. The fabrication of a highly ordered molecularly imprinted mesoporous silica for solid-phase extraction of nonylphenol in textile samples // Microchim. J. 2021. V. 164. P. 105954. DOI: 10.1016/j.microc.2021.105954.

5. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A., Medvedeva T., Shchetinin I. High-energy plasma dynamic synthesis of multiphase iron oxides containing Fe_3O_4 and ε-Fe_2O_3 with possibility of controlling their phase composition // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 637. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.019.

6. Ulu A., Noma S.A.A., Koytepe S., Ates B. Magnetic Fe_3O_4@MCM-41 core–shell nanoparticles functionalized with thiol silane for efficient L-asparaginase immobilization // Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 2018. V. 46. Suppl. 3. P. S917–S927. DOI: 10.1080/21691401.2018.1478422.

7. Petrova Yu.Yu., Bulatova E.V., Sevast'yanova E.V., Mateyshina Yu.G. Quercetin-imprinted monolithic polymer // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 31, part 3. P. 555–557. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.213.

УДК 543.05+543.07

МИКРОФЛЮИДНЫЕ СИСТЕМЫ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ РОБОТИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

И. А. Платонов[1], В. И. Платонов, Т. В. Платонова[2]

[1] Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва, г. Самара, Россия
[2] ООО «Планима-Синтез», г. Самара, Россия
E-mail: pia@ssau.ru

Анализ воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов, атмосферного воздуха и других газовых сред проводится высокоэффективной газовой хроматографией, при этом как правило анализируются вещества с числом атомов углерода до 20 единиц (предельные и непредельные углеводороды, кислоты, галогенсодержащие соединения, альдегиды, кетоны, меркаптаны и т. д.). Диапазон определяемых концентраций от единиц трехмиллионных долей до высокого числа миллионных долей в промышленных выбросах. Расширение спектра анализа воздушных сред связано с созданием в том числе карбоновых полигонов, для которых основными парниковыми газами являются углекислый газ, метан, закись азота. Все это делает актуальным разработку газохроматографических роботизиро-

ванных систем и методов непрерывного online-мониторинга различных объектов окружающей среды.

Необходимо отметить, что газохроматографическое определение летучих органических и неорганических соединений более чем на 80% проводится с использованием пробоподготовки, которая имеет большое количество артефактов и недостатков, связанных с сорбцией микропримесей на стенках сосуда, химическим взаимодействием микропримесей, конденсацией влаги, образованием аэрозоля. Трудности связаны и с десорбцией, транспортировкой пробы, длительностью проведения анализа и его сложностью. Все вышесказанное приводит к необходимости создания микрофлюидных газохроматографических МЭМС-систем, в том числе микрофлюидных термодесорберов, обеспечивающих возможность работать при больших скоростях газа-носителя с высокой селективностью сорбции летучих веществ, а также обеспечение нагрева за короткий промежуток времени. При этом обеспечивается возможность однократного и многократного использования МЭМС-концентраторов.

Использование МЭМС-колонок и новых видов адсорбентов преконцентраторов обеспечивает воспроизводимые метрологические характеристики МЭМС-газохроматографических систем и возможность создания их весом не более килограмма на различных платформах, в том числе на летательных аппаратах.

УДК 543.05+543.07

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А. С. Почивалов, А. В. Булатов

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.pochivalov@spbu.ru

Методы жидкостной (микро)экстракции широко используются в химическом анализе для извлечения и концентрирования аналитов из различных матриц при минимальном расходе экстрагентов с высокой экспрессностью. Однако зачастую в качестве экстрагентов выступают летучие и токсичные органические растворители. В связи с этим особое внимание уделяется поиску и изучению новых эффективных экологически

безопасных растворителей. Такие экстрагенты представлены в том числе супрамолекулярными растворителями, получаемыми из мицеллярных растворов разнообразных амфифилов.

К настоящему времени изучено большое количество супрамолекулярных растворителей на основе синтетических неионогенных, катионных и анионных поверхностно-активных веществ. Как правило, для мицеллярной (микро)экстракции применяются этоксилированные алкилфенолы, четвертичные аммониевые соли и алкилсульфаты натрия, которые получают в промышленных масштабах из продуктов переработки нефти и признаны экологически небезопасными. Современная тенденция состоит в попытке заменить синтетические поверхностно-активные вещества на амфифилы природного происхождения, которые изготавливают из возобновляемого сырья. Такие соединения обладают низкой токсичностью и высокой биоразлагаемостью.

В данном докладе рассмотрены возможности и ограничения способов (микро)экстракции с применением супрамолекулярных растворителей на основе амфифилов природного происхождения (жирных кислот и спиртов, алкилполигликозидов, аминокислотных поверхностно-активных веществ, рамнолипидов) для выделения и концентрирования разных классов аналитов из пищевых продуктов. Для каждой группы амфифилов описаны механизмы коацервации для образования экстрагентов и представлены примеры сочетания способов микроэкстракции с различными методами анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 24-13-00118, https://rscf.ru/project/24-13-00118/.

УДК 543.05+543.07

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕФТЕШЛАМА ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ И ХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ю. Н. Романова, Н. С. Мусина, Т. А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
г. Москва, Россия
E-mail: romanova-u@mail.ru

Нефтешламы представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, содержащие органическую фазу, воду и твердые минеральные компоненты. Высокое содержание смолисто-асфальтеновых

веществ, твердых частиц и воды приводит к формированию устойчивых дисперсных структур и выраженных матричных эффектов при проведении аналитического контроля таких объектов. Вследствие этого проведение спектроскопических, хроматографических и элементных методов анализа нефтешламов требует разработки эффективных подходов к предварительной пробоподготовке, направленных на разделение фаз и снижение влияния сложной матрицы.

