

ПОДСЕКЦИЯ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Альтернативные возможности применения ализаринового красного с в анализе

Адамова Е.М.

Аспирант химического факультета

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

E-mail: AdamovaEM@mail.ru

Ализариновый красный С [натриевая соль 1,2-диоксиантрахинона-3-сульфоислоты] (АКС) – типичный представитель органических реагентов гидроксидантрахинонового ряда. Его широко применяют для определения различных металлов и некоторых неметаллов. Благодаря наличию в структуре нескольких функциональных групп он может участвовать не только в реакциях кислотно-основного типа и комплексообразования, но и выступать в качестве аниона в ионных парах. Физико-химические данные, приведенные в литературе, для самого реагента сильно различаются, не везде указан способ их определения, а сведения об изучении его цветометрических характеристик вовсе отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение оптических, кислотно-основных и цветометрических характеристик АКС для дальнейшего применения его в качестве аналитического реагента в анализе.

В зависимости от кислотности среды АКС существует в трех основных формах. Длины волн с максимумами поглощения 420, 520 и 560 нм выбраны как характеристические для одно- (желтой), двух- (розовой) и трехзарядных (фиолетовой) форм АКС соответственно. Константы диссоциации АКС по первой и второй ступеням определяли спектрофотометрически при различных ионных силах раствора. Значения pK при ионной силе равной нулю составляют 5.53 и 11.20 соответственно. Получено уравнение зависимости pK - ионная сила раствора в интервале ионных сил 0.1 – 0.5.

Все формы АКС подчиняются закону Бера в интервале концентраций $(0.6 - 3.0) \times 10^{-4}$ М. Определены молярные коэффициенты поглощения каждой из них. Цветометрические характеристики индивидуальных форм АКС также линейны в указанном концентрационном интервале.

Существование АКС в виде отрицательно заряженной формы дает возможность применения его в качестве противоиона в ионных парах. В качестве модельной рассмотрена система бромид цетилтриметиламмония (ЦТМА) – АКС – хлороформ.

Установлено, что в интервале $pH = 3.0 - 3.6$ сам АКС в органическую фазу не переходит, а в присутствии протонированной формы ЦТМА наблюдается экстракция их ионной пары в хлороформ (объем 5.0 мл). Молярное соотношение компонентов в экстракте равно 1:1 ($\lambda_{max} = 440$ нм). Оптимальный избыток реагента составляет 10%. Спектрофотометрические и цветометрические характеристики экстракта линейны в интервале концентраций ЦТМА $(0.6 - 5.0) \times 10^{-5}$ М.

Реэкстракцию проводили буферным раствором с pH максимального выхода каждой из форм (объем водной фазы 5.0 мл). Спектрофотометрические и цветометрические характеристики реэкстракта линейны в интервале концентраций ЦТМА $(0.6 - 5.0) \times 10^{-5}$ М. В результате реэкстракции молярные коэффициенты поглощения и цветометрических функций увеличились в 1.5 раза, что позволило снизить границу определяемых содержаний и повысить чувствительность методики.

Показана перспективность сочетания спектроскопии с экстракцией (реэкстракции).

Рассмотрена возможность применения разработанной методики для определения веществ, проявляющих в растворах аналогичный характер (четвертичные аммониевые соли, азотсодержащие лекарственные препараты).

Автор выражает признательность проф., д.х.н. Иванову В.М. за помощь в подготовке тезисов.

Новые тест-методы химического анализа с использованием твёрдофазной флуоресценции

Алешин Н. С.

Аспирант

*Владимирский государственный университет, факультет химии и экологии, Владимир,
Россия*

E-mail: ogre-mage-8@rambler.ru

В работе показана возможность использования морина и люмогаллиона, иммобилизованных на матрице из целлюлозной бумаги, в качестве реагентов для определения бериллия, алюминия и циркония в сточных и природных водах, базирующихся на флуоресценции их комплексов. Показана возможность использования тушения флуоресценции комплекса люмогаллиона с алюминием, иммобилизованного на матрице для определения фторид-ионов.

Бериллий, алюминий и цирконий образуют с морином, иммобилизованным на бумаге, комплексы, флуоресцирующие ярко-зеленым цветом ($\lambda_{\max}=530\text{нм}$), в интервале $\text{pH}=5-5,5$. В этом же интервале кислотности люмогаллион образует с алюминием комплекс флуоресцирующий красным цветом ($\lambda_{\max}=470\text{нм}$). Фторид-ионы гасят его флуоресценцию, в результате чего на матрице образуется обесцвеченная зона.

Во всех определениях флуоресценцию возбуждали ультрафиолетовой лампой детектора валют Dors 60 ($\lambda=395\text{нм}$). Для создания необходимого значения pH использовали ацетатный буферный раствор со значением $\text{pH}=5,5-5,7$.

Определение ионов металлов проводили с помощью тест-устройства. При пропускании 100 мл исследуемого раствора через индикаторную матрицу, на ней образуется флуоресцирующая зона, интенсивность флуоресценции которой зависит от концентрации иона металла. Диапазоны определяемых содержаний элементов, с использованием морина составили (мг/л): 0,00001-0,1 для Be, 0,001-1 для Al и Zr(IV), при определении алюминия с использованием люмогаллиона - 0,001-1 мг/л.

Определение указанных ионов возможно с помощью тест-полос размером 4*80 мм, заклеенных в полимерную пленку. При прохождении через полосу анализируемого раствора, на ней образуется флуоресцирующая зона зеленого (при использовании морина) и красного (при использовании люмогаллиона) цвета. Диапазоны определяемых содержаний, с использованием морина составили (мг/л): 0,01-100 для Be, 0,2-200 для Al и Zr(IV), при определении алюминия с использованием люмогаллиона - 0,4-500 мг/л. При прохождении через тест-полосу раствора, содержащего фторид-ионы, на флуоресцирующей красным цветом индикаторной матрице образуется нефлуоресцирующая зона белого цвета. Диапазон определяемых содержаний составил 1–1000 мг/л фторид-ионов.

Разработанные методики применены для определения вышеуказанных элементов в модельных растворах. Продолжительность анализа составляет 15-20 мин, относительное стандартное отклонение не превышает 0,6 и 0,4 при использовании тест-устройства и тест-полос соответственно.

О распределении ионов олова (II) в расплавы смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты

Аликина Е.Н., Дегтев М.И.

*аспирант; зав. кафедрой аналитической химии, д.х.н., профессор
Пермский государственный университет, Пермь, Россия*

E-mail: gremalik@yandex.ru

В 80-е гг. прошлого века экстракционные системы с единственным жидким компонентом – водой – нашли широкое применение для извлечения химических элементов. Положительный эффект их использования состоит в исключении органических растворителей из процессов экстракции, что увеличивает безопасность последних, улучшает условия труда, а также избавляет жидкостную экстракцию от ее основного недостатка.

В качестве составляющих таких систем применяют органические основания, органические и неорганические кислоты. Образование второй фазы объясняется реакциями солеобразования, которые протекают в системе; при этом образующееся химическое соединение ограничено растворимо в воде, что и приводит к расслаиванию. Однако, образование органической жидкой фазы иногда протекает только при нагревании. В этом случае принято говорить об экстракции расплавами.

Чтобы судить о перспективности этого вида экстракции, нами исследована экстракция олова (II) расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты (БК).

Изучена экстракция тиоцианатного комплекса олова (II) расплавами смеси диантипирилметана (ДАМ) и БК в присутствии хлороводородной и серной кислот. В присутствии хлороводородной кислоты олово извлекается диантипирилметаном на 79%. В присутствии серной кислоты олово экстрагируется несколько хуже, максимум извлечения (69%) его находится при 0,3-0,5 моль/л H_2SO_4 . В присутствии фосфорной кислоты олово не экстрагируется, т.к. в системе происходит выделение белого осадка фосфата олова, что препятствует переходу олова в органическую фазу.

В присутствии алкильных гомологов ДАМ (например, гексилДАМ) ионы олова (II) экстрагируются лучше. При этом максимальная степень извлечения олова достигает 92% при концентрации хлороводородной кислоты 0,5 моль/л. Это объясняется большей основностью этого реагента, и соответственно, большей способностью ГДАМ экстрагировать комплексные металлокислоты

При оптимальном значении кислотности водной фазы была исследована зависимость экстракции олова от концентрации тиоцианат-ионов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение тиоцианат-ионов увеличивает эффективность экстракционной системы ДАМ - БК – HCl – вода.

При этом следует отметить, что для обеспечения полноты извлечения Sn требуется более высокая концентрация тиоцианат-ионов, чем ожидается в соответствии со стехиометрией по комплексу.

Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения микроколичеств олова в присутствии фенилфлуорона. Образуется окрашенный ярко-оранжевый комплекс с длиной максимального поглощения 515 нм. Градуировочный график линеен в интервале 50 – 400 мкг Sn. Уравнение прямой $A = 0,0034C_{Sn} - 0,0205$.

Количественное определение некоторых противовирусных препаратов нуклеозидной структуры с использованием реакции образования азометинов с парадиметиламинобензальдегидом

Алыкova A.E.¹

Студентка 3 курса

Астраханский государственный университет, химический факультет, Астрахань, Россия

E-mail: acyaalykova@mail.ru

Ацикловир (Aciclovir) - 1, валацикловир (Valaciclovir) - 2, фамцикловир (Famciclovir) - 3, ганцикловир (Ganciclovir) – 4 – это противовирусные препараты, особенно эффективные в отношении вирусов простого и опоясывающего герпеса (лишай)[1].

Целью данной работы явилась разработка методики количественного определения препаратов 1-4 в лекарственных формах и моче. В основу определения положены способность различных аминов - адсорбироваться на силикагелях, при этом образуются достаточно прочные адсорбционные комплексы. Несмотря на то, что аминогруппа препаратов образует с силанольными и силоксановыми группами водородные связи, остается возможность проводить реакции образования азометинов, которые окрашены в интенсивные цвета от желтого до синего, в зависимости от структуры вступающего в реакцию альдегида. Если использовать парадиметиламинобензальдегид, то образуется соединение желтого цвета с максимумом полосы поглощения видимого света в области 440 нм. Операция определения сводится к следующему: в центрифужные пробирки вносят от 0 до 1 см³ какого-либо из рассматриваемых препаратов с концентрацией 10⁻³М (растворы приготовлены в 0,1 М соляной кислоте). Доводят объемы всех растворов до 10 см³ водой, во все пробирки вносят по 0,2 г силикагеля 60-А, тщательно перемешивают 5 мин, центрифугируют 5 мин при 3000 об/мин, центрифугаты отбрасывают, во все пробирки вносят по 10 см³ 0,01 М раствора соляной кислоты, перемешивают, вновь центрифугируют и центрифугаты отбрасывают. К сорбенту в пробирках вносят по 1 см³ 10⁻²М раствора парадиметиламинобензальдегида (ПДАБ), 0,01 М раствор соляной кислоты до 10 см³, все перемешивают, через 30 мин центрифугируют, центрифугаты отбрасывают. Сорбент в пробирках будет иметь возрастающую интенсивную желтую окраску. С использованием компьютерной техники, составляют колористическую шкалу, по которой возможно определение содержания любого из препаратов 1-4 при концентрациях от 0,001 до 10 мг/дм³. Индивидуальность препаратов оценена с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil (ТУ 26-11-17-89) на алюминиевой подложке. Разделение компонентов осуществляли с использованием системы бутанол : уксусная кислота : вода (10:0,5:89,5). Значения R_f для 1-4 соответственно равны 0,85; 0,35; 0,70; 0,55.

Разработанная методика обладает хорошими метрологическими характеристиками, и была использована для определения препаратов 1-4 в таблетках и в моче человека.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: В 2т. Т. 2. М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2004.- 608 с.

¹Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Алыкову Н.М. за помощь в подготовке тезисов.

Особенности сорбционного извлечения палладия(II) серосодержащими гетероцепными сорбентами

Афонин М.В., Швецова О.В.

научный сотрудник, студент

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (ТУ), 190013,

С.-Петербург, Московский пр., 26

e-mail: 1200551@rambler.ru

Для концентрирования и последующего определения благородных металлов в техногических растворах, техногенном и вторичном сырье с помощью физических методов — атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной, рентгено-флюорисцентной спектроскопии, находят применение гетероцепные полимерные сорбенты. В состав таких сорбентов могут входить атомы серы, образуя полимерные цепи, в которых сорбционные центры и матрица представлены как единое целое.

Полимерный тиоэфир общей формулы $(-CH_2-S-)_n$ полученный по реакции поликонденсации формальдегида с сероводородом в щелочной среде ранее уже исследовали по отношению к хлорокомплексам Pd(II) [1]. Высказано предположение, на основании данных ИК спектроскопии и РФЭС, что в процессе сорбции образуются полимерные меркаптиды палладия(II) [1]. Однако, детального исследования кинетических и емкостных характеристик полимерного тиоэфира по отношению к хлорокомплексам палладия(II) ранее проведено не было.

Изучены особенности сорбционного концентрирования хлорокомплексов палладия(II) из солянокислых и хлоридных растворов гетероцепным серосодержащим сорбентом — полиметиленсульфидом (содержащего ~60 % серы), полученным по методике [2] отличной от описанной в работе [1].

Сорбционные свойства полиметиленсульфида по отношению к K_2PdCl_4 изучали с применением двух форм сорбента — воздушносухой (сорбент (I)) и насыщенной водой (до 80 масс. % воды) (сорбент (II)).

Установлено, что насыщение воздушносухого полиметиленсульфида водой (до 80 масс. %) позволило улучшить не только кинетические, но и емкостные характеристики сорбента (I). Так в интервале температур 18 — 90 °С, скорость сорбции практически не зависит от температуры, а равновесие между раствором (0.5 М HCl, $C_{Pd} = 3$ ммоль/л) и сорбентом (I) устанавливается за 30 минут, а в случае сорбента (II) – за 10 минут. При этом степень извлечения хлорокомплексов палладия(II) из солянокислых растворов при комнатной температуре и 50, 90 °С для сорбента (I) составляет 30, 50 и 100 % соответственно. Для сорбента (II) степень извлечения палладия составляет 90-98% и не зависит от температуры.

Сорбционная емкость по палладию(II) из солянокислых и хлоридных растворов (0.1-4 М HCl и NaCl, C_{Pd} — от 1 до 25 ммоль/л) за 60 минут при 75 °С для сорбента (I) и сорбента (II) составляет 1.05 ммоль/г и 1.41 ммоль/г соответственно.

На основании ИК спектроскопии, РФЭС и квантово-химических расчетов установлено, что в процессе сорбционного извлечения образуются полимерные меркаптотиоэфирные комплексы палладия(II).

Литература

1. Шестакова В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. Ширяева О.А. и др. / ЖАХ, 1981. Т. 36. Вып. 9. С. 1784.
2. Рафиков С.Р., Алеев Р.С., Дальнова Ю.С. и др. / Изв. АН СССР, сер. Химич., т.7, с. 1631, 1982

Авторы выражают признательность проф. д.х.н. Симановой С.А. за помощь в подготовке тезисов.

НЕИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ ИММУНОХИМИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИНА Т-2 И ЗЕАРАЛЕНОНА В КОРМАХ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ

Басова Е.Ю.

Аспирант

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

410026, г. Саратов, ул. Астраханская 83, I корпус

E-mail: Evgenia-Basova@rambler.ru

Интенсивная международная и региональная торговля животноводческими кормами и не всегда выдерживаемые условия хранения увеличивают вероятность того, что рационы животных будут содержать компоненты, контаминированные микотоксинами. При потреблении кормов, содержащих микотоксины, у животных развиваются различные патологические реакции – микотоксикозы, что вызывает снижение продуктивности, ухудшение иммунного состояния поголовья, увеличение потерь.

Наибольшее ветеринарно-санитарное значение имеют микотоксины, вырабатываемые видами грибов родов фузариум (фузариотоксины), к которым относятся, в частности, трихотеценовые микотоксины (токсин Т-2 и его метаболиты) и зеараленон (Зеа). В последнее время разработка методов исследования и аналитического контроля микотоксинов находится в центре внимания многих международных организаций. Традиционно для решения этой задачи применяют физико-химические методы – газовой, высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также масс-спектрометрии. Однако они являются дорогими, сложными и длительными в выполнении, требуют высокой квалификации персонала. В связи с этим возникла необходимость разработки быстрого и недорогого тест-метода с высокой чувствительностью, позволяющий одновременно определять несколько микотоксинов в образце за один аналитический цикл.

Для одновременного определения токсина Т-2 и Зеа нами разработан подход, основанный на принципе прямого конкурентного иммуноферментного анализа в колонке ($V=1$ мл), содержащей детектирующий иммунослой - гель на основе сефарозы 4В с привитыми антителами. Результаты теста интерпретируются как присутствие (отсутствие) определяемого аналита. Для снижения количества метанола в экстракте, его разбавляли буферным раствором. Для нивелирования матричного эффекта использовали дополнительную колонку с очищающим слоем, в качестве которого использовался силикагель с привитыми аминопропильными группами. В результате проделанной работы были оптимизированы условия проведения определения.

Показано, что разработанный иммунохимический тест-метод применим для одновременного определения Т-2 токсина и Зеа в образцах корма с контрольным уровнем 100 нг/г для обоих микотоксинов. Для контроля результатов в качестве метода сравнения использовался метод ЖХ-МС/МС. Оценены аналитические характеристики иммунохимического тест-метода.

ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ УРАНА(VI)

Бахманова Фидан Нариман.
Аспирант химического факультета
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
Fidancem-82@rambler.ru

Из литературы известно, что разнолигандные комплексы бывают высоко чувствительными и селективными. По этому было изучено комплексообразование урана(VI) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'хлоразобензолом(R) в присутствии третьего компонента-ПАВ. В качестве третьего компонента брали цетилпиридилхлорид(ЦПСI) и цетилтриметиламмоний бромида(ЦТМАВr). Было изучено влияние кислотности раствора на комплексообразование. Результаты показали, что максимальный выход комплексов наблюдается при pH 2. На спектрофотометре Lambda 40(Perkin Elmer) регистрировали спектры поглощения комплексов. Было обнаружено, что реагент имеет максимум светопоглощения при 424нм. В присутствии поверхностно-активных веществ оптимальная среда комплексообразования смещается в кислую среду: pH 2. Максимум светопоглощения комплексов наблюдаются при 460 нм (UR-ЦПСI), 450 нм (UR-ЦТМАВr).

Была изучена зависимость комплексообразования от концентрации реагента и третьих компонентов. Состав комплексов был обнаружен методом изомольярных серий, Старика-Барбанеля. Было исследовано влияние времени на комплексообразование. Комплекс образуется сразу и устойчив долгое время. Были вычислены молярные коэффициенты поглощения комплексов. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (Таблица).

Таблица. Спектрофотометрические характеристики комплексов.

Комплекс	pH	λ_{\max} ,нм	состав	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$	Интерв.подч. закону Бера,мкг/мл	$\lg\beta_2$
U- R	4	490	1:2	0,6±0,02	0,952-9,52	
UR-ЦПСI	2	460	1 : 2: 2	1,0± 0,02	0,952 – 5,712	8,85±0,01
UR-ЦТМАВr	2	450	1 : 2 : 2	0,75 0,01	1,904 – 9,52	8,8±0,05

При комплексообразовании урана(VI) с R в присутствии ПАВ зависимость $A=f(c)$ выражается следующими линейными уравнениями:

$$A=(0,6 \pm 0,01) \cdot 10^{-1} c + (7.3 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \quad \text{для UR-ЦПСI}$$
$$A=(0.3 \pm 0.04) \cdot 10^{-1} c + (5.2 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \quad \text{для UR-ЦТМАВr.}$$

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение урана(VI) в виде смешаннолигандных комплексов. Результаты показали, что многократные количества щелочно-земельных и РЗЕ не мешают определению урана. Синтезированный нами реагент в присутствии третьего компонента более избирателен.

Хроматофокусирование на сорбентах, не обладающих буферными свойствами

Баюнов А.П., Десяткин В.Г.

Студенты химического факультета

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

E-mail: Sandro-i@yandex.ru

Хроматофокусирование – это метод ионообменной хроматографии, основанный на формировании внутреннего градиента рН. В этом методе градиенты рН получают путем уравнивания хроматографической ионообменной колонки стартовым раствором и последующим пропуском через колонку буферного элюента. В традиционном варианте хроматофокусирования используются сорбенты, проявляющие буферные свойства (слабые анионо- или катионообменники). В результате в слое сорбента происходит титрование одного слабого протолита другим, и рН на выходе из колонки изменяется практически линейно. Сорбенты, не проявляющие буферные свойства, а рН₀ и рН₁ считаются непригодными для формирования внутренних градиентов рН. Однако в нашей научной группе были получены линейные градиенты рН на коммерческом сульфокатионите Hamilton PRP-X200, не проявляющем буферные свойства. Сформированные внутренние градиенты успешно применили для разделения трипсинового гидролизата ЧСА [1]. С другой стороны, внешние градиенты рН часто применяют для разделения лекарственных препаратов на сорбентах с обращенной фазой, например, с привитыми группами CN или C₁₈ [2]. Данная работа посвящена применению обращенно-фазных сорбентов и ряда недавно синтезированных сульфокатионитов в качестве принципиально новых неподвижных фаз для хроматофокусирования, что позволит расширить круг веществ, разделяемых этим методом.

Хотя сильные катионообменники не обладают буферной емкостью, тем не менее на поверхности матрицы могут присутствовать слабые ионогенные группы, что способствует формированию более плавного, чем ожидалось, градиента рН. Градиенты в диапазоне рН 2,5-7,0 получили на новых сульфокатионитах, синтезированных на кафедре физической химии химического факультета МГУ. Выбраны оптимальные концентрации компонентов системы для получения квазилинейного градиента: стартовый раствор - 5 мМ NaH₂PO₄ + 0,1 М NaCl; элюент - 10 мМ NaH₂PO₄ + 6 мМ Трис. В этих условиях разделяли трипсиновый гидролизат ЧСА.

Сорбент с привитыми группами C₁₈ не проявляет буферных свойств ввиду отсутствия ионогенных групп. Сорбент с привитыми нитрильными группами, в зависимости от хроматографических условий, может проявлять себя как нормальная или обращенная фаза. Нитрильные группы склонны к частичной ионизации, что упрощает использование сорбента в хроматофокусировании. Градиенты в диапазоне рН 3,5-6,0 были получены на сорбентах Диасорб Д-130-C₁₈ и Диасорб Д-100-CN-моно. Концентрации компонентов стартового раствора и элюента варьировали: KN₂PO₄ (3-25 мМ), CH₃CN (0-25%), NaCl (0-0,3 М). Для получения квазилинейного градиента выбрали оптимальные условия: стартовый раствор - 25 мМ KN₂PO₄; элюент - 3-5 мМ KN₂PO₄ + 2,5% CH₃CN (Диасорб Д-130-C₁₈); стартовый раствор - 25 мМ KN₂PO₄ + 25% CH₃CN; элюент - 3,15 мМ KN₂PO₄ + 25% CH₃CN (Диасорб Д-100-CN-моно). На сорбенте Диасорб Д-100-CN-моно разделили компоненты лекарственных препаратов "Эффералган-С" и "Максиколд".

Из полученных результатов видна принципиальная возможность использования сорбентов, не проявляющих буферных свойств, в хроматофокусировании.

Литература

1. Иванов А.В., Вакштейн М.С. // Молекулярные технологии. 2007. **1**. С.15.
2. Голубицкий Г.Б., Иванов А.В., Басова Е.М., Иванов В.М. // ЖАХ. 2007. **62**. С.969.

Иммунохимические методы детектирования охратоксина А в красном вине

Белоглазова Н.В.

аспирант

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: beloglazovanv@gmail.com

Недостатками традиционных методов анализа, в частности, хроматографических, являются их дороговизна и длительность однократного определения, поэтому в последние годы все большее распространение начинают получать экспресс-методы, позволяющие проводить анализ непосредственно на месте. Существует большое число различных тест-систем, различных по природе, по способу детектирования, по аппаратурному оформлению и т.д. Иммунохимические методы являются специфичными, достаточно чувствительными, а также относительно простыми в исполнении, что и обуславливает их широкое распространение в этом качестве.

Разработка методов быстрого скрининга особенно важна для детекции микотоксинов - вторичных метаболитов микроскопических грибов. Они отличаются высокой токсичностью, являются сильными иммунодепрессантами. Микотоксины присутствуют в различных продуктах и их содержание должно контролироваться на различных стадиях - во время сбора урожая, транспортировки, переработки, хранения.

Охратоксин А (ОТА) - один из наиболее опасных для здоровья человека микотоксинов. Поступление ОТА с пищей ослабляет иммунитет человека, приводит к злокачественному перерождению клеток, что и делает проблему его определения в продуктах питания очень актуальной. Одним из возможных путей попадания ОТА в организм человека является его потребление вместе с красным вином.

Для детектирования ОТА нами использовались два иммунохимических метода: поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА), являющийся количественным, и колоночный тест-метод, позволяющий на качественном уровне оценить наличие или отсутствие аналита в образце. Однако определение ОТА в красном вине было затруднено сильным матричным эффектом, вызванным присутствующими в вине красителями.

Для нивелирования матричного эффекта нами были разработаны методики его очистки с использованием твердофазных сорбентов. Выбраны оптимальные условия проведения пробоподготовки образца: в случае колоночного тест-метода над аналитической колонкой помещали колонку, содержащую твердый сорбент (модифицированные силикагели), и процедура очистки, таким образом, совмещалась непосредственно с процедурой анализа, тогда как при определении ОТА методом ПФИА экстракцию проводили заранее. Далее искали оптимальные условия определения аналита данными методами: в случае ПФИА выбрана пара антиген-антитело (флуоресцентно меченный трейсер, моноклональные кроличьи антитела на ОТА), оптимальные концентрации реагентов, построены градуировочные кривые. Для колоночного тест-метода определены разведения конъюгата и геля с привитыми антителами, время детекции, способ пропускания конъюгата и субстрата через колонку. Количество связываемого сорбентом ОТА контролировалось методом «введено-найдено».

Оценены аналитические характеристики каждого метода. Экспериментально установлено, что колоночный тест-метод позволяет детектировать присутствие ОТА в образце в концентрациях 2 нг/мл и выше, что отвечает законодательно установленному максимально допустимому содержанию ОТА, принятому Еврокомиссией.

Использование кремниево-титановых золь-гель материалов для твердофазносpectрофотометрического определения аскорбиновой кислоты и полифенолов¹

Беляков М.В.²

аспирант Химического факультета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mihail-belyakov@rambler.ru

Золь-гель материалы получают все более широкое распространение в аналитической практике. Представляет значительный интерес исследование свойств смешанных кремниево-титановых золь-гель материалов с целью дальнейшего использования материалов в аналитической практике.

С целью разработки средств для твердофазносpectрофотометрического и тест-определения полифенолов и аскорбиновой кислоты синтезированы смешанные кремний-титановые золь-гель материалы с содержанием титана(IV) 5-15 % по об.

В результате исследования свойств кремниево-титановых золь-гель материалов установлено, что включенные в полимерную сетку кремниевой матрицы ионы титана(IV) сохраняют способность к комплексообразованию с аскорбиновой и галловой кислотами, а также с рутином и кверцетином. Определены составы образующихся комплексов. Комплексообразование этих аналитов с иммобилизованным титаном(IV) происходит быстро, для достижения равновесия требуется всего 5-10 мин. Скоростьлимитирующей стадией гетерогенных реакций комплексообразования титана(IV) с аскорбиновой кислотой и полифенолами является внешняя диффузия. Рассчитаны значения констант скорости внешней диффузии.

Полученные данные положены в основу разработки методик твердофазносpectрофотометрического определения аскорбиновой кислоты и полифенолов. Значения диапазонов определяемых содержаний (ДОС) аскорбиновой кислоты и полифенолов с использованием порошка кремний-титанового ксерогеля (содержание титана-5% по об.) приведены ниже:

Аналит	ДОС, мг/л
Аскорбиновая кислота	5-1000
Галловая кислота	10-500
Кверцетин	5-30
Рутин	10-500.

Кремний-титановые золь-гель материалы могут быть использованы для экспрессной оценки антиоксидантной активности растительного сырья, напитков и пищевых добавок.

¹ Работа выполнена при поддержке малой инновационной компании МГУ им. М.В.Ломоносова ООО "МедЭкоТест"

² Автор выражает признательность д.х.н. Е.И. Моросановой за помощь в подготовке тезисов

Оценка схожести и различия природы моторных масел с использованием вольтамперометрии

Бикмеев Денис Минигаянович³

студент

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: limm@list.ru

В настоящее время эксплуатация современной техники со взаимно перемещающимися и трущимися деталями невозможна без применения смазочных материалов. Важную группу смазочных материалов составляют моторные масла, обеспечивающие работоспособность двигателя, повышающие надежность и долговечность его использования. Одной из актуальных проблем при эксплуатации моторных масел является своевременный контроль качества масла, а также установление фальсификатов. В последнее время большое внимание в аналитической химии уделяется разработке экспрессных тест-методов, позволяющих определить не конкретное вещество в составе сложного, а ответить на вопрос идентична ли данная многокомпонентная смесь принятому стандарту, а также проводить on-line и in-line анализ измерений обобщенных показателей свойств многокомпонентных растворов, характеризующих их качество.

Целью работы являлась апробация вольтамперометрической системы трубчатых электродов для решения задач идентификации многокомпонентных смесей органической природы (моторных масел) с применением хемометрических методов. Для этого были поставлены задачи:

1. Исследование вольтамперометрического поведения стандартных электроактивных нитросоединений в системе трубчатых электродов в режиме прямой и инверсионной вольтамперометрии;

2. Оценка возможности использования современных статистических методов хемометрики МГК (метод главных компонент) и ПЛС-моделирования (проекция на латентные структуры) для распознавания образов и классификации масел на основе вольтамперометрических данных;

3. Расчет дискриминационных откликов моторных масел различной природы: минеральных, синтетических, полусинтетических.

Исследовали двенадцать образцов моторных масел различных производителей, относящиеся к группам синтетических, полусинтетических и минеральных масел. Массив химических данных формировался из вольтамперограмм, полученных в условиях инверсионной вольтамперометрии после накопления о-нитроанилина в пленке моторного масла и последующего его восстановления в системе трубчатых электродов.

Установлено, что природа моторных масел по-разному влияет на вольтамперограммы восстановления о-нитроанилина.

В решении задач идентификации масел проводили ПЛС-дискриминационный анализ масел. Расчет дискриминационных откликов показывает, что некоторые масла с относительно высокими значениями откликов – могут быть удовлетворительно распознаны системой. Для остальных масел дискриминационные отклики пересекаются с другими маслами. Средняя относительная погрешность моделирования равна 20%.

В дальнейшем система требует модификации трубчатых электродов и использования мультieleктродных систем.

Литература

1. Сидельников А.В., Дис. ... канд. хим. наук. Казань: ГОУ ВПО "Башкирский государственный университет", 2006.
2. Родионова О.Е., Померанцев А.Л., *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 4. С. 302–321.

³ Автор выражает признательность Зильберг Р.А., ст. преп., к.х.н. Сидельникову А.В., профессору, д.х.н. Кудашевой Ф.Х., профессору, д.х.н. Майстренко В.Н. за помощь в подготовке тезисов.

Коррекция нестехиометрического испарения при анализе сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии.

Богаткин Д.Е.¹, Лабутин Т.А.¹, Леднев В.Н.²

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

E-mail: idiotille@yandex.ru, timurla@mail.ru

²Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН
научный центр волновых исследований,

лаборатория Лазерной спектроскопии, Москва, Россия

E-mail: vas_ist_das@mail.ru

Первый работающий лазер был сделан Теодором Майманом в 1960 году. Уже в 1962 году было проведено первое использование лазеров в химическом анализе вещества. Одним из методов анализа с использованием лазерного излучения является лазерная искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС). Этот метод широко применяется для анализа твердых образцов, газовых сред и жидкостей. Лазерная искра формируется при фокусировке импульсного лазерного излучения на поверхности образца, в результате чего образуется плазма, излучение которой регистрируется спектральным прибором. Анализ методом ЛИЭС проводится бесконтактно без пробоподготовки. Возможна реализация метода в полевых условиях. При этом несомненными преимуществами этого метода является многоэлементный анализ и возможность реализации «безэталонного анализа».

Метод ЛИЭС можно использовать как метод «безэталонного» анализа при соблюдении трех основных условий:

1. Локальное термодинамическое равновесие (ЛТР). При условии наличия ЛТР, мы можем на основании распределения Больцмана и соотношения интенсивностей различных линий рассчитать содержание веществ в пробе без использования эталонов сравнения.

2. Лазерная плазма должна быть оптически тонкой. Это необходимо для отсутствия эффекта самопоглощения.

3. Стехиометрическое испарение, т.е. состав плазмы должен соответствовать составу пробы. Однако при испарении большинства проб это условие не соблюдается.

Целью настоящей работы являлось использование в «безэталонном» анализе стальных проб методом ЛИЭС «стехиометрических» коэффициентов, учитывающих различные температуры кипения простых веществ, позволяющих учесть нестехиометрическое испарение пробы.

Нами были определены экспериментальные условия, при которых выполняются условия ЛТР при испарении стальных образцов: параметры фокусировки лазерного излучения, временные условия регистрации излучения лазерной плазмы (время задержки после возникновения плазмы, строб). Выбраны аналитические линии компонентов сталей (Fe, Cr, Ni, Mn, C и др.) для проведения анализа методом ЛИЭС. Рассчитаны коэффициенты, учитывающие нестехиометричность испарения. Показано, что использование «стехиометрических» коэффициентов существенно улучшает правильность «безэталонного» анализа методом ЛИЭС.