В работе исследована возможность фазового разделения нефтешлама при использовании различных методов физико-химического воздействия. В качестве объекта исследования использовали реальный образец нефтешлама, образующегося в процессе очистки сточных вод нефтеперерабатывающего производства. Для оценки эффективности разделения нефтешлама на отдельные фазы изучено влияние ультразвуковой обработки, добавления воды различной температуры и обработки растворами минеральных кислот. После каждого режима воздействия проводили центрифугирование образцов с последующей оценкой степени фазового разделения. Эффективность различных режимов обработки нефтешлама оценивали относительно контрольного образца, не подвергавшегося воздействию.

Ультразвуковое воздействие рассматривалось как способ разрушения дисперсной структуры нефтешлама за счет кавитационных эффектов. Обработка водой и растворами минеральных кислот применялась для изменения межфазного взаимодействия и снижения устойчивости эмульсионной системы.

Установлено, что ультразвуковая обработка (22 кГц; 0,4 кВт; 1 мин) способствует частичному выделению органической фазы, однако не обеспечивает эффективного отделения водной составляющей. При использовании ультразвукового воздействия выход органической фазы составил ~30 %, при этом значительная часть системы сохранялась в виде устойчивого межфазного слоя. Добавление воды позволяло отделять часть водной фазы, однако практически не сопровождалось выделением органической составляющей.

Наиболее эффективное разделение нефтешлама наблюдалось при использовании растворов минеральных кислот. В данном случае происходило более выраженное разделение органической (~50 %) и водной (~40 %) фаз, а также снижение доли межфазного слоя. Вероятно, эффективность химического воздействия связана с разрушением стабилизирующих межфазных структур и изменением поверхностных свойств твердых частиц, входящих в состав нефтешлама.

По результатам ИК-спектроскопического анализа выделенная органическая фаза соответствует нефтепродуктам масляного типа. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения физико-химического фазового разделения в качестве стадии предварительной

пробоподготовки нефтешламов перед проведением дальнейшего аналитического контроля состава сложных нефтесодержащих объектов.

УДК 543.05+543.07

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗАПИРЕНА

Н. С. Мусина, Ю. Н. Романова, Е. А. Слепов, Т. А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия
E-mail: musinanatalya@gmail.com

Бенз(а)пирен относится к числу наиболее токсичных и канцерогенных представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), образующихся в результате процессов неполного сгорания органического сырья, а также присутствующих в нефти и продуктах её переработки. Данное соединение отличается высокой химической устойчивостью, гидрофобностью и способностью к аккумуляции в объектах окружающей среды, прежде всего в почвах и донных отложениях. Вследствие выраженных канцерогенных и мутагенных свойств бенз(а)пирен рассматривается в качестве одного из приоритетных экотоксикантов при мониторинге нефтяного загрязнения.

В Российской Федерации содержание бенз(а)пирена в почвах нормируется санитарно-гигиеническими требованиями. Согласно СанПиН 1.2.3685-21, предельно допустимая концентрация бенз(а)пирена в почве составляет 20 мкг/кг. При этом норматив распространяется на все категории почв независимо от характера территории. Контроль содержания бенз(а)пирена особенно актуален для территорий, подверженных нефтяному загрязнению, включая зоны добычи, транспортировки и переработки нефти, а также районы аварийных разливов нефтепродуктов.

Одной из основных проблем определения бенз(а)пирена в нефтезагрязнённых почвах является сложность пробоподготовки, обусловленная высокой неоднородностью образцов и значительным содержанием органической матрицы. Нефтепродукты, смолы, асфальтены и другие высокомолекулярные компоненты способны вызывать выраженные матричные эффекты при последующем инструментальном анализе. Это проявляется в маскировании аналитических сигналов целевого компонента, повышении фонового сигнала, ухудшении разделения на хроматограммах, снижении степени извлечения бенз(а)пирена и ускоренном загрязнении аналитических систем.

Дополнительную сложность представляет высокая степень сорбции бенз(а)пирена на органическом веществе почвы и нефтяных компонентах, что требует применения эффективных методов извлечения.

В настоящее время для определения ПАУ в почвах преимущественно применяются методы газовой и жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим или флуориметрическим детектированием. Однако эффективность анализа в значительной степени определяется стадией пробоподготовки. Традиционные методы экстракции нередко требуют длительного времени анализа, использования значительных объёмов токсичных органических растворителей и многостадийной очистки экстрактов. В связи с этим актуальной задачей является разработка комбинированных подходов, сочетающих эффективное извлечение бенз(а)пирена и снижение матричных эффектов при минимальном времени подготовки пробы.

В данной работе исследована возможность комбинирования экстракционных и сорбционных способов пробоподготовки реальных проб нефтезагрязнённых почв, отобранных в местах нефтяных разливов, с целью разработки экспрессного метода определения бенз(а)пирена, пригодного для применения в полевых условиях.

В качестве экстрагентов исследованы растворители различной полярности, включая н-гексан, ацетонитрил, дихлорметан и их смеси. Оценивалось влияние природы растворителя на эффективность извлечения бенз(а)пирена, степень совместного извлечения матричных компонентов и возможность последующего инструментального анализа без дополнительной трудоёмкой подготовки проб. Для снижения влияния органической матрицы изучены сорбционные материалы различной природы: цеолит, силикагель, фиброил, Porapak Q, Tenax TA, SiC-БНК, BN-БНК, оксид алюминия, активированный уголь и другие материалы. Рассматривалась возможность их применения как для селективной очистки экстрактов, так и для концентрирования бенз(а)пирена.

Проведены исследования применимости предложенного способа пробоподготовки с аналитическими методами детектирования (хроматографического, спектроскопического и т.п.). Особое внимание уделялось сокращению времени анализа и возможности реализации пробоподготовки в течение 1–2 часов, что является важным требованием при разработке экспрессных методов полевого экологического контроля.