Высокоэффективный микросенсор на основе берлинской лазури для определения пероксида водорода в живых системах

Большаков И.А.¹, Вавилова Н.А.¹, Карякин А.А.²

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
¹ факультет наук о материалах, ² химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bolshakov@inorg.chem.msu.ru

Определение пероксида водорода является важной аналитической задачей для клинической диагностики и контроля состояния окружающей среды. По данным современных медицины и биологии H_2O_2 в силу своей относительной устойчивости в сравнении с другими метаболитами ($OH\cdot$, $OH_2\cdot$, OH_2^+) может выступать в роли маркера процессов воспаления в организме человека и животных. Как правило, применяемые на данный момент методы диагностики высокотравматичны, а также требуют значительных временных затрат на проведение анализа. Пробоподготовка зачастую приводит к искажению результатов анализа. По данным ЦНИИТ РАМН до 60% смертей, вызванных болезнями органов дыхания, происходит от неправильной терапии вследствие неверной диагностики. Микросенсор (внешний диаметр $d \leq 1$ мм) для определения пероксида водорода может быть малоинвазивно введен непосредственно в ткань, время отклика при этом не превосходит 10 минут, что делает сенсор пригодным для качественной и оперативной диагностики состояния пациента *in vivo*.

Целью данной работы было создание высокоэффективных микросенсоров на основе берлинской лазури для определения пероксида водорода непосредственно в тканях живых объектов.

Берлинская лазурь является на настоящий момент лучшим электрокатализатором восстановления пероксида водорода [1].

В основе датчиков был взят медно-серебряный коаксиальный кабель, к центральной жиле которого припаивали золотую проволоку диаметром 125 мкм, затем клеивали контакт в отрезок полиэтиленового катетера для внутрисосудистых вливаний. Оплетку из медно-серебряного сплава модифицировали серебряной пастой. В качестве метода электроосаждения берлинской лазури на поверхность золотого электрода использовали циклическую вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала.

Разработанные микросенсоры имеют следующие аналитические характеристики: нижний предел обнаружения пероксида водорода $1 \cdot 10^{-8}$ М, линейный интервал определяемых концентраций от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М пероксида водорода. Время отклика составляет менее 1 минуты.

Важнейшим условием воспроизводимой работы датчика является физико-химическая стабильность покрытия катализатора, однако пленка берлинской лазури характеризуется малой операционной стабильностью.

В работе предложен способ стабилизации берлинской лазури гексацианоферратом никеля путем послойного электроосаждения «из раствора в раствор». Возможность образования твердых растворов замещения на основе структуры берлинской лазури и осуществления электрокатализа в объеме пленки позволяет добиться увеличения стабильности датчика без существенного ухудшения его аналитических характеристик.

На данном этапе работы проводятся эксперименты по определению H_2O_2 в тканях лабораторных животных совместно с ЦНИИТ РАМН.

Благодарности: Авторы благодарят гранты УМНИК 6206р/8525, РФФИ-06-03-33013-а, МНТЦ-32-09 за финансовую поддержку.

Литература

1. Karyakin, A.A., Karyakina, E.E. (2001) Electroanalytical applications Prussian Blue and its analogs // Russian Chemical Bulletin, International Edition, №50, p. 1-7.

Металлокомплексы α – аминокислот в анализе

Брехова Н.А., Селифонова Е.И.⁴

Студентка, аспирантка химического факультета

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: chernovaRK@info.sgu.ru

Комплексообразование ионов металлов с незаменимыми альфа-аминокислотами представляет интерес для биохимии и медицины. Аналитический аспект данной проблемы систематически не исследовался. Цель настоящей работы состояла в проведении систематических исследований взаимодействия 10 ионов металлов с 18 незаменимыми аминокислотами, а также обобщении известных сведений с целью выявления областей применения в анализе образующихся соединений.

Выделено три направления, значимых для анализа:

- избирательное потенциометрическое определение гистидина, лизина, аргинина на фоне других аминокислот в кислых средах;
- комплексонометрическое определение большинства аминокислот в щелочных средах с визуальной фиксацией точки эквивалентности;
- избирательное фотометрическое и титриметрическое определение бериллия с аспарагиновой кислотой.

Нами проведено потенциометрическое титрование всего ряда аминокислот ионами Cu(II) , как элемента, образующего наиболее устойчивые комплексы, с медь-селективным электродом в водных и буферных средах (интервал рН 5-6,5). Полученные кривые титрования обрабатывались по методу Грана и Ледена.

Установлено, что в указанном интервале рН лишь 4 аминокислоты дают кривые титрования с ярко выраженным скачком (гистидин, лизин, аргинин и цистеин), однако цистеиновый комплекс неустойчив и в течение нескольких минут разрушается. Установлено образование комплексов состава CuR и CuR_2 , рассчитаны их константы устойчивости. Показано, что возможно избирательное потенциометрическое определение гистидина, лизина, аргинина в смеси с другими аминокислотами в разном сочетании. Установлен фактор селективности по отношению к присутствующим в смеси аминокислотам. Особая устойчивость комплексов указанных аминокислот объяснена наличием функциональных радикалов, атомы азота которых могут образовывать дополнительную связь с центральным атомом.

Нами изучены различного состава буферные среды и разные комплексонометрические индикаторы для проведения титриметрических определений широкого ряда аминокислот ионами различных металлов.

Показано, что возможно надежное комплексонометрическое титрование при рН 8-9 более 10 аминокислот с мурексидом, хромазуолом С, эриохромом черным Т. В качестве титрантов апробированы соли меди, железа, кобальта, никеля. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве титрантов солей меди и железа. Методики применены для определения основного вещества в препаратах аминокислот.

Представляет интерес образование в кислых средах (рН 4-6) комплексных соединений бериллия с аспарагиновой кислотой, что не типично для других ионов металлов. При этом ионы тяжелых металлов практически не мешают определению. Рассчитаны факторы селективности по отношению к ионам меди, цинка, кадмия, никеля, кобальта, хрома и др. Реакция применена для избирательного определения бериллия в сплавах.

⁴ Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Черновой Р.К. за помощь в подготовке тезисов.

Новый гибридный метод определения биогенных аминов

Бырина Е. Ю.

студентка химико-технологического факультета

Сургутский государственный университет

Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, г. Сургут, Россия

yukart@surguttel.ru

Гистамин - биогенный гетероциклический амин, образующийся в организме при декарбоксилировании аминокислоты гистидина, являющийся одним из медиаторов, участвующих в регуляции жизненно важных функций организма и играющих важную роль в патогенезе ряда болезненных состояний.

В данной работе реализован новый гибридный БХ-сорбционно-каталитический метод определения биогенных аминов, на примере гистамина. Сущность этого метода заключается в предварительном разделении аминов методом плоскостной хроматографии (БХ) [1] с последующим сорбционно-каталитическим определением их непосредственно на носителе.

Для оптимизации условий разделения методом плоскостной хроматографии в качестве модельных соединений были выбраны гистамин и его предшественник гистидин. В качестве носителей исследовали фильтровальную бумагу «Filtrak» (с синей, красной и желтой лентами), пластины «Silufol» и «Sorbfil». Критерием эффективности разделения считали отношение R_f гистамина и гистидина. В качестве оптимального носителя выбрали фильтровальную бумагу с синей лентой. Дальнейшая оптимизация подвижной фазы показала, что на бумаге разделение гистамина от гистидина наиболее эффективно с использованием смеси *n*-пропанол - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7:3).

На выбранном носителе разработана методика определения гистамина сорбционно-каталитическим методом. В качестве индикаторной реакции выбрали широко используемую в кинетических методах анализа для определения меди(II) и различных аминов [2] реакцию окисления гидрохинона пероксидом водорода, катализируемую медью(II). С целью образования окрашенных продуктов в реакцию вводили малонодинитрил [3]. За скоростью реакции наблюдали методом диффузного отражения, измеряя коэффициент отражения на фотоколориметре-рефлектометре. Скорость реакции характеризовали методом тангенсов. Диапазон определяемых концентраций гистамина $1,0 \cdot 10^{-14} - 5,0 \cdot 10^{-11}$ М, предел обнаружения $9,5 \cdot 10^{-15}$ М.

Было проведено сорбционно-каталитическое определение гистамина до и после его разделения методом бумажной хроматографии. Методом введено-найдено показаны хорошо сопоставимые результаты. В случае, когда введено на бумажную полоску 2 мкл $1,0 \cdot 10^{-12}$ М гистамина и 2 мкл 0,1 М гистидина после разделения методом БХ найдено $1,1 \cdot 10^{-12}$ М гистамина с относительной погрешностью 5%.

Литература

1. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях. М.: Мир, 1965. С.399-400.
2. М.К. Беклемишев, Ю.Ю.Петрова, О.М.Абрамова, И.Ф.Долманова. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2003. Т.44. № 2. С.155-122.
3. Ю.Ю.Петрова, М.К.Беклемишев, Н.А.Бажанова, А.А.Дружинин, И.Ф. Долманова. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 318-325.

**Влияние коллагена на каталитическую активность меди(II) в реакциях,
используемых в кинетических методах анализа**
Ветрова О.Ю.

Студентка химико-технологического факультета 3 курса
Сургутский государственный университет
Ханты-Мансийского автономного округа-Югры, Сургут, Россия
E-mail:cats086@yandex.ru

Коллаген - фибриллярный белок соединительной и костной ткани, сухожилий, хрящей, обладающий свойствами стимулировать фибриллообразование и регенерацию повреждённых тканей. Его широко используют как пластический материал в различных областях медицины и косметологии. Широкое применение коллагена в медицинской и фармацевтической практике обуславливает необходимость совершенствования методов его определения.

Коллаген, имеющий стерически доступные концевые аминокислотные остатки лизина (рис. 1), может оказывать влияние на каталитическую активность меди(II) в индикаторных реакциях, используемых в кинетических методах анализа. Выявление влияния коллагена на скорость индикаторной реакции открывает возможность его определения каталитическим методом.

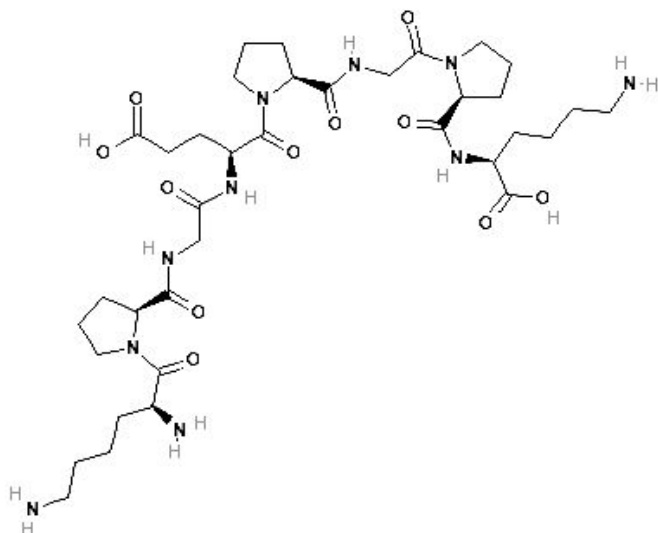


Рис. 1. Фибриллярный белок – коллаген, состоящий из 8-ми остатков α -аминокислот

В качестве модельных были выбраны реакции окисления гидрохинона и сульфаниловой кислоты пероксидом водорода и тетраметилбензида персульфатом аммония, катализируемые медью (II). За скоростью выбранных реакций наблюдали спектрофотометрическим методом, а скорость реакции рассчитывали либо методом тангенсов либо методом фиксированного времени.

Ускоряющее действие коллагена ($5 \cdot 10^{-7}$ М и менее) наблюдали во всех выбранных реакциях. При этом ускоряющее действие коллагена ($5 \cdot 10^{-8}$ М и $5 \cdot 10^{-9}$ М) в реакции окисления тетраметилбензида сначала увеличивается, а затем с увеличением концентрации коллагена ($5 \cdot 10^{-7}$ М) уменьшается.

Ускоряющее действие коллагена не скорость реакций, идущих через образование промежуточных активных комплексов, можно считать активированием катализатора и объяснить возможностью участия коллагена в образовании каталитически активного комплекса меди(II).

Литература

1. Hillen; Berens, W.; Annu, C. Rev. Microbiol. - 1994. - 48. - P. 345.
2. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
3. Otto, M.; Mueller, H.; Werner, G. - Talanta, 1979. - №36. – P. 782-784.
4. Н. А. Motolla, D. Perez-Banalito – Anal.Chem., 1996. - №68. –P. 257-289.

Рентгенофлуоресцентный анализ железорудных смесей в металлургической промышленности

Волков А.И.

Аспирант

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: rhenium@list.ru

Основным сырьем в производстве агломерата в ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» служат железорудные смеси (ЖРС). Для определения их химического состава отбирают пробы и проводят химический анализ. В традиционной системе контроля состава ЖРС можно выделить два основных недостатка. Во-первых, отбираемые пробы не представляют по химическому составу всю массу ЖРС в штабеле. Это связано с их петрографической и гранулометрической неоднородностью. Во-вторых, на отбор, доставку и подготовку проб уходит много времени. Результат химического анализа поступает технологу после того, как анализируемое сырье было переработано и невозможна корректировка процесса.

Среди аналитических методов определения состава вещества в промышленных условиях рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является наиболее подходящим для решения данной проблемы. Поэтому в аглоцехе горно-обогажительного производства ОАО «ММК» внедрили систему автоматического непрерывного контроля состава ЖРС на основе энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ConX-02. Анализ ЖРС проводится непосредственно на ленте конвейера без отбора проб. Для возбуждения спектра флуоресценции ЖРС использовали рентгеновскую трубку с молибденовым анодом и напряжением 30 кВ, силой тока 100 мкА. В спектрометре применяется полупроводниковый кремниевый диффузионно-дрейфовый детектор с охлаждением методом Пельтье до -20°C . Набор спектра рентгеновской флуоресценции происходит в течение заданного времени, затем данные передаются в программу для расчёта концентрации компонентов способом фундаментальных параметров. Далее набирается новый спектр.

Для оценки точности измерения концентрации железа, оксидов кальция и марганца в ЖРС на ленте конвейера методом РФА отбирали пробы с помощью механизированного пробоотборника через каждые 12-18 минут. Вес проб составил 1,5 – 2,5 кг. Было изучено более 710 образцов ЖРС в диапазоне концентраций Fe 56,4 – 62,4%, CaO 2,66 – 5,84% и MnO 0,24 – 3,66%. Пробу для химического анализа предварительно измельчали на валковой дробилке ДЛВ 200×125, затем на дисковом истирателе ИДА-175. Определение содержания Fe проводили титриметрическим методом, CaO и MnO – методом РФА на волнодисперсионном спектрометре СРМ-25. Правильность результатов анализа отобранных проб в свою очередь проверили путём сравнения с данными других методов на 10 пробах ЖРС: титриметрический двумя лабораториями, РФА на волнодисперсионном спектрометре S4 Pioneer, АЭС на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300. Стандартное отклонение результатов РФА на конвейере от химического анализа проб для Fe 0,84%, CaO 0,44%, MnO 0,29%.

Экспериментально установлено, что градуировку анализатора целесообразно проводить сравнением результатов анализа проб, отобранных механизированным пробоотборником, с результатами РФА на ленте конвейера при движении материала. Для этого в течение 2 – 3 часов отбирается 10 – 15 проб ЖРС.

Проведённые экспериментальные исследования позволили использовать метод РФА для создания автоматической системы определения химического состава неоднородного сырья в составе АСУТП процесса агломерации ЖРС в условиях ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

**Иммунохимические системы для определения аминогликозидных антибиотиков
в пищевых продуктах**

Воронежцева О.В., Нартова Ю.В.

Студент, к.х.н ассистент

Липецкий государственный технический университет, химико-металлургический
факультет, кафедра химии, г.Липецк, Россия

E-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Ветеринарные антибиотики являются основными загрязнителями сельскохозяйственной продукции животного происхождения, способствующими возникновению аллергических реакций, дисбактериозов, затруднению лечения, аккумуляции в организме людей.

Для определения антибиотиков рекомендуются инструментальные методы (ВЭЖХ, ГХ, капиллярный электрофорез), позволяющие проводить детектирование токсикантов на уровне 0,5 мкг/мл. Однако такие методы требуют многостадийной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования и не могут быть использованы для серийных анализов. Поэтому для контроля безопасности пищевых продуктов требуются новые экспрессные методики, характеризующиеся высокой производительностью, селективностью, чувствительностью. В наибольшей степени таким требованиям отвечают иммунохимические методы анализа, основанные на высокоспецифичных реакциях антиген-антитело.

Среди антибиотиков аминогликозиды составляют одну из самых многочисленных групп, применяемых для лечения животных.