На основании полученных результатов определены наиболее эффективные комбинации экстракционных и сорбционных стадий в зависимости от степени нефтяного загрязнения почвы (1–50 г/кг). Показано, что применение комбинированной пробоподготовки позволяет существенно снизить влияние органической матрицы, повысить селективность определения бенз(а)пирена и улучшить качество хроматографического анализа.

Разработанный подход рассматривается как основа для создания экспрессной аналитической системы определения бенз(а)пирена в нефтезагрязнённых почвах в лабораторных и полевых условиях.

УДК 543.05+543.07

ОДНОРОДНОСТЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНИВАНИЯ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

В. В. Студенок, Е. П. Собина, П. В. Мигаль, П. М. Аронов

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
E-mail: studenok@uniim.ru

Фундамент метрологического обеспечения аналитических измерений – стандартные образцы, гарантирующие единство, согласованность и прослеживаемость результатов измерений.

В лабораторной практике широко востребованы методы прямого анализа твердых тел, не требующие пробоподготовки, связанной с разложением, – среди них искровая атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией и многие другие. Их преимущества очевидны: скорость, отсутствие загрязнений, возможность автоматизации, а область применения охватывает металлы, сплавы, геологические материалы, руды и концентраты. Ввиду малой массы пробы, формирующей аналитический сигнал, предъявляются повышенные требования к однородности стандартных образцов (СО), предназначенных для метрологического обеспечения подобных методов. Зачастую, основным источником неопределенности аттестованного значения таких стандартных образцов является стандартная неопределённость от неоднородности.

В практике метрологического обеспечения производства стандартных образцов на пространстве Российской Федерации и стран СНГ повсеместно применяется ГОСТ 8.531–2002, зарекомендовавший себя при оценке однородности СО самых разных объектов: от наноматериалов и руд до почв и техногенных сред. Однако регламентируемый этим стандартом подход предполагает проведение жёстко ограниченного числа измерений – фактически лишь частный случай, когда число аналитических поверхностей и число повторных определений равны двум. Между тем ре-

альные задачи, особенно при различных габаритах СО, требуют более глубокого исследования однородности с большим количеством поверхностей и измерений на них. Соответствующий алгоритм для такой расширенной схемы эксперимента был ранее предложен авторами [1]. Вместе с тем при обработке реальных данных неизбежно возникают аномальные результаты (выбросы), обусловленные погрешностями измерений, дефектами поверхности и иными факторами. В настоящей работе представлена модификация алгоритма [1], позволяющая корректно обрабатывать данные при произвольном числе аналитических поверхностей и неодинаковом количестве повторных измерений на каждой из них.

Работы выполнены в рамках пересмотра алгоритмов оценки метрологических характеристик СО, что, в свою очередь, затрагивает, в том числе, пересмотр подходов к обеспечению метрологической прослеживаемости [2, 3].

Список источников

1. Алгоритмы оценивания однородности стандартных образцов состава и свойств дисперсных и монолитных материалов / Е.П. Собина, П.М. Аронов, П.В. Мигаль [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 3. С. 77–91. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-77-91

2. Об оценке стабильности стандартных образцов / П.В. Мигаль, Е.П. Собина, П.М. Аронов [и др.] // Эталоны и стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 3. С. 65–75. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-65-75

3. Стандартные образцы: выбор алгоритмов оценки аттестованного значения и его неопределённости по результатам межлабораторного эксперимента / Е.П. Собина, П.М. Аронов, П. В. Мигаль [и др.] // Измерительная техника. 2025; Т. 74, № 4, С. 82–93. https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2025-4-82-93

УДК 543.05+543.07

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

И.И. Тимофеева

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: i.i.timofeeva@spbu.ru

Антибактериальные вещества считаются «псевдо-персистентными» загрязнителями из-за их постоянного поступления в экосистему. Присутствие остаточных количеств антибиотиков в продуктах питания представляет серьезную угрозу для здоровья населения, провоцируя аллергии-

ческие реакции и способствуя росту антибиотикорезистентности патогенных микроорганизмов. Постоянное расширение спектра применяемых препаратов диктует необходимость регулярной разработки и совершенствования методик химического анализа для их прецизионного определения в сложных матрицах.

Ключевым этапом химического анализа является пробоподготовка, обеспечивающая селективное выделение и концентрирование целевых аналитов. В современной практике для выделения антибиотиков наиболее востребованы методы жидкостно-жидкостной и твердофазной микроэкстракции. В рамках реализации концепции «зеленой» аналитической химии приоритетным вектором исследований стало создание и применение экологически безопасных экстрагентов и сорбентов. В качестве экстрагентов широкое распространение получили такие растворители «последнего поколения» как: супрамолекулярные системы, ионные жидкости, эвтектические растворители, растворители с «переключаемой гидрофильностью» и другие, обладающие «настраиваемыми» по отношению к аналитам свойствами. К функциональным материалам, применяемым в качестве сорбентов, относят: углеродные и магнитные наноматериалы, металлорганические каркасные структуры, полимеры с молекулярными отпечатками, биосорбенты на основе хитозана и целлюлозы и другие.

В докладе будут представлены современные способы микроэкстракции фторхинолонов, сульфаниламидов и тетрациклинов с учетом особенностей химического строения аналитов и показаны перспективы их дальнейшего развития.

Автор выражают благодарность за финансовую поддержку и возможность участия в конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» Российскому Научному Фонду (проект № 24-13-00118, https://rscf.ru/project/24-13-00118/).