Изучена возможность определения гентамицина, канамицина и стрептомицина иммунохимическими методами - поляризационно флуоресцентным иммуноанализом (ПФИА) и проточно-инжекционным методом анализа (ПИА). Гомогенный метод ПФИА обеспечивает высокую экспрессность определения и может быть рекомендован для скрининга. При применении пьезокварцевых иммуносенсоров в качестве детекторов при ПИА возможно высокочувствительное определение токсикантов.

Установлены константы аффинности антител к определяемым соединениям и трейсерам, оптимизированы рабочие концентрации трейсеров и антител, обеспечивающих максимальное значение аналитического сигнала (mP), которые были использованы при разработке методики определения токсикантов методом ПФИА. Получены градуировочные функции для определения аминогликозидных антибиотиков методом ПФИА в конкурентном и однореагентном форматах. Предел обнаружения гентамицина, канамицина, стрептомицина составляет: 110, 80, 15 и 90, 70, 18 нг/мл конкурентным и однореагентными методами соответственно. Продолжительности анализа не превышает 7 и 3 мин. Методики апробированы при определении стрептомицина в молоке.

Показаны возможности определения стрептомицина методом ПИА с помощью пьезокварцевых иммуносенсоров. Изучены условия формирования рецепторного покрытия на основе гаптен-белковых конъюгатов, установлена рабочая концентрация специфичных антител, соответствующая 50 % связыванию антител с гаптен-белковым конъюгатом, рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции, константы аффинности, позволившие выбрать комплементарные пары иммунореагентов. Оптимизированы условия проточно-инжекционного определения стрептомицина (рН и скорость раствора-носителя, природа и концентрация регенерирующего раствора). Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций 10 – 50 нг/мл, предел обнаружения составляет 8 нг/мл. Правильность способа проверена методом «введено-найдено». Продолжительность анализа не превышает 20 минут. Разработанные сенсоры апробированы при определении стрептомицина в образцах куриного мяса (птицефабрика «Золотой петушок», Липецк).

Новые подходы к сочетанию иммуноаффинного концентрирования с ферментными, флуоресцентными метками и метками на основе наночастиц

Воронов Илья Игоревич⁵

аспирант

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

кафедра общей и неорганической химии, Саратов, Россия

E-mail: VoronovII@gmail.ru

Разработка методик быстрого скрининга токсикантов различной природы приобретает все большую важность в связи с увеличением количества контаминантов окружающей среды и пищевых объектов. Иммунохимические тесты широко применяются в аналитической практике, особенно в клинической. Их высокая селективность обусловлена специфичностью антиген-антительного взаимодействия. Простота применения, высокая производительность, возможность автоматизации иммунохимических методов обеспечили широкое внедрение в различные области контроля и анализа. Унифицированные способы детектирования меток позволяют использовать стандартные приемы для определения веществ с различными свойствами.

Однако, например, при анализе объектов окружающей среды, применение иммунохимических тестов несколько ограничено недостаточной чувствительностью классических иммунохимических методов к низким концентрациям ряда контаминантов.

Задача повышения чувствительности может решаться двумя путями: один из таких путей состоит в увеличении чувствительности детектирования метки за счет усложнения детектирующей аппаратуры либо усложнения самой метки. С другой стороны повысить чувствительность определения можно комбинированием имеющихся иммунохимических меток с методами пре-концентрирования.

Нами были использованы традиционные ферментные метки, флуоресцентные метки и метки на основе частиц коллоидного золота. Однако, применение ферментных меток связано с дополнительными стадиями промывки и добавлении субстрата. Избавиться от этого можно с помощью частиц коллоидного золота конъюгированных с антигенами. Так как частицы коллоидного золота дают не всегда достаточную чувствительность, определение комбинировали с иммуноаффинным концентрированием. Флуоресцентные метки дают высокую чувствительность, открывают широкие возможности для мультианализа, но кроме полезных сигналов на флуориметрическом спектре примешивается собственная флуоресценция некоторых токсикантов и компонентов матрицы образца.

В докладе будут рассмотрены некоторые предложенные нами подходы к использованию иммуноаффинного концентрирования в сочетании с ферментными и люминесцентными метками, а так же метками на основе наночастиц.

⁵ Автор выражает признательность профессору, д.э.н. Горячевой И.Ю. за помощь в подготовке тезисов.

Сорбционное концентрирование родия (III) из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов на некоторых анионитах.

Глебова А.С.¹

Студентка химико-металлургического факультета
Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: glebovaas@yandex.ru

В настоящее время в связи с истощением природного сырья, содержащего благородные металлы, значительно возрастает необходимость их извлечения из вторичных источников. Особое значение при этом приобретают селективные методы извлечения этих металлов, в частности, родия (III) из отработанных катализаторов на основе металлических сплавов с низким содержанием родия и платины [1].

Одним из наиболее перспективных способов извлечения этих металлов считается сорбционное концентрирование на ионитах, характеризующиеся высокой эффективностью и избирательностью [2].

Модельный раствор родия готовили методом спекания с пероксидом бария. Концентрацию родия (III) в хлоридных и хлоридно-сульфатных растворах определяли фотоколориметрическим методом с хлоридом олова (II). Рабочая концентрация контактирующих растворов по родию составляла 0,5 - 5 ммоль/л, что соответствовало их содержанию в реальных растворах отработанных катализаторов.

Изучено сорбционное концентрирование родия (III) из свежеприготовленных солянокислых растворов разной кислотности (0,001-1,0 моль/л и pH=8) на исследуемых ионитах (Purolite S-985, АНКФ-5, Purolite AP-100, АМ-2Б, АН-82-10П, Lewatit MP 600). Из полученных данных следует, что извлечение родия (III) в кислых, слабощелочных и щелочных растворах протекает по-разному. Степень извлечения родия (III) принимала значения в интервале 31-94%. Сорбционная способность сильноосновного анионита Lewatit MP 600 увеличивается по мере увеличения pH среды. Средне- и слабоосновные аниониты АМ-2Б, АН-82-10П, Purolite AP-100 также изменяют свою сорбционную способность при изменении pH контактирующего раствора. Амфотерный анионит АНКФ-5 проявляет аналогичные сорбционные свойства, в отличие от комплексообразующего анионита Purolite S-985, сорбционная способность которого незначительно падает с увеличением pH среды.

Для всех исследуемых сорбентов были сняты изотермы сорбции родия (III) из хлоридных растворов. Изотермы сорбции носят S-образный характер, что говорит о наличии небольшой селективности при малых степенях насыщения ионита родием (III). Особенно этот эффект проявляется у анионитов Lewatit MP 600, Purolite AP-100, АНКФ-5.

Проведены исследования сорбции родия (III) из хлоридно-сульфатных растворов при разном соотношении кислот (1:1, 1:2, 1:4, 5:1) с концентрацией 0,5 моль/л. Выяснено, что разное соотношение кислот не влияет на степень извлечения родия (III) в хлоридно-сульфатных растворах. Степень извлечения родия (III) составляла 99,6-99,8%.

Изучение модельных растворов родия позволяет подобрать необходимые условия для повышения величины сорбции, которая может зависеть от pH раствора, природы растворенных в ней веществ и их концентрации, состава комплексного соединения родия.

Литература

1. Спектор, О.В. (1998) Методы извлечения платиновых металлов из отработанных катализаторов // Цветные металлы, № 7, С. 31 - 39.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей (2003) / Отв. ред. Ю.А.Золотов и др. М.: Едиториал УРСС.

¹Автор выражает признательность доценту, к.х.н. О.Н. Кононовой за помощь в подготовке тезисов.

Экстракционное извлечение висмута из золоторудного сырья

Глызина Татьяна Святославовна⁶

аспирант

*Томский политехнический университет, Химико-технологический факультет,
Томск, Россия*

E-mail: inosine@mail.ru

Висмут относится к числу элементов, дающих подвижные соединения и обычно концентрирующихся в среднетемпературных и гидротермальных месторождениях. Для висмута перспективными рудными проявлениями являются золотые, золото-серебряные, золото-медно-порфиновые золотоносные вольфрамовые месторождения. В таких месторождениях золото и платиновые металлы являются главными рудными компонентами, а висмут и другие элементы – попутными компонентами.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), обладающий хорошими метрологическими характеристиками и имеющий простое аппаратное оформление, является весьма перспективным в анализе минерального сырья и позволяет достаточно просто и точно определять висмут в сложных по составу природных объектах.

Цель работы - изучение возможности определения висмута в минеральном золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии с использованием экстракционного извлечения из рудной матрицы комплекса висмута (III) с дитизоном хлороформом.

Анализ исследуемых объектов проводили на базе геолого-аналитического центра «золото-платина» ТПУ на микропроцессорном анализаторе ГА-4 (г.Томск).

Для устранения мешающего влияния матрицы пробы использовали экстракционное выделение дитизоната висмута(III) хлороформом. Висмут (III) в интервале рН 3–11 образует красновато-оранжевый однозамещенный дитизонат. Изучено влияние рН на полноту экстракции дитизоната висмута (III), при рН 9–11 происходит максимальное извлечение висмута (III).

Подготовка пробы к электрохимическому определению висмута (III) сводится к разложению пробы концентрированной азотной кислотой с последующей экстракцией висмута (III). Висмут (III) экстрагировали 0,001 М раствором дитизона в хлороформе при рН 9,5–11, добавляя раствор калия-натрия виннокислого. Реэкстракцию висмута из органического слоя проводили 0,5 М HNO₃. Метод применим для ИВ-определения висмута (III) в сложной золотосодержащей рудной матрице в интервале содержаний от 10⁻⁷% до 10⁻²%.

Правильность результатов ИВ-определения висмута в золоторудном сырье проверена методом анализа стандартных образцов. Исследованы пробы золотосодержащих концентратов Синюхинского и Колгутинского месторождений, содержание висмута (III) в этих рудных концентратах всегда превышает содержание золота. Результаты согласуются с данными метода масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-05-99001), РФФИ (проект 06-05-64091)

⁶ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Колпаковой Н.А. за помощь в подготовке тезисов

Имунохимическое определение ибупрофена в питьевой воде

Голованова Т.В., Горячева О.А.⁷

Студент

Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов,
Россия

E-mail: golovanova_t.89@mail.ru

Загрязнение окружающей среды чаще всего является результатом накопления отходов производства. Но кроме промышленных загрязнений последнее время стали значимыми и так называемые фармацевтические загрязнения. Экологи установили, что из водопроводных кранов бежит вода, содержащая микродозы различных медикаментов (антибиотиков, антидепрессантов, противовоспалительных препаратов, половых гормонов и др.). В частности, было обнаружено 14 препаратов в концентрациях, которые варьировались от нанограммов до миллиграммов на литр; широко применяемое противовоспалительное и болеутоляющее средство - ибупрофен - было обнаружено в наибольшей концентрации: 7 мг/л. Относительно небольшие дозы, конечно, не представляют серьёзной опасности, но, тем не менее, присутствие в воде ряда лекарственных препаратов вызывает определённые опасения, которые связаны с их долговременным, субтерапевтическим воздействием. В связи с этим существует необходимость разработки простых высокочувствительных методов скрининга различных медикаментов.

Целью настоящей работы являлась разработка неинструментального иммунохимического тест-метода с визуальной детектированием для определения ибупрофена в питьевой воде. Для детектирования использовали колонку, содержащую иммунослой, представляющий собой гель, специфичный к ибупрофену. Гель готовили на основе сефарозы 4В с активными цианогруппами. Эти группы использовали для ковалентного связывания специфических к ибупрофену кроличьих антител. Полученный гель, переносили в колонку и помещали между пористыми фильтрами. Процесс анализа состоял из нескольких стадий. На первой стадии аликвота исследуемого образца воды пропускали с помощью шприца через колонку с детектирующим иммунослоем. Затем добавляли конъюгат ибупрофена с пероксидазой хрена. Конъюгат оставляли в колонке на 3-5 минут, а затем избыток удаляли промыванием буфером. На следующей стадии добавляли субстрат и визуально регистрировали интенсивность развивающейся окраски, которая обратно пропорциональна концентрации определяемого антигена. В случае присутствия ибупрофена в анализируемой пробе, он связывается со специфическими антителами. При отсутствии аналита с антителами связывается конъюгат с пероксидазой хрена. Последняя вызывает каталитическую реакцию субстрата, в результате развивается синяя окраска иммунослоя. Варьированием условий были определены оптимальное разведение первичных антител и конъюгата, объем и состав промывочного буфера, а также объем аликвоты исследуемого образца, при которых возможно визуальное детектирование результата анализа. Развитие интенсивной синей окраски иммунослоя свидетельствует об отсутствии ибупрофена в пробе воды. Окраска не развивается в случае его присутствия. Таким образом, тест позволяет получить результат в виде Да/Нет – присутствие ибупрофена выше заданной контрольной концентрации или его отсутствие.

⁷ Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Горячевой И.Ю. за помощь в подготовке тезисов.

Жидкость-жидкостная экстракция цезия в ионные жидкости, основанные на катионах замещённого аммония и имидазолия

Дубровский А.В.¹, Захаров Р.О.¹, Торохин А.А.², Джигайло Д.И.³

*1 – студенты II курса, 2 – студент IV курса, 3 – аспирант 3-го года обучения
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: djigailo@yandex.ru

Как известно, ¹³⁷Cs является одним из наиболее опасных техногенных радионуклидов, способных проникать из вод и почв в растения и, по пищевым цепям, в организмы животных и человека. Особенно острой данная проблема стала после Чернобыльской катастрофы. С другой стороны, ряд препаратов нерадиоактивного цезия используется, хотя и ограниченно, в медицинской практике, требуя контроля за содержанием цезия в различных биологических жидкостях. Относительно низкие пределы определения достигаются при использовании фотометрии, радиометрии, хроматографии и ионного электрофореза; однако, предварительное концентрирование Cs⁺ часто является желательным для того, чтобы исключить мешающее влияние катионов близкой природы (например, Na⁺). Ряд ионных жидкостей (низкоплавких органических солей, ИЖ), основанных на катионах замещённого имидазолия и содержащих подходящий краун-эфир, способны эффективно экстрагировать Cs⁺ из его водных растворов [1]. Однако, помимо их высокой стоимости, такие экстракционные системы обладают рядом очевидных недостатков (среди них – переход катионной составляющей ИЖ в водную фазу, поскольку высокие степени извлечения достигаются за счёт катионообменного механизма). Простое увеличение гидрофобности катиона ИЖ ведёт к потере эффективности экстракции [2].

В этой связи мы исследовали экстракцию Cs⁺ (C₀ = 1.5·10⁻³М) в новую недорогую гидрофобную ИЖ, салицилат триоктилметиламмония (ТОМАС), как содержащую, так и не содержащую 18-краун-6 (18C6, C₀ = 0.15М). Предполагалось, что миграция катионной составляющей этой ИЖ – триоктилметиламмония (ТОМА⁺) в водную фазу будет незначительна вследствие её высокой гидрофобности, что должно благоприятствовать ион-парной (а не ионообменной) экстракции. Также ожидалось дополнительное возрастание эффективности экстракции вследствие взаимодействия Cs⁺ с салицилат-анионами (хотя константа устойчивости соответствующего комплекса невысока, содержание этих анионов в массе ИЖ чрезвычайно велико, C_{Sal} = 1.63М). Другими ИЖ, взятыми для сравнения, были гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (ВМImPF₆) и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия (ВМImTf₂N), 1-гексил-3-метилимидазолия (НМImTf₂N) и 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия ((2-EtHex)MImTf₂N). Изучено влияние pH на экстракцию Cs⁺ в данные ИЖ как в присутствии (0.15М), так и без 18C6 в последних. Данные о константах устойчивости комплексов Cs⁺ с 18C6 в этих ИЖ, насыщенных водой, полученные методом ЯМР ¹³³Cs при 27°C, сравнили с соответствующими значениями lgD_{Cs} (lgD vs. lgβ): ТОМАС (0.83/1.45), ВМImPF₆ (-0.20/2.28), ВМImTf₂N (1.56/4.55), НМImTf₂N (0.82/5.07), (2-EtHex)MImTf₂N (0.56/4.53). Тот факт, что экстракция Cs⁺ в 18C6/ТОМАС не уступает таковой в 18C6/НМImTf₂N, несмотря на драматическую разницу в lgβ (на 3.5 порядка), может быть объяснён ключевой ролью, которую играет салицилат в извлечении цезия (даже в отсутствие 18C6 в ТОМАС lgD_{Cs} = 0.69). Также установлено, что Cs⁺ с 18C6 в ТОМАС и ВМImPF₆ образует только однолигандный комплекс (Cs(18C6)⁺), в то время как в ИЖ, основанных на анионе бис(трифторметилсульфонил)имида, они способны образовывать как одно-, так и двухлигандные комплексы (Cs(18C6)⁺ и Cs(18C6)₂⁺).

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант РФФИ 08-03-91319-ИНД_а).

1. A. E. Visser *et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3596 – 53604.
2. M. L. Dietz *et al.* // Green Chem. 2003. V. 5. P. 682 – 685.

ВЭЖХ определение 1,1-диметилгидразина в виде гидразона коричневого альдегида

Елфимова Я.А., Затираха А.В.

Студентка 5 курса, аспирантка 3 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: elfimova_16@list.ru, zatirakha@rambler.ru

Широкое использование 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в качестве ракетного горючего влечет за собой неизбежное обострение экологической обстановки в местах запуска и падения ступеней ракет. Поскольку НДМГ относится к высокотоксичным соединениям, его содержание в объектах окружающей среды строго нормируется. В настоящее время ориентировочно допустимый уровень (ОДУ) его содержания в водах хозяйственно-бытового назначения составляет 0,06 мкг/л. Поэтому необходим поиск удобных, доступных и экспрессных подходов, позволяющих с высокой чувствительностью и селективностью определять НДМГ в сложных природных системах.

Значительное количество работ посвящено определению НДМГ в виде гидрофобных производных с различными ароматическими альдегидами. Анализ литературных данных показал, что перспективным является использование коричневого альдегида. Диметилгидразон коричневого альдегида определяется спектрофотометрически на уровне 0,05 мг/л. К тому же, он является флуорофором, а из-за высокого квантового выхода его флуоресценции можно достичь высокой чувствительности определения НДМГ [1]. Сочетание достоинств флуориметрического детектирования с достоинствами ОФ ВЭЖХ позволит определять НДМГ в объектах со сложной матрицей с хорошими метрологическими характеристиками.

В работе проведено изучение условий протекания реакции дериватизации НДМГ с коричневым альдегидом в зависимости от различных факторов. Максимальный выход продукта наблюдается при нагревании смеси при 100 °С в течение 15 минут с 1000-кратным избытком реагента в среде 0,1 М аммонийно-ацетатного буферного раствора с рН 4,4 и 50 об.% ацетонитрила. Определение полученного диметилгидразона проводили в варианте ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектором, $\lambda_{\text{max}}=300$ нм, разделяющая колонка Nucleosil 5-C18 (4,6x150 мм). Изучение зависимости величины аналитического сигнала от природы подвижной фазы, рН и содержания органического растворителя показало, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве подвижной фазы 0,1 % H_3PO_4 с добавкой 40 % ацетонитрила (рН 2,6). Предел обнаружения составил 10 мкг/л при объеме вводимой пробы 100 мкл.

Литература

1. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Струков В.Ю. Флуориметрическое определение несимметричного диметилгидразина // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №3. С. 3-6.

Определение никотиновой кислоты в физиологических растворах пьезосенсором

Емельянова Л.В.

Аспирант химического факультета

Ковалева Н.В.

Студент химического факультета

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: kovalevanv@mail.ru

Исследование состава крови, мочи других биологических жидкостей имеет большое клиническое значение в диагностике нарушений водно-электролитного состава, обосновании питьевого режима, диеты, терапии. В современной медицине широко применяются лекарственные препараты, содержащие никотиновую кислоту (витамин РР). Роль никотиновой кислоты в организме состоит в поддержании в нормальном состоянии эпидермиса, эпителия пищеварительного тракта и функции нервной системы, что определяется участием никотиновой кислоты в качестве основной части коферментов во многих ферментативных процессах; она оказывает выраженное непродолжительное сосудорасширяющее действие. Никотиновая кислота влияет также на липидный обмен, вызывая снижение уровня атерогенных липопротеинов в крови, улучшает углеводный, азотистый обмен. Это делает необходимым разработку новых высокоточных методик ее экспрессного определения в различных средах, в частности в физиологических растворах.

Цель данного исследования заключалась в изучении возможности определения никотиновой кислоты в водных растворах и в физиологических растворах, содержащих ионы Na^+ и Ca^{2+} методом сенсорного анализа.

Объектами анализа были водные растворы никотиновой кислоты, также хлориды натрия, кальция. В эксперименте использовали кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами производства ОАО «Пьезокварц», Москва с номинальной резонансной частотой колебаний 8 – 10 МГц. Фиксирование сигнала пьезосенсора в растворах осуществляют в статических условиях. Пробы растворов объемом 0,5 мл вводят в статическую ячейку детектирования с пьезосенсором и фиксируют отклик сенсора. Перед началом измерений следует измерить сигнал пьезорезонансного сенсора в таком же объеме дистиллированной воды. После введения каждой пробы фиксируют резонансную частоту сенсора и вычисляют относительный сдвиг частоты по уравнению Зауербра. По результатам эксперимента была установлена линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации никотиновой кислоты в пределах от $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. К последующим изменениям более низких и высоких концентраций сенсор не чувствителен. Было оценено мешающее влияние на результаты определений хлоридов натрия и кальция. По результатам эксперимента видно, что сенсор чувствителен к изменениям концентраций растворов NaCl только ниже $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При анализе полученных зависимостей было установлено, что при концентрациях никотиновой кислоты и солей ниже 10^{-4} моль/л раздельное определение невозможно вследствие наложения сигналов сенсора, а при концентрациях выше 10^{-4} моль/л за счет смещения сигнала имеется возможность их раздельного определения. Оценку надежности полученных экспериментальных данных проводили методом математической статистики для малых выборок. Воспроизводимость результатов составила 5 – 10%. Таким образом, показана возможность определения никотиновой кислоты в водных растворах методом сенсорного анализа в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Установлена возможность определения никотиновой кислоты в физиологических растворах, содержащих ионы Na^+ и Ca^{2+} .

Авторы выражают благодарность д.х.н., доценту Хохлову В.Ю., д.х.н., доценту Калачу А.В. за помощь в подготовке материалов тезисов.

Разработка методов анализа летучих органических соединений пищевой продукции⁸

Зайчик Б.Ц.⁹

Аспирант, младший научный сотрудник

Институт биохимии им. А.Н. Баха Российской Академии Наук, Москва, Россия

E-mail: zaitchik@inbi.ras.ru

В настоящее время во всем мире проблема обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов стоит очень остро, тем не менее значительное внимание стало уделяться и потребительским характеристикам продуктов. Для потребителя при выборе продукта важную роль играют его органолептические свойства, в том числе и запах, который создается летучими соединениями. Для их анализа в мировой практике проводится большое количество научных исследований: создаются ольфактометрические лаборатории, совершенствуются методы пробоподготовки образцов. В РФ ведется ограниченное число разработок подобного рода.

Целью работы являлась разработка соответствующих международным нормам стандартизированных методов оценки содержания летучих компонентов пищевых продуктов с использованием различных протоколов пробоподготовки. Объектами исследования служили образцы белковых гидролизатов, полученных ферментативным гидролизом из отходов птицеперерабатывающей промышленности (мясокостных остатков).

Для анализа органических примесей в воздушной среде широко используется метод термодесорбции. Метод основан на предварительном концентрировании анализируемых летучих веществ на сорбенте. Сорбент с анализируемыми летучими веществами затем разогревают до температуры десорбции в токе инертного газа, концентрированные компоненты снова переходят в газовую фазу и попадают на криоконцентратор для дополнительного концентрирования пробы. После этого происходит разогрев криоконцентратора, и проба в потоке газа переносится в газовый хроматограф. Данный метод имеет, к сожалению, целый ряд ограничений. Прежде всего, различные классы веществ имеют различную степень связывания с сорбентом. Поэтому для анализа летучих компонентов белковых гидролизатов была разработана модификация метода. Вместо сорбента патрон заполнялся силанизированной кварцевой ватой (модифицированная термодесорбция), на которую наносили образец. Использование кварцевой ваты вместо сорбента исключает потерю компонентов в результате необратимого связывания с последним. Далее проводят первичную двухстадийную десорбцию в специально подобранном режиме, так чтобы на криоконденсатор большей частью попадали легкие компоненты летучих веществ пищевого продукта, а не тяжелые.

Отличительная особенность такой пробоподготовки – концентрирование летучих компонентов на криоконденсаторе, позволяющее уверенно идентифицировать минорные компоненты. Метод оценки содержания летучих компонентов с использованием модифицированной термодесорбции как способа пробоподготовки позволяет проводить экспресс оценку всех летучих компонентов. Анализ образцов, проводили хроматографически на хроматографе Shimadzu GS 2010 с массдетектором GCMS-QP 2010.

В результате исследования белковых гидролизатов идентифицировано более 35 летучих соединений. Из них можно выделить ряд компонентов, характерных для всех образцов, полученных на различных стадиях технологического процесса. Эти вещества внесены в базу данных и проводится сравнительные исследования функциональных свойств белковых гидролизатов и состава летучих веществ.

⁸ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ, государственный контракт №02.522.11.2001

⁹ Автор выражает благодарности профессору, д.б.н. Королевой О.В., к.б.н. Хотченкову В.П., Ружицкому А.О.

Идентификация объектов пресноводной аквакультуры с использованием системы «электронный нос»

Е.В.Калач

Аспирант факультета прикладной биотехнологии

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, Россия

E-mail: lenochka_k@list.ru

В настоящее время возросший спрос на недорогую прудовую рыбу и изделия из нее, дает возможность задействовать для их производства местные сырьевые ресурсы. Поэтому особое значение приобретают научно – обоснованные подходы к оценке качества рыбного сырья, обеспечения высоких потребительских оценок, контроль качества сырья и выпускаемой продукции.

Цель работы – обоснование возможности идентификации объектов пресноводной аквакультуры на примере мяса толстолобика с использованием электронного носа.

В работе применяли систему электронный нос оригинальной конструкции, разработанной в лаборатории сенсоров Воронежского института МВД России. Мультисенсорная система была составлена из шести пьезосенсоров, модифицированных чувствительными сорбентами. Обоснование выбора природы сорбентов и числа сенсоров в наборе проводили с использованием методов хемометрики.

Для получения обобщенной оценки запаха толстолобика был исследован аромат мяса с использованием установки «электронный нос», который может непрерывно оценивать свежесть или происхождение рыбных продуктов, что раньше выполнялось исключительно только опытными экспертами или группой экспертов.

Для определения свежести (срок хранения с момента вылова) образец анализируемой рыбы помещали в стеклянную ячейку детектирования и затем микрокомпрессором (скорость не более 150 мл/мин) в течение 2-3 мин отбирали газовую фазу. Отобранные пары микрокомпрессором направлялись для анализа, который реализован путем использования исследования шести сенсоров. Результаты исследования представляют в виде сенсограмм.

Установлено, что мясо толстолобика имеет ярко выраженный травяной аромат вследствие того, что является растительной рыбой, поэтому при производстве рыбных изделий, следует учитывать особенности технологической обработки сырья (отмачивание, ароматизирование, применение различных видов отдушек).

Основными компонентами при формировании вкуса и аромата толстолобика являются аминокислоты и амиды.

Особое внимание обращает высокая доля аспарагиновой (1,28 – 1,56 %) и глутаминовой кислот (1,75 – 2,16 %) которые, как известно, являются химическими предшественниками вкуса и аромата, идентификацию которых проводили на приборе Капель105, капиллярным электрофорезом.

Полученные результаты позволяют с уверенностью утверждать, что разработанная методика позволяет удовлетворительно идентифицировать мясо пресноводной рыбы.

Изучение условий формирования биослоя иммуносенсора методами атомно-силовой микроскопии и пьезокварцевого микровзвешивания

Карасева Н.А.

Студент

*Липецкий государственный технический университет,
химико-металлургический факультет, Липецк, Россия*

E-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Биорецепторное покрытие пьезокварцевых иммуносенсоров должно характеризоваться:

- повышенной устойчивостью при эксплуатации в жидких средах и регенерации;
- доступностью активных сайтов распознавания, влияющих на чувствительность определения;
- минимальной массой, влияющей на диапазон определяемых содержаний.

В зависимости от формата анализа на поверхности сенсора иммобилизуют гаптены или гаптен-белковые конъюгаты (конкурентный формат анализа), а также антитела к определяемым соединениям (прямой или сэндвич форматы анализа).

На поверхности золотого электрода пьезокварцевого иммуносенсора (ЗАО «ЭТНА») получены два вида покрытия - на основе γ -аминопропилтриэтоксисилана (APTS), к которому с помощью глутарового альдегида (GA) или N,N'-дициклогексилкарбодиимида (DCC) пришиты рецепторные молекулы. Методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и пьезокварцевого микровзвешивания (QCM) контролировали послойное изменение массы покрытия и структуры поверхности. Полученные результаты AFM коррелируют с данными QCM-измерений.

Приведены значения концентрационной чувствительности S_c ($\text{Гц}\cdot\text{см}\cdot\text{нг}^{-1}$) покрытий сенсоров для определения сульфопрепаратов (стрептомицин, сульфометазин) и пестицидов (алдрин, ацетохлор). Показана взаимосвязь аналитического сигнала с морфологией рецепторной поверхности сенсора. Установлено, что процесс силанизации не приводит к значительному изменению топографии поверхности, но улучшает взаимодействие макромолекул с поверхностью подложки. Отмечено, что более высокая концентрация антител (C_k) к алдрину на поверхности рецепторного слоя снижает доступность центров связывания и приводит к сужению диапазона определяемых содержаний.

Рецепторные молекулы	Определяемое соединение	Подложка	S_c , $\text{Гц}\cdot\text{см}\cdot\text{нг}^{-1}$	C_k , мг/мл
STR-cc-BSA	Стрептомицин	APTS+GA	6,8	1,00
SA-C3-STI	Сульфометазин		4,6	
Anti-Aldrin-Rabbit	Алдрин		20,0	
			21,0	0,02
AMPA	Ацетохлор	APTS+ DCC	9,1	1,00

Выявлена поверхностная однородность покрытий на основе белковых конъюгатов с стрептомицином и сульфометазином. Аналогичные результаты получены и для других объектов исследования. При закреплении низкомолекулярных гаптенных методом фотоиммобилизации на поверхности APTS через DCC происходит сглаживание рельефа рецепторного слоя с уменьшением коэффициента шероховатости.

Определение микотоксинов в образцах паприки методом ЖХ-МС/МС

Коптель Анастасия

студентка

Саратовский Государственный университет им.Н.Г. Чернышевского,

институт химии,

410012, Саратов, Астраханская, 83

koptelav@mail.ru

В настоящее время проблеме качества и безопасности пищевых продуктов уделяется достаточно много внимания. Одними из загрязнителей продуктов питания являются микотоксины. Микотоксины - это высокотоксичные соединения, вырабатываемые грибковыми организмами (плесенью). Эти токсины могут образовываться в продуктах питания при условиях их хранения, благоприятных для размножения грибов. Большинство микотоксинов были идентифицированы после случаев отравления у домашних животных или среди населения. Таким образом, микотоксины наносят непоправимый вред, как здоровью человека, так и животных.

Целью данной работы явилось нахождение микотоксинов в образцах паприки методом жидкостной хроматографии с детектированием с помощью тандемного масс-спектрометра (ЖХ-МС/МС). Поскольку несколько микотоксинов может присутствовать в контаминированных объектах одновременно, нами разрабатывался метод, позволяющий определять 28 микотоксинов в одном аналитическом цикле. Для одновременного определения этих микотоксинов был оптимизирован экстракционный метод, основанный на двойной экстракции этилацетатом, так как это необходимо для полного извлечения микотоксинов. Часть экстракта (2/3 объема) была выпарена до сокращения объема в два раза и затем пропущена через колонки с сорбентом с привитыми аминопропильными группами (NH_2) и далее через колонки с силикагелем с привитыми октадецильными группами (C_{18}). Эти колонки уменьшили влияние матрицы образца при достаточно высокой степени извлечения микотоксинов. Оставшаяся часть экстракта была выпарена до сухого остатка и затем растворена в смеси ($\text{NaOH}+\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}$). Полученный раствор очищали пропусканием через колонки с твердофазным сорбентом (SAX), которые также уменьшили матричное влияние.

Данный метод может быть рекомендован для определения большой группы микотоксинов в продуктах питания.

**Иммобилизованные на целлюлозных матрицах органические реагенты
в тест-методах определения селена(IV) и теллура(IV)
Королева Ольга Владимировна**

аспирант

Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

E-mail: olkor_77@mail.ru

Показана возможность использования малахитового зеленого (МЗ), кристаллического фиолетового (КФ) и висмутол II, иммобилизованных на вискозной ткани в качестве реагентов для тест-определения селена(IV) и теллура(IV).

Установлено, что МЗ и КФ отличаются высокой степенью удерживания (70 - 80%) на тканях из искусственных целлюлозных волокон (вискоза, вискоза с хлопком – 50%), что может быть связано с беспорядочной сшивкой молекул искусственной целлюлозы в отличие от плотно упакованных, длинных цепей природной целлюлозы. Добавление электролитов повышает степень удерживания реагентов. Так ионы калия затрудняют десорбцию малахитового зеленого с поверхности матрицы, изготовленной из вискозного волокна.