УДК 543.05+543.07

ОЦЕНКА ДОЛЕВОГО УЧАСТИЯ КОМПОНЕНТОВ В СЛОЖНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ МНОГОМЕРНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В ЗАДАЧАХ НЕФТЕДОБЫЧИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

И. С. Трухин, П. А. Задорожный, С. В. Суховерхов

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: trukhin@ich.dvo.ru

Современная аналитическая химия всё чаще сталкивается с задачами, требующими перехода от простого количественного определения компонентов к реконструкции происхождения сложных многокомпонентных систем. Традиционно решение подобного рода задач относится к области хемометрики. Оценка соотношения исходных растворов в составе смеси крайне важна в самых разных областях: от гидрохимического мониторинга и экологии (оценка распределения водных масс в эстуариях, интрузия морских вод, контроль промышленных сбросов) до добычи и транспортировки нефти и газа (идентификация прорыва закачиваемых вод, обнаружение фальсифицированной нефти).

В настоящее время для решения задачи определения долевого вклада исходных компонентов в общую смесь используются различные методологические подходы, каждый из которых имеет свои ограничения. Наиболее очевидным способом является использование систем линейных уравнений материального баланса, построенных на основе химических параметров. Однако на практике этот метод оказывается крайне чувствительным к погрешностям аналитических измерений и, что важнее, малоприменим в реальных природных и техногенных системах, где компоненты участвуют во вторичных процессах (солеосаждение, адсорбция, биодеградация, испарение). Альтернативой служит использование химических маркеров – веществ, характерных исключительно для конкретного раствора, либо специально добавляемых трассеров. Однако использование единичных параметров может давать ложные результаты, так как такие параметры также не являются физико-химически инертными. В последние десятилетия значительный прогресс в решении подобных задач достигнут благодаря развитию хемометрики и внедрению методов многомерного статистического анализа, которые позволяют установить соот-

ношение компонентов в смеси на основе широкого набора параметров, выявить неочевидные взаимосвязи между объектами, коррелирующие с их долевым вкладом т.д. Тем не менее, многомерные методы, часто требуют наличия обучающей выборки и известного состава всех смешивающихся компонентов. Таким образом, существует необходимость в разработке альтернативных подходов количественной оценки долевого участия компонентов в сложных смесях, которые сочетали бы в себе устойчивость к изменчивости параметров, возможность работы при неполных данных, а также простоту и экономическую доступность [1].

Поэтому была начата разработка и апробация универсальных методических подходов на основе многомерных статистических методов для количественной оценки долевого вклада компонентов в смесях по их физико-химическим параметрам, обеспечивающих высокую достоверность результатов в условиях протекания вторичных химических процессов и при неполноте данных.

Установлено, что Евклидовые расстояния, полученные на основе физико-химических параметров смешивающихся жидкостей, имеют строгую функциональную зависимость с их объемными долями. В зависимости от числа компонентов и базы априорной информации были реализованы следующие направления работы:

1. При смешивании двух компонентов – их доли рассчитываются как отношения статистической дистанции от смеси до одного из компонентов к дистанции между чистыми исходными жидкостями [2]. Объектом апробации выступили попутно добываемые и закачиваемые воды шельфового нефтегазового месторождения. При помощи метода кластерного анализа на основе физико-химических параметров (TDS, pH, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-) была решена задача идентификации прорыва закачиваемой морской воды в продукцию добывающих скважин. Традиционный маркер – сульфат-ион – часто дает ошибки из-за процессов сульфатредукции или осаждения сульфатов бария и стронция в пласте. Предлагаемый подход позволил не только выявить скрытые прорывы, но и провести их количественный мониторинг. Например, для скважины одной из платформ был установлен прорыв с долей морской воды 45,8–56,2 %. В другой скважине зафиксирована динамика роста доли закачиваемой воды за двухлетней период с 1,1 до 30,4 %.

2. При смешивании трех компонентов используется метод «пирамиды смешивания», ребрами которой являются Евклидовые расстояния между смешивающимися растворами и смесью. Доли источников определяются, как отношение площадей боковых треугольников пирамиды к их общей сумме [3]. Объектом апробации выступила эстуарная система, включающая морскую воду, речной сток и промышленные сбросы. Были рассчитаны доли смешиваемых вод в нескольких точках эстуарной системы

(например, для участка № 1: 77,67 % – море, 13,61 % – река, 8,73 % – сток). Метод продемонстрировал хорошую корреляцию с расчетами по общей минерализации (TDS) с погрешностью не более 1,2 %, что подтверждает его надежность для оценки гидродинамических процессов в эстуариях.

3. При смешивании двух компонентов, когда химический состав одного из них неизвестен, расчет их соотношения с помощью традиционных методов, включая систему уравнений материального баланса, становится математически некорректным, так как задача не имеет единственного решения. Предложен подход позволяющий обойти это ограничение и количественно оценить вклад компонентов на основе многомерных статистических методов анализа. Апробация подхода выполнялась для количественной идентификации фальсифицирующей добавки в нефть марки «Витязь». Модельные растворы фальсификатов различного соотношения были приготовлены путем добавления в нефть отработанного моторного масла, газового конденсата и АСПО с органическими растворителями. По результатам ГХ приготовленных образцов фальсификата рассчитана доля добавки «неизвестного состава», которая составила – 8,1 % (для 10 % смеси) и 51,5 % (для 50 % смеси). Предлагаемый подход открывает принципиально новые возможности для решения задач, где отбор эталонных проб невозможен, а химический состав одного из источников вариабелен или неизвестен, что особенно актуально для решения задач реверс-инжиниринга и контроля качества продукции.

Предлагаемые методические подходы являются эффективным и универсальным инструментом для количественной оценки долевого вклада компонентов в смесях различной природы. Универсальность, простота реализации, а также устойчивость к вариабельности параметров и неполноте данных делают их перспективными для решения широкого спектра аналитических задач.

Список источников

1. Recent Advances in Tracer-Aided Mixing Modeling of Water in the Critical Zone / A. L. Popp, H. Beria, M. Sprenger [et al.] // Reviews of Geophysics. 2025. Vol. 63, № 3. С. 1–35.

2. Патент РФ № 2743836C1. Способ обнаружения притока закачиваемой воды в нефтедобывающей скважине / С. В. Суховерхов, И. С. Трухин, П. А. Задорожный. Опубл. 26.02.2021. Патентообладатель: ФГБУН Институт химии ДВО РАН. 13 с.

3. Патент РФ № 2836179C1. Способ количественной оценки доли компонентов в трехкомпонентной смеси / И. С. Трухин, С. В. Суховерхов. Опубл. 11.03.2025. Патентообладатель: ФГБУН Институт химии ДВО РАН. 10 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN-2025-0002. В работе использовали оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

УДК 543.05+543.07

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФУРОКСИМА НАТРИЯ В МОЛОКЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

Фам Тхи Гам[1,2], А. Н. Зяблов[1], Лы Тхи Йен[3], Нгуен Тхи Лан Ань[4], Конг Хонг Хань[5]

[1] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Россия
[2] Ханойский университет бизнеса и технологий, г. Ханой, Вьетнам
[3] Транспортно-технологический университет, г. Ханой, Вьетнам
[4] Политехнический университет – Данангский университет, г. Дананг, Вьетнам
[5] Институт материаловедения, Вьетнамская академия наук и технологий, г. Ханой, Вьетнам
E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Рост населения и повышение уровня жизни влекут за собой большой спрос на продукты питания, особенно безопасные и питательные. Молочная промышленность играет важную роль, обеспечивая источник питательных веществ, считающихся идеальными от природы. Молоко содержит оптимальный баланс белков, жиров, витаминов и минералов, поддерживающих рост и иммунитет. Для взрослых людей коровье молоко является неотъемлемой частью ежедневного рациона. Производство коровьего молока – это многомиллиардный рынок, играющий важную роль в мировой экономике. В 2021 году ЕС лидировал с показателем 155,7 млн тонн, за ним следовали США, Индия и Китай [1]. Однако для удовлетворения больших объемов производства применение антибиотиков в молочном животноводстве возрастает как для лечения, так и для профилактики. Злоупотребление и несоблюдение сроков выведения препаратов приводят к риску наличия остаточного содержания антибиотиков в молоке. Они не только влияют на процесс переработки молока, вызывая экономические потери, но и представляют угрозу для здоровья потребителей. Последствия могут включать аллергию, нарушения пищеварения и, что наиболее опасно, усиление устойчивости к антибиотикам [2]. Поэтому контроль остаточного содержания антибиотиков в молоке является насущным требованием для защиты здоровья населения.

На сегодняшний день для обнаружения антибиотиков в молоке используются такие современные методы, как хроматография, спектроскопия, электрохимический анализ и капиллярный электрофорез. Эти методы дают точные результаты, но они дороги, требуют много времени и квалифицированного персонала [3, 4]. В связи с этим современной тенденцией является разработка быстрых, чувствительных, недорогих и портативных сенсоров для обнаружения остаточных количеств антибиотиков на месте, что позволяет эффективно обеспечивать безопасность пищевых

продуктов [5]. Перспективным направлением повышения селективности сенсоров является интеграция в их состав различных соединений, в частности, молекулярно-импринтированных полимеров (МИП).

Целью работы является разработка амперометрического сенсора на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения цефуроксима натрия (Cefur) в молоке.

Синтез полимеров с отпечатками цефуроксима натрия осуществляли путем полимеризации смеси, включающей сополимер диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ОАО МИПП НПО «Пластик», Москва) и целевой антибиотик в качестве темплата. Синтез проводили по методике [6, 7].

Методом градуировочного графика определена концентрация цефуроксима натрия в модельных растворах. Установлена линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации антибиотика с коэффициентом детерминации $R^2 > 0,99$.

В ходе эксперимента были определены метрологические характеристики полученных сенсоров. Предел обнаружения цефуроксима натрия равен $3,5 \cdot 10^{-6}$ г/дм^3, что ниже предельно допустимой концентрации для этого антибиотиков ($1,8 \cdot 10^{-4}$ г/дм^3). Сенсоры позволяют обнаруживать антибиотики в диапазоне концентраций $1,0 \cdot 10^{-1} – 1,0 \cdot 10^{-5}$ г/дм^3. Относительное стандартное отклонение определения не превышает 5 %.

Оценку правильности определения цефуроксима натрия в модельных растворах и молоке с помощью МИП-сенсора проводили методом «введено-найдено» (табл. 1). Установлено, что сенсоры МИП-Cefur обладают высокой точностью определения антибиотика. Значения S_r составили менее 5 %.

Таблица 1

Определение антибиотиков цефуроксима натрия в модельных растворах методом «введено-найдено» (n = 5, P = 0,95)

Анализируемые вещества	Концентрация С, г/ дм^3		
	Введено	Найдено	S_r, %
Цефуроксим натрия	0,01	$(10,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	4,3
	0,001	$(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	3,4
	0,0001	$(10,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	4,2
Молоко «Эконива», «Вкуснотеево», «Молвест», «Фермерское»	–	–	–

Также метод «введено – найдено» был применен для определения цефуроксима натрия в модельных бинарных. Установлена высокая селективность МИП-сенсоров не только при анализе индивидуальных веществ, но и при их определении в смесях.

В ходе исследования четырех проб молока на предмет содержания остаточных количеств антибиотиков (включая один образец из фермерского хозяйства) было установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций Cefur не выявлено ни в одном из образцов.