Для определения селена(IV) был использован косвенный метод, основанный на реакции восстановления селена иодидом калия, с последующим образованием ионного ассоциата трийодид-иона с малахитовым зеленым. Реакция протекает в кислой среде. Определение проводили по интенсивности окраски реакционной зоны индикаторной матрицы, которая меняется по мере уменьшения концентрации селена(IV) от темно-бирюзовой до светло-салатовой, после пропускания через неё 20 мл анализируемого раствора. Проявление реакционной зоны осуществляли нанесением на неё 2М HCl. Диапазон определяемых содержаний селена(IV) составил 0,005 - 0,5 мг/л. Определению селена(IV) мешает Fe(III) в концентрациях от 0,1 мг/л: наблюдается увеличение интенсивности окраски реакционной зоны. Мешающее влияние Fe(III) может быть устранено с помощью щавелевой кислоты.

Определение теллура(IV) осуществляли путем его перевода в теллуриомолибденовую гетерополикислоту $H_6[Te(MoO_4)_6]$, образующую с КФ ионный ассоциат бирюзового цвета. Диапазон определяемых содержаний теллура(IV) при пропускании 100 мл анализируемого раствора составил 0,01-0,1 мг/л, что позволяет проводить его определение на уровне ПДК. При определении Te(IV) основными мешающими ионами являются ионы PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и Fe(III). Для устранения их влияния применяют соответствующие маскирующие реагенты: действие фосфатов и силикатов устраняют с помощью щавелевой кислоты, а влияние железа(III) – введением ЭДТА. Разработана методика определения 1 - 400 мг/л теллура(IV) по реакции комплексообразования с висмутол II с помощью тест-полос (4 × 80 мм), заклеенных в полимерную пленку.

Разработанные методики применены для определения селена(IV) и теллура(IV) в модельных растворах. Продолжительность анализа 10 - 15 минут. Относительное стандартное отклонение результатов определения не превышает 0,5.

Возможности капельной экстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрическим детектированием для определения ароматических веществ в различных объектах

Крылов Алексей Валентинович, Мосягин Павел Валерьевич

аспирант, студент

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: k658995@mail.ru

Капельное экстракционное концентрирование, основанное на использовании микролитрового объема экстрагента, чрезвычайно просто в реализации и имеет преимущества в эффективности концентрирования примесей по сравнению с традиционными экстракционными методами. Метод позволяет объединить концентрирование примесей и дозирование пробы в одном устройстве и органично сочетается с хроматографическим анализом. Возможна существенная экономия труднодоступных высокочистых растворителей и практически отсутствует проблема их утилизации. В настоящее время имеется несколько десятков сообщений об использовании этого метода для определения самых разнообразных загрязнений. В России метод капельного экстракционного концентрирования пока не нашел широкого применения. В данном сообщении представлены литературные сведения по концентрированию примесей микрокапельной экстракцией и приводятся результаты оригинального исследования по концентрированию примесей четыреххлористым углеродом высокой чистоты объемом 1 мкл. Рассматриваются факторы, повышающие эффективность концентрирования примесей. Анализ концентрата осуществлялся хромато-масс-спектрометрически с использованием метода бинарных фаз переменной емкости. Изучение равновесия в системе вода-четырёххлористый углерод показало, что коэффициенты распределения примесей (бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилолов, псевдокумол, мезитилен) составляют 210-330 и достаточно велики для концентрирования загрязнений. Достоинства метода капельной экстракции проиллюстрированы на примерах хромато-масс-спектрометрического анализа образцов воды различного происхождения: водопроводной, дистиллированной, кипяченой воды. Кроме того, данный метод применен для определения примесей ароматических углеводородов в воздухе, путем экстрагирования примесей из воды, полученной конденсацией из воздуха. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют 10^{-9} - 10^{-10} мас.%. Метод характеризуется относительным стандартным отклонением $Sr=0.08-0.2$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-97047 «Разработка конденсационного концентрирования для чувствительного и быстрого определения токсикантов в воздухе методами иммуноанализа и хроматомасс-спектрометрии».

Особенности сорбции некоторых органических реагентов на оксидах металлов

Кубышев С.С., Головизнин В.А.

сотрудник

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

kubusc@mail.ru

В последние годы наблюдается рост интереса аналитиков к металлооксидным материалам как к сорбентам для хроматографии и концентрирования. Данные материалы недороги, механически прочны, гидrolитически стабильны в широком диапазоне рН, устойчивы в органических растворителях. Однако химическое модифицирование поверхности оксидов металлов изучено недостаточно. В нашей научной группе развивается подход, основанный на закреплении на поверхности оксидных материалов органических аналитических реагентов, образующих комплексы с металлами основы, с перспективой использования полученных модифицированных сорбентов в хроматографии и сорбционном концентрировании.

Предполагалось, что органические реагенты закрепляются на поверхности сорбента за счет образования прочного внутрисферного комплекса, подобного комплексам в растворе. С целью модифицирования поверхности оксида алюминия изучена сорбция таких известных фотометрических реагентов для определения алюминия как тайрон, пирокатехиновый фиолетовый, пирогаллоловый красный, эриохромцианин R, алюминон, ализариновый красный, ализарин, хинализарин, кверцетин. Методика модифицирования отличается простотой. Для указанных реагентов изучены временные зависимости сорбции, рН-зависимости, построены изотермы сорбции при различных рН. В большинстве случаев в процессе сорбции образуются окрашенные модифицированные сорбенты, на спектрах диффузного отражения которых имеются полосы, соответствующие комплексам алюминия, что может служить подтверждением сорбции реагентов по комплексообразовательному механизму. В этом случае коэффициенты распределения должны уменьшаться с уменьшением рН, что противоречит экспериментальным данным. Поверхность оксидов металлов неоднородна, содержит брэнстедовские и льюисовские кислотные и основные центры, что обуславливает возможность закрепления реагентов по нескольким конкурирующим механизмам.

На примере тайрона показано, что вклад в сорбцию вносят неспецифические взаимодействия гидроксигрупп поверхности и сопряженной системы реагента и электростатические взаимодействия положительно заряженной поверхности и аниона реагента. Сорбционная емкость по тайрону при рН 2 значительно больше, чем при рН 8. Модифицированный тайроном оксид алюминия способен к сорбции ионов металлов, что свидетельствует о наличии на его поверхности свободных фенольных гидроксильных групп. Изучена сорбция ионов меди, свинца, цинка, титана, железа и ванадия на предложенном сорбенте. Показано, при сорбции образуются комплексы состава 1:1 для Cu, Zn, V, Pb и преимущественно 1:2 для Fe. Образование комплексов доказано по появлению характерных полос поглощения окрашенных комплексов меди и железа с тайроном в спектрах диффузного отражения и совпадению емкостей носителя по тайрону и модифицированных сорбентов по ионам металлов. Предложено проводить сорбционное концентрирование ионов металлов из образцов вод на данных сорбентах с последующим рентгено-флуоресцентным определением в матрице сорбента.

Возможность многократного применения предложенных сорбентов в сорбции и хроматографии ограничена невысокой гидrolитической стабильностью привитого слоя при рН меньше 4. Это находится в полном соответствии с константами устойчивости комплексов ионов алюминия с изучаемыми реагентами. Сорбенты на основе оксида циркония более гидrolитически устойчивы, а модифицирование возможно проводить в кислых средах. Изучение возможности применения оксида циркония, модифицированного ксиленоловым оранжевым, арсеназо I и арсеназо III, для сорбции переходных металлов является перспективной задачей исследования.

Спектрофотометрическое определение кверцетина по реакции азосочетания с тетрафтороборатом 4-нитрофенилдиазония

Кудринская Вера Александровна

аспирантка

E-mail: vera_d@rambler.ru

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

Кверцетин – широко распространенный природный антиоксидант, представитель большой группы флавоноидов. Он содержится во многих растениях, в чае, пиве, соках, винах. Кверцетин оказывает многостороннее воздействие на организм человека. Он обладает противовоспалительным, антигистаминным, антиоксидантным, противоотечным и противораковым действием, стабилизирует клеточные мембраны, тормозит процессы старения, положительно влияет на функцию сердечно-сосудистой системы, поэтому его вводят в состав многих биологически активных добавок и некоторых лекарственных препаратов.

Для определения кверцетина в пищевых продуктах и биологически активных добавках необходимы чувствительные и простые методы анализа. Их разработка и развитие являются актуальными задачами современной аналитической химии.

В настоящее время наиболее распространенным методом определения кверцетина в биологически активных добавках является спектрофотометрический. Большинство спектрофотометрических методик определения кверцетина основано на реакциях комплексообразования с ионами металлов.

В настоящей работе в качестве реагента для спектрофотометрического определения кверцетина предложен тетрафтороборат 4-нитрофенилдиазония (4-НФД). Ранее этот реагент использовали для спектрофотометрического определения различных ароматических аминов и фенолов.

Показано, что в щелочной среде 4-НФД вступает в реакцию азосочетания с кверцетином с образованием окрашенного в желто-оранжевый цвет азосоединения. Оптимизированы условия проведения спектрофотометрической реакции путем варьирования концентраций 4-НФД и карбоната натрия. Показано, что введение в систему катионного поверхностно-активного вещества бромида цетилтриметиламмония приводит к увеличению оптической плотности раствора азосоединения. В оптимальных условиях построен градуировочный график, определены диапазон линейности и предел обнаружения кверцетина. Разработана методика спектрофотометрического определения кверцетина и оценены ее метрологические характеристики (диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения). Правильность и воспроизводимость методики подтверждены методом “введено – найдено”.

Изучение растворов гетерополярных собирателей и сфалерита методом ИК-Фурье спектроскопии МНПВО*

Кунилова И.В.

Научный сотрудник, канд.техн.наук

Учреждение Российской академии наук Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: ecoproject@rambler.ru

Эффективное использование реагентов для извлечения ценных металлов флотацией связано с исследованием механизмов взаимодействия в системах типа ион металла-флотореагент-минерал. Для повышения селективности и полноты извлечения в настоящее время исследуются возможности последовательного применения флотореагентов-собирателей различных типов. Сложность описания взаимодействий флотореагентов с сульфидными минералами в процессе флотации потребовала при решении задач моделирования разделить их на несколько этапов.. В настоящей работе приведены результаты изучения водных растворов анионного собирателя – бутилового ксантогената калия и неионогенных собирателей – О-изопропил-N-этилтионокарбамата (Z-200) и О-этил-N-изопропилтионокарбамата (Hostafлот X-23), являющихся структурными изомерами, а также сульфида цинка месторождения региона Алтая. Для исследования связей применен один из перспективных методов изучения растворов и твердых веществ - метод ИК-Фурье спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО или, в англоязычной литературе, ATR-FTIR).

Анализ спектров 10^{-4} - 10^{-1} М водных растворов бутилового ксантогената калия показал наличие минимумов интенсивностей пропускания в области валентных колебаний 3350 и 3740 см^{-1} для 0,01М раствора и максимума – в области деформационных колебаний для 0,001М, указывающих на перестройку структуры раствора с образованием гидратных комплексов и ассоциатов. При увеличении концентрации ксантогената от 10^{-4} до 10^{-1} М частоты максимумов 3750, 3740 и 3300 см^{-1} валентных колебаний все сильнее смещаются в высокочастотную область, а частота 1635 см^{-1} деформационных колебаний незначительно смещается в низкочастотную область, что свидетельствует об образовании межмолекулярной водородной связи.

При увеличении концентрации Z-200 от 0,001М до 0,1М в области характеристических частот молекулы воды 1650 см^{-1} увеличивается интенсивность пиков и появляется дополнительный максимум, что указывает на образование водородной связи. Для 1М растворов Z-200 установлено наличие двойного максимума при частотах 1647 и 1654 см^{-1} по сравнению с одним максимумом 1650 см^{-1} у X-23. Смещение в высокочастотную область максимумов частот деформационных колебаний спиртовых растворов X-23 по сравнению с Z-200 может быть объяснено большей подвижностью атома водорода в группе –NH О-этил-N-изопропилтионокарбамата.

Анализ ИК-спектра порошка исходного сульфида цинка показал наличие характеристических полос, принадлежащих двум минералам цинка - сфалериту и вюрциту, присутствие примесей других сульфидов – железа, меди и свинца, а также кварца, что подтвердили данные химического анализа. Сравнение колебательных спектров МНПВО порошка сульфида цинка и его водной суспензии, снятой относительно воды, показало, что в области основных полос сфалерита и воды происходит появление новых интенсивных полос, характеризующих участие молекул в неэквивалентных водородных связях. Сравнение спектра суспензии сульфида цинка с эталонным спектром сульфата цинка показало отсутствие сульфат-ионов в суспензии, что свидетельствует об отсутствии окисления.

Автор благодарит О.С.Вендель и Н.К.Громову за предоставленные флотореагенты.

* Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук и их научных руководителей № МК-2323.2008.5.

Модификация метода разрешения многомерных вольтамперометрических данных с помощью феноменологических функций

Ларионова Е.В.¹⁰

Старший преподаватель, к.х.н.

Томский политехнический университет, химико-технологический факультет, Томск,
Россия

E-mail: evs@anchem.chtd.tpu.ru

Все математические методы разрешения основаны на использовании одного из следующих подходов: «hard modelling» и «soft modelling». Методы «hard modelling» (подгонка кривых, метод Фурье-преобразования) основаны на использовании математических моделей и применяются для обработки сигналов 1 – го порядка. Метод «soft modelling» основан на принципах факторного анализа и анализа основных компонент. Факторный анализ применяется, как правило, для обработки больших массивов многомерных данных. В последние годы большое внимание уделяется комбинированию подходов «soft» и «hard modeling». Как правило, «soft modeling» используется для оценки параметров отдельных пиков и качественного анализа суммарной кривой, а «hard modeling» для последующего количественного извлечения информации. Один из таких примеров является метод многовариантного разрешения с оптимизацией методом переменных наименьших квадратов (МР-ПНК). Данный подход использует несколько хемометрических процедур: анализ основных компонент, эволюционный факторный анализ и оптимизацию индивидуального и общего сигнала методом переменных наименьших квадратов. В качестве оптимизируемой функции используют либо эмпирическую модель, либо модель, основанную на физико-химических закономерностях. Совместное применение методов «soft» и «hard modeling» дает широкие возможности для интерпретации сложных данных с целью исследования физико-химических процессов.

В данной работе обоснована необходимость применения адекватных математических моделей аналитического сигнала в виде пика при применении метода многовариантного разрешения вольтамперометрических данных с оптимизацией методом переменных наименьших квадратов. Для этого были рассчитаны систематические погрешности оценки высот перекрывающихся пиков, возникающие при применении метода МР-ПНК с использованием и без использования феноменологической функции. Исследовано влияние расстояния между пиками и несимметричности формы сигнала на величину систематической погрешности. Найдено, что погрешность определения пика уменьшается в случае использования моделирования сигнала.

Проведено исследование применяемой ранее функции для описания аналитических пиков. Показано, что данная функция обладает рядом недостатков, затрудняющих использование ее на практике. На основе единой системы классификации моделей аналитических сигналов в виде пиков выбрана математическая модель вольтамперометрического сигнала, которая является логарифмической модификацией абсциссы функции производной логисты. Показано, что выбранная функция достаточно проста и адекватна широкому спектру аналитических сигналов. Данная функция была внедрена в алгоритм МР-ПНК. В качестве предварительной обработки сигнала предложено использовать сплайн степени 2.5 для учета базовой линии, для сглаживания сигнала – метод движущегося среднего. Показано повышение правильности и точности выделяемого сигнала при применении модифицированного алгоритма разрешения МР-ПНК при исследовании процесса комплексообразования кадмия с молекулой глутатиона методом дифференциально-импульсной полярографии.

¹⁰ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Романенко С.В. и профессору Х. М. Диаз-Круз за помощь в подготовке тезисов.

Полианилиновый газовый сенсор на аммиак

Лившиц Е.С.

Студент химического факультета

Тверской государственной университет, Тверь, Россия.

E-mail: chemkat@inbox.ru

Контроль содержания аммиака в различных газовых средах имеет важное значение. Обычно содержание аммиака определяют химическим способом, например, с помощью кислотно-основного титрования с предварительным поглощением аммиака специальным раствором. Этот метод позволяет получить надежные результаты, однако он может быть использован только в условиях химической лаборатории и требует значительного времени.

Для непрерывного мониторинга содержания аммиака в газовой среде необходим соответствующий сенсор. Поэтому целью настоящей работы было создание твердотельного газового сенсора на основе электропроводного полимера – полианилина.