Таким образом, в работе разработан амперометрический сенсор на основе МИП с отпечатками Cefur. Сенсор МИП-Cefur характеризуется диапазоном концентраций $1{,}0 \cdot 10^{-1} – 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ г/дм^3 и пределом обнаружения $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ г/дм^3. Апробация полученного сенсора для определения антибиотика в молоке показала, что наличие Cefur во всех проанализированных пробах не обнаружено.

Список источников

1. Ribeiro B. V., Ferreira L. F., Franco D. L. Advances in biosensor development for the determination of antibiotics in cow's milk – A review // Talanta Open. 2022. Vol. 6. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.talo.2022.100145

2. Rahman M. S., Hassan M. M., Chowdhury S. Determination of antibiotic residues in milk and assessment of human health risk in Bangladesh // Heliyon. 2021. Vol. 7, № 8. P. 1–8. DOI:10.1016/j.heliyon.2021.e07739

3. Чаплыгина О. С., Просеков А. Ю., Белова Д. Д. Определение остаточного количества антибиотиков в продуктах животного происхождения // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84, № 1. С. 140–148. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-140-148

4. Belova D. D., Kharchenko E. N., Chaplygina O. S. Identification of Residual Traces of Antibiotics in Food // Journal of Medicinal and Chemical Sciences. 2022. Vol. 5, № 3. P. 385–392. DOI:10.26655/JMCHEMSCI.2022.3.13

5. Evaluation of electrochemical behavior combined with the sensitive and selective determination of ceftriaxone using molecularly imprinted polymer-based sensor / W. Alahmad, A. Cetinkaya, S. I. Kaya [et al.] // Microchemical Journal. 2023. Vol. 193. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.microc.2023.109167

6. Определение антибиотиков в жидкостях амперометрическим сенсором, модифицированным молекулярно-импринтированным полимером / Фам Тхи Гам, Као Ньят Линь, А. Н. Зяблов, Нгуен Ань Тьен // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2025. Т. 91, № 9. С. 28–35. DOI: 10.26896/1028-6861-2025-91-9-28-35

7. Determination of Antibiotics in Wastewaters Using Amperometric Sensors / Pham Thi Gam, O. A. Tertyshnikova, A. N. Zyablov [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2025. Vol. 80, № 9. P. 1582–1587. DOI: 10.31857/S0044450225090085

Sundy

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ



www.imc-systems.ru

МОСКВА
ул. Строителей, д. 8, корпус 1
+7 (495) 374-04-01
sales@imc-systems.ru

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ул. Ефимова, 4А, литера А, офис 735А
+7 (812) 200-41-43
sales@imc-systems.ru

ЕКАТЕРИНБУРГ
ул. Толмачева, д. 11 офис 401
+7 (343) 288-07-68
sales@imc-systems.ru

НОВОСИБИРСК
ул. Зеленая горка, д. 1 офис 332
+7 (383) 210-69-99
sales@imc-systems.ru

imc
INDUSTRIAL MONITORING AND CONTROL

КОМПЛЕКСНЫЕ ПОСТАВКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Элементный и изотопный анализ



Пробоподготовка для элементного анализа



Рентгенофлуоресцентный анализ



Анализ масел и технических жидкостей



Анализ физических свойств материалов



Анализ углерода, серы, водорода, азота



Анализ твердого и жидкого топлива



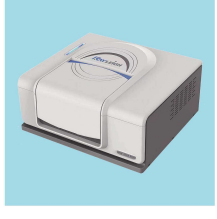
Пробоподготовка для твердых материалов



Хроматографический метод анализа



Метод молекулярной спектрометрии



Электронная микроскопия



Испытание свойств материалов



Мониторинг атмосферного воздуха



Анализ природного газа



Контроль качества воды



Контроль промышленных выбросов



«Группа Ай-Эм-Си» imc-systems.ru

МОСКВА
ул. Строителей, д. 8, корпус 1
+7 (495) 374-04-01
sales@imc-systems.ru

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ул. Ефимова, 4А, литера А, офис 735А
+7 (812) 200-41-43
sales@imc-systems.ru

ЕКАТЕРИНБУРГ
ул. Толмачева, д. 11 офис 401
+7 (343) 288-07-68
sales@imc-systems.ru

НОВОСИБИРСК
ул. Зеленая горка, д. 1 офис 332
+7 (383) 210-69-99
sales@imc-systems.ru

ЛАБТЕСТ
LABTEST

На рынке с 2003 года

Аналитическое оборудование

Современные решения для лабораторий

1. **Подбор оборудования** и конфигурации под конкретную задачу
2. Оперативная поставка оборудования и расходных материалов **со склада**
3. **Установка и обучение** персонала на территории пользователя
4. Гарантийное и постгарантийное **обслуживание**

Оборудование для исследования состава и свойств материалов

- Элементный анализ (ICP-OES, ICP-MS, AA, XRF, GD-MS)
- Изотопный анализ (TIMS)
- Молекулярная спектрометрия (FT-IR, UV-Vis)
- Термоанализ (TGA, DSC, TMA, STA)
- Порошковая дифрактометрия (XRD)
- Газоадсорбционное оборудование
- Электроспиннинг

Пробоподготовка

- Лабораторные прессы и мельницы
- Системы очистки воды и кислот
- Нагревательные плиты и графитовые блоки
- Системы микроволнового разложения



Приглашаем посетить нашу **демо-лабораториию** в Москве

Большой приборный парк

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

Ознакомиться с полным перечнем оборудования

Аналит Экспресс

На рынке с 2008 года

Комплектующие, аксессуары, калибровочные стандарты
и расходные материалы для аналитического оборудования

1. Для спектрометров с индуктивно-связанной плазмой **ICP-AES, ICP-MS**



2. Для атомно-абсорбционных спектрометров **AAS**



3. Для рентгено-флуоресцентных спектрометров **XRF**



4. Для молекулярной спектрометрии **FT-IR, UV-Vis**



5. Для термоанализаторов **TGA, DSC**



6. Для термоионизационных масс-спектрометров **TIMS**



7. Для адсорбционных анализаторов **BET**



8. Дополнительное оборудование для пробоподготовки



Оперативная поставка со склада в Москве

Большой ассортимент частей
в наличии на нашем складе

Звоните **+7 (495) 256-06-22**

Мы всегда поможем с подбором
оригинальных частей или аналогов

ООО «Аналит Экспресс»
г. Москва, Ленинский пр.-кт, д.19, стр.1
+7 (495) 256-06-22
info@analytexpress.ru
www.analytexpress.ru

Ознакомиться с полным перечнем расходных материалов

ГРУППА КОМПАНИЙ
Лабконцепт
ЛФИ
LABINVENT
100 лет ГОСМЕТР

ПРОДУМАННЫЕ РЕШЕНИЯ
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

- Поставка оборудования
- Собственное производство
- Сетевое ПО Space CDS — Собственной разработки
- Учебный центр — С образовательной лицензией
- Собственные действующие лаборатории — В Санкт-Петербурге, Москве и Владивостоке
- Методическая поддержка
- Быстрый и компетентный сервис
- Программа апробации приборов — На территории заказчика

СДАЕМ ПРИБОРЫ ПО МЕТОДИКЕ ЗАКАЗЧИКА



labconcept.ru

ГРУППА КОМПАНИЙ Лабконцепт ЛФИ LABINVENT 100 лет ГОСМЕТР

Учебный центр ГК «Лабконцепт»

Курсы повышения квалификации для сотрудников лабораторий

Учебный центр, лицензия на образовательную деятельность
№035-01271-78/00176625

Индивидуальные и групповые форматы обучения по направлениям:

- 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.

SHIMADZU Agilent LICART art of chromatography EXPEC TECHNOLOGY

- Обучение проводят высококвалифицированные химики-аналитики собственной лаборатории ГК «Лабконцепт», имеющие многолетний опыт работы с прикладными задачами.
- По завершении курса обучающиеся получают удостоверение о повышении квалификации, и / или сертификат о прохождении курса обучения работе на приборе.
- Материалы остаются в доступе у студентов после окончания курса.



Расписание курсов и стоимость участия

labconcept.ru/ucheb_center

Записаться на образовательные программы: 8 (812) 456-60-45 study@labconcept.ru

СЕЛЕКТУМ-МС

Эксклюзивные решения

на базе пиролитической хромато-масс-спектрометрии

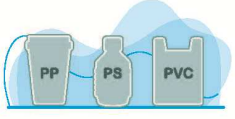


ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
метода пиролитической хроматографии:



ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

- определение суммарной массовой доли легких углеводородов и углеводородов пиролиза;
- идентификация биомаркеров без предварительной экстракции битумоида;
- оценка кинетики термического преобразования керогена



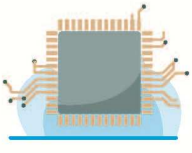
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- обратный инжиниринг;
- количественное определение фталатов и других токсичных компонентов;
- идентификация функциональных добавок, пигментов, модификаторов



МИКРОПЛАСТИКИ

- идентификация химического состава микропластика и количественный анализ
- калибровочные стандарты микропластика на 12 полимеров
- специализированная криомельница для пробоподготовки и измельчения образцов



МИКРОЭЛЕКТРОНИКА



ИСКУССТВОВЕДЕНИЕ И АРХЕОЛОГИЯ



ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

ООО «Селектум-МС» — эксклюзивный партнер в пиролитической хроматографии

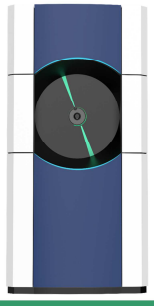
8 (495) 410-14-48 info@selectum-ms.ru www.selectum-ms.ru



IQSCAN HEM
Высокоскоростной SEM
1.5 нм при 1 кВ SE
10 мс/пиксель



IQSCAN FIB55
Двулучевой микроскоп FIB-SEM
0.9 нм при 15 кВ SE / SEM
3 нм при 30 кВ SE / FIB



IQSCAN TEM120
Просвечивающий
электронный микроскоп
0.14 нм при 120 кВ



IQSCAN F40
Базовый SEM с катодом Шоттки
1 нм при 15 кВ SE

ИНСКАН



IQSCAN F50
SEM сверхвысокого разрешения
0.7 нм при 15 кВ SE

Сканирующая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия

Оборудование для пробоподготовки



IQSCAN W21
Упрощённая модель термоэмиссионного SEM
3 нм при 30 кВ SE



IQSCAN W32
Базовый термоэмиссионный SEM
3 нм при 30 кВ SE

Москва
2-й Южнопортовый проезд 33с1

Санкт-Петербург
2-й Муринский проспект 36

Екатеринбург
ул. Куйбышева 55

info@inscan.ru

СОВРЕМЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

оборудование из России и дружественных стран

ТЕРМО ТЕХНО
ГРУППА КОМПАНИЙ

- Спектрометры
- Дифрактометры
- Пробоподготовка
- Рентгеновские томографы
- ЛИМС «АИСТ»
- Испытательное оборудование
- Автоматизированные системы
- Сервис
- Методическая поддержка и обучение



Спектрометр «Clever C-31»