Известно, что некоторые электропроводные полимеры, например полианилин, могут изменять свое электрическое сопротивление под воздействием аммиака. К сожалению, практически все электропроводные полимеры неплавкие и нерастворимые в большинстве органических растворителей вещества. Поэтому для изготовления пленки полианилина мы использовали метод электрохимического окисления анилина на поверхности палладиевой подложки в гальваностатическом режиме. Палладиевая подложка представляла собой гребенку из параллельных электродов, нанесенных на керамическую основу. Четные электроды объединены в один вывод сенсора, а нечетные – в другой. При этом, расстояние между электродами составляло 0,078 мм. Всего четных и нечетных электродов 23. Электросинтез осуществляли в растворе, содержащем 0,4 М анилина (в виде соответствующей соли) и HCl 1 М. Плотность тока на рабочем электроде поддерживали на уровне 1-5 мА/см². В процессе электрохимического синтеза пленка полианилина постепенно заполняла промежутки между электродами, замыкая их. В результате был получен резистивный сенсор, имеющий сопротивление 67,9 Ом. Рабочая площадь сенсора около 8 мм².

Для проверки отклика изготовленного датчика на присутствие аммиака мы воспользовались герметичной термостатируемой газовой ячейкой, в которую вносили порциями воздушно-аммиачную смесь известного состава. Все измерения проводились при температуре 35⁰ С и атмосферном давлении. Влажность воздуха поддерживалась на заданном уровне при помощи соответствующей водносолевой смеси. Было установлено, что в интервале концентраций $0,24 \cdot 10^{-7}$ - $0,21 \cdot 10^{-6}$ моль/л электрическое сопротивление сенсора имеет линейную зависимость от концентрации аммиака в газовой среде. Гипотеза линейности отклика была подтверждена с использованием критерия Фишера. При этом угловой коэффициент калибровочной прямой для изготовленного сенсора имел величину $3,1 \cdot 10^7$ Ом/(моль/л). Время отклика составляло не более 1 секунды, время релаксации – несколько минут. Быстрый отклик сенсора, вероятно, позволит использовать его в системах аварийной сигнализации. С увеличением температуры время отклика изменялось мало, а время релаксации сокращалось. Поэтому при использовании предлагаемого сенсора для мониторинга содержания аммиака в воздухе, целесообразно предусмотреть нагревание его поверхности. Сенсор сохраняет работоспособность в интервале температур 10⁰- 90⁰ С⁰. Полуколичественные исследования селективности изготовленного датчика по отношению к другим газам показали, что он практически не реагирует на CO₂, CO, H₂S. Слабо реагирует на SO₂ и на изменение относительной влажности воздуха. Чувствителен к HCl, парам HNO₃, при этом сопротивление сенсора не увеличивается, как в случае NH₃, а наоборот падает.

Сенсор имеет компактную механически прочную конструкцию, позволяющую использовать его в практических измерениях.

Сорбционное концентрирование платины из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов на некоторых ионитах

А.С. Лукьяненко¹

*Студентка химико-металлургического факультета
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

E-mail: fbek@km.ru

В настоящее время наблюдается рост потребления платины. Так как природных источников её добычи в настоящее время мало, основным её источником является вторичное сырьё. Перспективным методом извлечения платины является сорбционное концентрирование её из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов.

Нами было исследовано сорбционное концентрирование Pt (II, IV) на ионитах различной физической и химической структуры: Purolite AP 100, S 957, Lewatit MP 600 WS и отечественных ионитах АВ-17-8, АН-251, АНКФ-5, АМ-2Б, АН-82-10 П. Сорбционное концентрирование в хлоридных средах проводили в интервале концентрации платины 0,25-1,00 ммоль/л, HCl 0,01-5 моль/л, а в хлоридно-сульфатных – при тех же концентрациях платины и при соотношении HCl:H₂SO₄=1:1; 1:2; 1:4; 5:1 (C_{HCl}=0,5 моль/л; C_{H₂SO₄}=0,5 моль/л). Выбранные концентрации платины и кислот соответствовали реальным производственным растворам. Исследуемые сорбенты извлекают платину в хлоридных средах на уровне не менее 80%, за исключением низкоосновного анионита АН-82-10 П и анионита Purolite S 957, а в хлоридно-сульфатных средах все иониты извлекают платину на уровне 93-99%. Для дальнейшего исследования были выбраны аниониты Lewatit MP 600 WS, АВ-17-8, Purolite AP 100, АМ-2Б, АНКФ-5 и АН-251, обладающие наилучшими сорбционными характеристиками.

Нами было установлено, что сорбционное концентрирование платины зависит от величины кислотности контактирующего раствора. Оптимальной кислотностью в хлоридных средах является концентрация HCl 0,5 моль/л, в то время как в хлоридно-сульфатных средах наиболее высокое извлечение имеет место при соотношении концентраций HCl и H₂SO₄ 1:2.

Для выбранных ионитов были построены изотермы сорбции. Все изотермы имеют ярко выраженный выпуклый вид, что позволяет сделать вывод о достаточной селективности сорбентов в изучаемых системах.

Чтобы иониты можно было успешно применять в производстве, необходимо знание их кинетических свойств. Поэтому нами была исследована кинетика сорбционного концентрирования Pt (II, IV) из исследуемых растворов на выбранных анионитах и амфолите АНКФ-5. Установлено, что иониты отличаются хорошими кинетическими свойствами, особенно высокоосновные Lewatit MP 600 WS и АВ-17-8, а также среднеосновный анионит Purolite AP 100.

Таким образом, иониты Lewatit MP 600 WS, АВ-17-8 и Purolite AP 100 могут быть рекомендованы к применению в технологических схемах извлечения платины.

1. Кузнецова, Т.В. Комплексообразование платины в процессе сорбции тетрахлоороплатинат (II)-иона волокнистыми сорбентами на основе полиакрилонитрила / Т.В. Кузнецова, С.А. Симанова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы докладов XII Российской молодёжной научной конференции. – Екатеринбург, 2002. – С. 78–79.

2. Золотов, Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.

¹ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. О. Н. Кононовой за помощь в подготовке тезисов

Новый сверхсшитый гидрофильный материал на основе 4-винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)бензола для капиллярной электрохроматографии

Маерле К.В., Павлова Л.А., Даванков В.А.

Аспирант

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

Москва, Россия

E-mail: kmaerle@mail.ru

Капиллярная электрохроматография (КЭХ) – физико-химический метод анализа, основанный на сочетании принципов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. Среди широкого круга стационарных фаз применяемых в хроматографических процессах приоритетными для КЭХ являются монокристаллические стационарные фазы на основе органических полимеров. Основное преимущество использования монокристаллических фаз заключается в относительной простоте создания капиллярных колонок на их основе.

В качестве монолита для КЭХ мы предлагаем новый пористый полимерный материал - продукт взаимодействия 4-винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)-бензола. Синтезируемый монолит представляет собой трехмерную ажурную сетку и является первым представителем сверхсшитых полимеров гидрофильной структуры с высокой плотностью положительных зарядов (рис. 1). Монолит синтезируется непосредственно в капилляре, что значительно сокращает количество этапов по созданию хроматографической колонки.

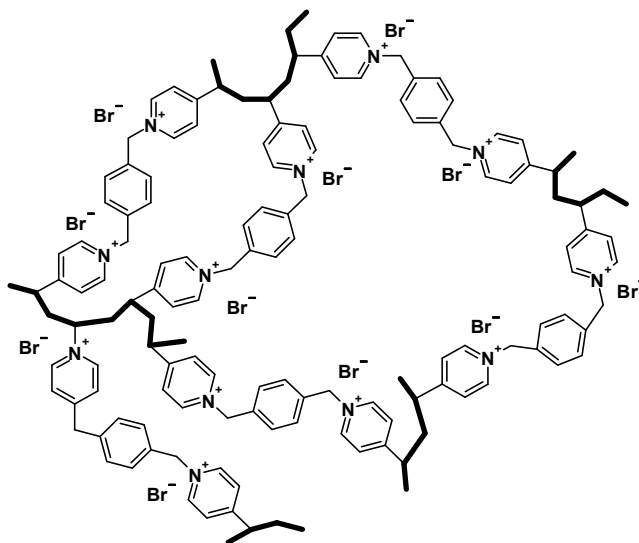


рис. 1. Фрагмент структуры полимера

Получаемый материал соответствует требованиям, предъявляемым к стационарным фазам в КЭХ. Он имеет высокую плотность положительных зарядов, т.е. способен формировать электроосмотический поток. Имеет развитую пористую структуру. И как было показано ранее, в режиме ВЭЖХ проявляет различное сродство к неорганическим анионам и органическим молекулам.

В режиме КЭХ на полученных колонках с высокой эффективностью (порядка 100000 т.т./м) и селективностью за короткий промежуток времени (менее 10 минут) удастся провести деление смеси компонентов: ацетона, метилэтилкетона, тиомочевина, нитробензола и фенола.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ

Марданова В.И.

Аспирант химический факультета

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Vusala_chem@mail.ru

Азопроизводные хромотроповой кислоты широко применяются в исследованиях многих тяжелых металлов. Эти методики отличаются своей чувствительностью и избирательностью. Поэтому в представленной работе мы исследовали комплексообразование никеля(II) с некоторыми реагентами синтезированными на основе хромотроповой кислоты. В этой работе использованы следующие реагенты: 2-[2-гидрокси фенилазо] нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфо натрия- (R_1); 2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитро фенилазо] нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфо натрия- (R_2); 2-[2-гидрокси-3,5-дисульфо фенилазо] нафталин -1,8-дигидрокси-3,6-дисульфо натрия- (R_3) 2-(1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азо-4)нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфо натрия (R_4). Определены константы диссоциации реагентов. Кислотность реагентов изменяется в следующем порядке $R_1 > R_3 > R_4 > R_2$.

Изучены оптимальные условия комплексообразования в однородных комплексах. Установлены составы комплексов методами изомолярных серий и Старика-Барбанеля. Определен интервал подчиняемости закону Бера (табл). Для расчета констант устойчивости комплексов использовали метод пересечения кривых.

Влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование никеля(II) показывает, что все комплексы отличаются высокой избирательностью по сравнению с литературными данными [1,2]. Разработана методика определения никеля(II) в горных породах и морской воде с использованием соответственно R_2 и R_4 .

Таблица

Спектрофотометрические характеристики комплексов

Комплекс	pH	λ_{\max}	$\Delta\lambda$	ϵ	Me:R	Подч. Закону Бера, мкг/мл	lgK
NiR ₁	9	488	9	8750	1:2	0,23-2,32	3,89±0,20
NiR ₂	6	488	71	10000	1:2	0,37-2,78	4,06±0,14
NiR ₃	7	484	100	17500	1:1	0,46-1,86	4,59±0,23
NiR ₄	4	491	78	12500	1:1	0,23-2,32	4,61 ±0,20

Из таблицы видно что в связи с зависимостью от соединений разных аминов с хромотроповой кислотой оптимальные условия комплексообразования сдвигаются в более кислую среду и по этой причине увеличивается константа устойчивости и избирательности комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fan X.Z., Zhang G.F., Zhu. C.H. // Analyt 1998, № 123, p.109
2. Prasad N. B., Reddy K. Hussain // J. Indian Chem. Soc. 2004, V. 81, № 9, p. 794

Оценка сорбционных свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт методом пьезокварцевого микровзвешивания¹¹

Маркин А.В.¹²

студент 4 курса

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
химический факультет, Саратов, Россия

E-mail: av_markin@mail.ru

Метод пьезокварцевого микровзвешивания широко используется для создания чувствительных сенсорных устройств для газового анализа. На основе этого метода созданы электронные системы экспресс-анализа типа «электронный нос» [1]. В подобных системах в качестве чувствительных покрытий широко используются сорбенты, применяемые в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии [2]. Чувствительные слои на поверхности пьезокварцевого резонатора (ПКР) обычно формируют методом статического испарения капли раствора сорбента в легколетучем растворителе.

Целью данной работы явилось исследование сорбционных свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе различных дифильных органических веществ (арахиновой кислоты, производных каликс[4]аренов и каликс[4]резорцинаренов, высокомолекулярных соединений) методом пьезокварцевого микровзвешивания. Высокоупорядоченные наноразмерные пленки ЛБ заданной толщины формировали путем многократного переноса мономолекулярных слоев веществ с поверхности воды на ПКР [3]. Качество переноса контролировали путем измерения коэффициента переноса и резонансной частоты ПКР. В качестве объектов исследования (сорбатов) выбраны легколетучие органические растворители: бензол, толуол, ксилол, нитробензол, анилин.

Процессы сорбции исследовали в динамических условиях. Через ячейку с массивом ПКР, модифицированных пленками ЛБ различных соединений, пропускали поток газаносителя (осушенный лабораторный воздух), содержащего определенную концентрацию паров сорбата. Скорость потока исследуемой газовой смеси регулировали с помощью ротационного манометра. Для установления равновесия процессов сорбции-десорбции детектирование проводили в течение 10 минут. В процессе измерений фиксировали аналитический сигнал в виде изменения резонансной частоты пьезокварцевого резонатора. После завершения измерений осуществляли процесс регенерации – десорбции – путем пропускания через ячейку с резонаторами очищенного и осушенного лабораторного воздуха в течение 25 минут до восстановления прежней резонансной частоты ПКР. На основе проведенных исследований выбраны наиболее эффективные покрытия для определения указанных легколетучих органических растворителей методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Литература

1. Кучменко Т.А., Кожухова А.В., Орбинский Ю.И. (2008) Способ анализа седативных лекарственных средств с применением матрицы пьезосенсоров (на примере препарата «Корвалол») // Журн. аналит. химии, Т. 63, №3, с. 314-321.
2. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Кудинов Д.А. (2003) Пьезокварцевое микровзвешивание легколетучих органических растворителей на сквалане // Сенсор, №1, с. 19-23.
3. Штыков С.Н., Коренман Я.И., Русанова Т.Ю. и др. (2004) Пленки Ленгмюра-Блоджетт как эффективные модификаторы пьезокварцевых сенсоров // Докл. АН, Т. 396, № 4, с. 508-510.

¹¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-725а).

¹² Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Русановой Т.Ю. за помощь в подготовке тезисов.

Изучение возможности применения цеолитсодержащего сырья месторождения Хонгуруу РС (Я) с целью очистки загрязненных питьевых вод до установленных нормативов

Матвеева Надежда Васильева

студентка

Якутский государственный университет имени М. К. Аммосова, Якутск, Россия

Email: lybimka@mail.ru

Традиционная система очистки и водоподготовки не устраняет из поверхностных источников вод элементы техногенного происхождения, таких как железо, медь, алюминий, стронций, кадмий и др. Эти элементы в природной среде мигрируют в виде органических комплексов и ионов. Их содержание выше ПДК может привести к нежелательным последствиям для здоровья человека. Перспективными направлениями разработки технологии очистки питьевой воды может служить их очистка, например, на природных цеолитах. Цеолиты имеют специфическую способность сорбировать на своей активной поверхности органические комплексы таких металлов, как железо, алюминий, кадмий и замещать свои обменные катионы: натрий, кальций на ионы меди, стронция и других металлов, находящихся в воде в ионных формах.

Объектами исследований являлись: цеолитсодержащая порода клиноптилолит-гейландитового состава месторождения Хонгуруу (Якутия), шунгит Зажогинского месторождения (Карелия), гранулированный активированный уголь (ГАУ). Алюмокалиевые квасцы в качестве коагулянта применялись для очистки летней водопроводной воды г. Якутска.

Чтобы определить, каким образом применение фильтрующих сорбентов влияет на ионный состав воды, была проведена фильтрация летней водопроводной воды со скоростью $v=1$ л/ч через шунгит, цеолит и ГАУ по отдельности, после предварительной стадии коагуляции и отстаивания. Затем был проведен количественный анализ прошедшей через сорбенты проб воды, в том числе и исходной. Анализировалось содержание катионов как NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель 104 Т».

В результате фильтрации через цеолит концентрация ионов Mg^{2+} , Sr^{2+} и Na^+ в анализируемой воде уменьшилась на $2,1 \pm 0,1$, $0,3 \pm 0,1$ и $12,1 \pm 4,0$ мг/дм³ (20, 24 и 29 % соответственно), тогда как содержание ионов Ca^{2+} увеличилось на $7,9 \pm 4,0$ мг/дм³ (19 %) – так как цеолит относится к кальцийсодержащей форме. Результаты фильтрации через шунгит и ГАУ дают приблизительно равные результаты: уменьшение концентрации соответствующих ионов не превышает 12 %. С учетом результатов проведенных анализов, а также относительной дешевизны цеолитсодержащего сырья, возможно, его широкое применение в качестве сорбирующей и фильтрующей загрузки при очистке питьевой воды.