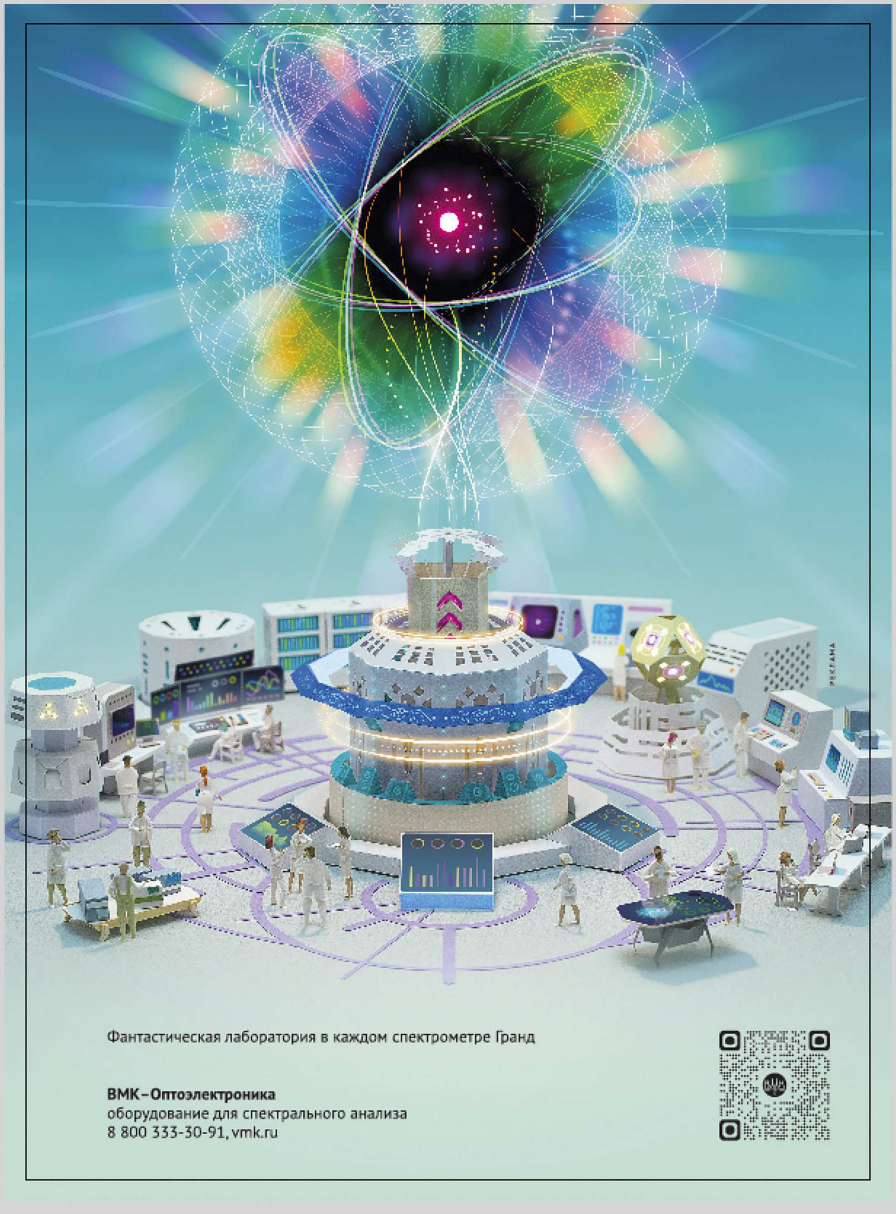


Искровой оптико-эмиссионный спектрометр «SparkCCD 7000»



Универсальный рентгеновский дифрактометр «Д'Экстра»

www.thermotechno.ru
Тел.: +7 495 540-47-62
info@thermotechno.ru



Макет 205×280 CMYK (coated fogra39 iso 12647-2 2004)

реклама ВМК-Оптоэлектроника в печать.ai

ВМК-Оптоэлектроника-картинка-CMYK-215×290 .psd

Атомно-эмиссионная спектрометрия

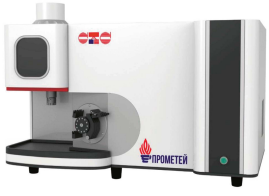
с индуктивно-связанной плазмой



Agilent 5800
Аксиальный
или радиальный
обзор плазмы



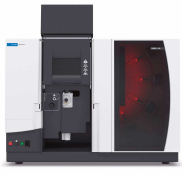
Agilent 5900
Одновременный
двойной
обзор плазмы



Прометей
Аксиальный
или радиальный
обзор плазмы

Атомно-абсорбционная спектрометрия

Пламенная, электротермическая ионизация, совмещенные приборы



Agilent 240FS/Z
Пламя/эл.термич
4 лампы, неподвижные



Agilent 280FS/Z
Пламя/эл.термич
8 ламп, неподвижные



Persee A3F/G/FG
Пламя/эл.термич/совмещенные
8 ламп, карусель

Agilent 240DUO и **280DUO** (2 прибора в 1 системе)

Сервисное гарантийное и постгарантийное обслуживание

www.dia-m.ru

Электронное научное издание

Под редакцией:
академика РАН Гнеденкова С. В.,
канд. биол. наук Задорожного П. А.,
канд. хим. наук Трухина И. С.,
Патрушева М. Г.

АНАЛИТИКА СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА: XII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ, ПРИУРОЧЕННАЯ К 55-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН

(г. Владивосток, 6–11 октября 2026 г.)
Тезисы докладов конференции

В авторской редакции
Компьютерная верстка М.А. Портновой
Фото обложки: Raita Futo, «Tokarevsky Lighthouse» (2015), CC BY 2.0;
кадрировано и обработано.
Источник: commons.wikimedia.org/wiki/File:Tokarevsky_Lighthouse_(21466329494).jpg;
лицензия: creativecommons.org/licenses/by/2.0/.

Подписано к использованию 30.09.2026.
Уч.-изд.л. 20,15. Тираж 300 [1-30] экз.

Издательство Владивостокского государственного университета
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41
Изготовлено в ресурсном информационно-методическом центре ВВГУ
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41