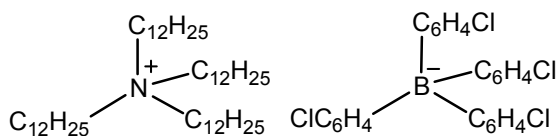
Йодид-селективные твёрдоконтактные планарные электроды на основе ионной жидкости

Мелихова Е.Ю., Авраменко О.А., Чернышев Д.В

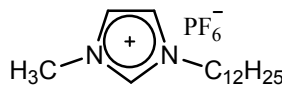
Студентка 2 курс, студентка 5 курс, сотрудник, к.х.н.
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет, Москва, Россия
Oxana.Avramenko@gmail.com

Благодаря ионообменным свойствам, малой растворимости в воде, а также способности пластифицировать полимерные материалы, ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100°C – перспективны при изготовлении мембран ионселективных электродов (ИСЭ). Особое применение, на наш взгляд, могут найти ИЖ, температура плавления которых несколько выше комнатной. Подобные органические соли способны формировать твердый ионочувствительный слой после охлаждения расплава, что позволяет использовать их в качестве модификаторов индикаторной поверхности при создании твёрдоконтактных ИСЭ на основе планарных печатных электродов. Кроме того, ИЖ, не проявляющие ионообменных свойств, могут быть использованы как твёрдый носитель активного компонента, ответственного за селективное связывание целевого иона.

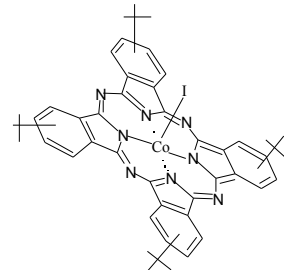
Нами исследованы две ИЖ: (I) - тетрадодециламмония тетраakis-(4-хлорофенил)борат ($t_m=80^\circ\text{C}$) и (II) - 1-додецил-3-метилимидазолия гексафторфосфат ($t_m=70^\circ\text{C}$):



I



II



III

Данные ИЖ использованы для создания твёрдоконтактного сенсора на йодид-анион. Показано, что сами ИЖ не проявляют свойств электродноактивного компонента в растворах солей гидрофобных катионов и анионов. Данное свойство изученных ИЖ позволило использовать их для создания твёрдоконтактных сенсоров на йодид-анион на основе планарных электродов. Установлено, что планарный электрод, модифицированный смесью ИЖ (I) с фталоцианином $\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$ (III), демонстрирует теоретический отклик по отношению к йодид-иону (-60мВ/дек) в растворах йодида натрия в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}\text{M}$, а также низкий предел обнаружения ($3,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$) и высокую селективность (возможно определение йодида в присутствии 350-кратных количеств ацетата, сульфата, нитрата, фторида и 300-кратных – хлорида и бромид). Потенциометрический датчик на основе ИЖ (II) и фталоцианина $\text{Co}^{\text{III}}\text{I}$ (III) по своим характеристикам не уступает выше упомянутому электроду, а по пределу обнаружения ($8 \cdot 10^{-7}\text{M}$) и области линейных концентраций ($1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}\text{M}$) превосходит его, что связано с большей гидрофобностью ИЖ (II). В обоих случаях оптимальное количество активного компонента составило 10% по массе. Установлено, что для данных сенсоров нет необходимости в предварительном длительном кондиционировании в растворе соли потенциалоопределяющего иона, то есть предложенные сенсоры на йодид можно использовать практически сразу после модифицирования поверхности электрода.

Исследованные датчики имеют очевидные преимущества перед известными аналогами: значительно упрощается процесс конструирования ИСЭ; получение модифицированной поверхности планарного электрода занимает всего несколько минут; полученные ИСЭ отличаются миниатюрными размерами, что позволяет существенно уменьшить объём пробы.

Анализ полимеров с молекулярными отпечатками с помощью компьютерного моделирования

Мишина А.А., Голядкина Г.А.

студент

*Воронежский государственный университет,
химический факультет, Воронеж, Россия*

E-mail: an-mishina@yandex.ru

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) в настоящее время является одним из перспективных направлений. Это связано с рядом достоинств, которыми они обладают: крайне высокая стабильность, простота получения, сопоставимые с природными рецепторами аффинность и селективность. Особую актуальность в аналитической практике приобрел анализ растворов физиологически активных веществ с помощью сенсоров, модифицированных полимером с молекулярным отпечатком. Одной из важных задач синтеза импринтированных полимеров является изучение процессов, происходящих на границе полимер – темплат. В настоящее время нет экспериментальных или теоретических методов оценки зарядов атомов на поверхности полимера, поэтому целью данной работы является детальное изучение процесса взаимодействия полимер – глицин при образовании полимера с молекулярным отпечатком. Для этого был проведен квантовохимический расчет стабильности, электронной структуры и ИК-спектров гидратированной молекулы глицина и системы полиамидокислота (ПАК) – глицин, а также сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными и элементный анализ ПАК и ПАК с аминокислотой.

Вычисления были выполнены, используя методы Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) в программе Gaussian 03. Геометрии основного составного повторяющегося звена полиамидокислоты, а также молекулы глицина с водой и комплексов аминокислота – ПАК были оптимизированы на уровне B3LYP, используя базисные наборы 6-31G и 6-311G. Конфигурацию и стабильность изучаемых структур оценивали с помощью рассчитанных энергий взаимодействия, детальное изучение электронной структуры комплексов глицина с полиамидокислотой проводили сравнительным анализом зарядов и молекулярных орбиталей атомов исследуемых систем. ИК-спектры были посчитаны методом HF/6-31G. Для подтверждения расчетов проведена ИК-спектроскопия воздушно-сухих образцов глицина в различных ионных формах, ПАК и ПАК с аминокислотой на приборе VERTEX-75. Элементный анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380LV с энергодисперсионной приставкой для элементного анализа INCA Energy – 250.

Таким образом, было установлено, что молекула глицина связана с 7 молекулами воды, а также рассчитаны структурные и энергетические характеристики системы глицин – вода. ИК-спектроскопия подтвердила полученные данные. Сравнением энергий связывания и электронной структуры комплексов ПАК – глицин и ПАК – (глицин + вода) было показано, что полимер взаимодействует с глицином через молекулы воды за счет образования водородных связей, которые уменьшают общую энергию системы. Анализ рассчитанных и полученных экспериментально ИК-спектров подтвердил данное предположение. Проведенный элементный анализ также показал, что глицин при взаимодействии с ПАК находится в гидратированном состоянии.

Литература

1. Frisch M.J. et.al. // Gaussian – 03, Revision B02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 2003.

Идентификация и количественный анализ витаминов в энергетических напитках методом автомодельного разделения кривых

Монахова Ю.Б., Колесникова С.С.¹³

*Аспирант химического факультета, студент химического факультета
Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов,
Россия*

E-mail: yul-monakhova@mail.ru

Современные методы анализа витаминов в многокомпонентных смесях (хроматография, биологические и спектроскопические методы) требуют обязательного применения образцов стандартного состава, а также затратны и малопроизводительны. Очевидна необходимость поиска надежного, точного и доступного инструмента для идентификации витаминов в многокомпонентных смесях и их количественного анализа. Подобная возможность может быть найдена в применении современных хемометрических методов к спектрам поглощения многокомпонентных смесей в УФ области.

Хемометрические алгоритмы, в частности, автомодельное разложение кривых может быть выходом из сложившейся ситуации. Предметом исследования в этой области является поиск и применение алгоритмов, направленных на разделение экспериментальной матрицы спектров многокомпонентных смесей X на «чистые» составляющие, соответствующие концентрациям C и спектрам индивидуальных соединений S . Для анализа используют методы формального моделирования, которые не требуют содержательного знания об исследуемой системе, поэтому подобные алгоритмы классифицируются как автомодельные и безэталонные методы анализа. В исследовании использовался алгоритм MILCA (Mutual Information Least Dependent Component Analysis), основанный на поиске наименее зависимых компонент смесей на основе минимизации численных значений взаимной информации как меры зависимости сигналов. Ранее алгоритм апробирован на ряде модельных смесей жиро- и водорастворимых витаминов. Однако работ по широкой апробации и возможности применения алгоритма MILCA, а также подобных алгоритмов для качественного и количественного анализа реальных объектов не проводилось.

В качестве объектов, содержащих многокомпонентные смеси витаминов, были выбраны энергетические напитки: «TenStrike» и «Absenter Energy», производитель ЗАО «ОСТ-АКВА» (г.Черноголовка); Red Devil, производитель ООО «Юнайтед Боттлинг Групп» (г. Тверь), Bullit, производитель ООО «ГС СНС» (г.Москва) и Red Bull, производитель ООО «Ред Булл» (г.Москва). Сложность анализа подобных продуктов заключается в том, что в них содержится большое количество вспомогательных веществ (сахара, красители, консерванты и др.), которые мешают определению витаминов.

В результате декомпозиции спектров поглощения энергетических напитков проведена идентификация в них кофеина и витаминов C, PP и B6, а также проведен количественный анализ соединений с погрешностью, не превышающей 7% отн.

Следует отметить, что анализ не требует привлечения образцов стандартного состава и для декомпозиции достаточно спектров напитков, содержащих смеси веществ в разных соотношениях. Результатом разложения являются спектры индивидуальных соединений и относительные концентрации всех поглощающих веществ в растворе. Для нахождения абсолютных значений концентраций веществ в смеси необходимо использовать стандарты, что после качественного анализа системы не представляет большой трудности.

Результаты исследования позволяют заключить, что метод MILCA может быть использован для качественного анализа веществ и определения их концентраций в сложных объектах с достаточной точностью.

¹³ Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Муштаковой С.П. за помощь в работе.

Твердоконтактный ионоселективный электрод с двухслойной мембраной для определения тетрациклина

Мухина Е.М.

Студент химического факультета

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

E-mail: katya08091987@mail.ru

Тетрациклин является антибиотиком широкого спектра действия и применяется при лечении различных заболеваний в медицине и ветеринарии. Для изучения влияния этого лекарственного препарата на живой организм важно уметь определять его содержание в различных растворах. Поэтому аналитический контроль этого антибиотика имеет очень важное значение. В литературе описаны мембраны ионоселективных электродов для определения иона тетрациклина, однако этим электродам свойственны недостатки, которые обусловлены использованием внутреннего раствора сравнения. Известно, что использование электропроводных полимеров позволяет отказаться от использования этого раствора. Поэтому целью настоящей работы было создание твердоконтактного ионоселективного электрода для определения иона тетрациклина.

Для стабилизации потенциала на границе металлический проводник-ионоселективная мембрана мы использовали электропроводный полимер – полианилин (ПАНи). Для этого была изготовлена промежуточная мембрана, содержащая 25% ПАНи, 25% дибутилфталата, остальное поливинилхлорид. ПАНи мы синтезировали по известной методике методом химического окисления анилина персульфатом аммония в кислой среде.

Таким образом, вся конструкция ионоселективного электрода представляла собой своеобразную слоистую структуру. Внешний слой – ионоселективная мембрана, изготовленная по традиционной методике, где в качестве электродактивного вещества мы использовали ионный ассоциат тетрациклина с молибдофосфорной кислотой; далее мембрана с ПАНи и в качестве токоотвода – графитовая подложка.

Испытания изготовленного ионоселективного электрода показали, что он имеют прямолинейную электродную функцию в интервале рС 1.5-4.5, линейность электродной функции была подтверждена с использованием критерия Фишера, при этом крутизна функции составила 42 мВ/рС, что несколько ниже теоретического значения, однако для сложных органических катионов, как считает ряд авторов, этой величины достаточно для практического использования электрода. Рабочий диапазон рН составил 3-6 единиц рН. На отклик данного электрода практически не влияет избыток солей некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов (натрия, калия и кальция). Время отклика изготовленного электрода составляет не более 40 сек. При измерениях величина потенциала имела стабильное значение. Время жизни электрода составляет более двух месяцев, при этом в период между измерениями электрод хранился на воздухе. Важно отметить, что изготовленный электрод не содержит драгоценных и редких металлов, а поэтому может иметь минимальную стоимость при массовом производстве.

Использование данного электрода для определения содержания тетрациклина в готовой лекарственной форме «ТЕТРАЦИКЛИН» (ОАО «Биосинтез») показали его высокую надежность. Относительная погрешность проведенных измерений составила около 4 %, что соответствует обычной погрешности ионометрического анализа.

Электрод технологичен в изготовлении и может найти применение для определения содержания тетрациклина в различных объектах.

Вероятно, использование промежуточной мембраны с полианилином между токоотводом и ионоселективной мембраной позволяет значительно стабилизировать потенциал электрода и улучшить его основные метрологические характеристики.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИТАНА(IV) С БИС-(2,3,4 ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО) БЕНЗИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ КПАВ

Назарова Роя Закир к.

Аспирант

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

E-mail: Nazarova-roya@rambler

Определение титана(IV) в различных объектах до сих пор представляет собой аналитический интерес. Для определения микрограммовых количеств титана наиболее экспрессным и экономически выгодным считается фотометрический метод. В литературных материалах имеется информация многочисленных органических реагентах с различными функциональными группами. Но имея в виду, что титан(IV) относится к ряду металлов, которые имеют склонность к образованию более прочных связей с кислородом и образуют очень прочные хелатные комплексы можно предсказать, что азопроизводный пирогаллола – бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин- H_6R может быть предложен как перспективный фотометрический реагент в определении титана(IV) в аналитической химии. На основе пирогаллола нами был синтезирован высоко чувствительный реагент–R и данный реагент был использован в фотометрическом определении титана(IV). Изучено комплексообразование титана(IV) с R. Было установлено, что при pH 5, $\lambda_{max}=396$ нм образуется интенсивно окрашенный бинарный комплекс. Также было изучено влияние третьих компонентов–катионное поверхно активных веществ (КПАВ)–цетилпиридин хлорид ЦПСІ, цетилпиридин бромид ЦПВr, цетилтриметиламмоний бромид ЦТМАВr на комплексообразование. Установлено, что максимальный выход смешаннолигандных комплексов наблюдается при pH 1 $\lambda_{max} =377, 380$ нм соотв. ЦПСІ, ЦПВr и pH 2 $\lambda_{max}=372$ нм соотв. ЦТМАВr. Для изучения влияния КПАВ на комплексообразование $Ti(IV)R$ при pH_{opt} были сняты спектры поглощения R ($\lambda_{max}=365$ нм), $Ti(IV)R$ -КПАВ и указано в таблице. С данных видно что, однородно- и смешаннолигандные комплексы титана(IV) имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются bathochromно по отношению к максимуму поглощения реагента. С другой стороны, при введении третьего компонента в бинарную систему в спектрах поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг. Для изучения равновесия при образовании смешаннолигандного комплекса при pH_{opt} были сняты спектры поглощения ассоциатов R-КПАВ. Установлено, что максимум поглощения ассоциатов λ_{acc} равно 366, 368, 369 нм соответственно R-ЦПСІ, R-ЦПВr, R-ЦТМАВr. Это доказывает, что в системе $Ti(IV)R$ -КПАВ реализуется лиганд-лигандное или гидрофобное взаимодействие.

Изучено другие основные фотометрические характеристики комплексов титана(IV) и указано в таблице.

Реагент	pH	λ_{max} , нм	Соотношение комп.	$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	$lg\beta$
R	5	396	2 : 2	$2,0 \pm 0,02$	0,096-0,96	5.01 ± 0.03
R + ЦТМАВr	2	372	2 : 2 : 4	$5,5 \pm 0,01$	0,019-0,384	9.88 ± 0.04
R + ЦПСІ	1	377	2 : 2 : 4	$5,0 \pm 0,02$	0,019-0,384	8.91 ± 0.02
R + ЦПВr	1	380	2 : 2 : 4	$4,75 \pm 0,01$	0,019-0,384	8.25 ± 0.02

Установлено, что под влиянием КПАВ максимальный выход смешаннолигандных комплексов наблюдается при сильно кислой среде, а также снижается предел обнаружения титана(IV) по реакции комплексообразования с R–КПАВ и возрастают константы устойчивости их комплексов. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработанная методика была использована в фотометрическом определении титана(IV) в Шемахинском глине.

Определение некоторых токсикантов пьезосенсорами в газовых средах

Перегудов А.Н.¹

Преподаватель кафедры физики

Страхова Е.С.¹, Шаяхметов А.И.¹

¹*Студенты радиотехнического факультета*

Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия

Сухобрус В.С.

²*Студент химического факультета*

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: avkalach@mail.ru

Современный анализ оперирует большим многообразием устройств и приемов, позволяющих за считанные минуты получить информацию о качественном и количественном составе газообразных проб. Однако при выполнении ряда практических задач и принятии решений в ходе анализа реальных образцов воздуха, воды или иного объекта не всегда необходимо и целесообразно применение ресурсозатратных способов. Достаточно получить информацию на уровне скрининга («да, нет», «содержится, не содержится») и полуколичественно оценить содержание вещества, группы близких или родственных соединений, некоторой определенной комбинации запахов в пробе. Решение таких задач осуществляется тест-методами и сенсорными устройствами различных типов. Среди последних большая часть приходится на долю устройств с преобразователем на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов различной природы. К бесспорным преимуществам, именно, пьезосенсоров можно отнести их универсальность, возможность автоматизации измерений и интерпретации сигнала, а также способность работать в режиме on line. Зависимость частоты резонанса кристалла кварца АТ-среза от массы покрытия, выражаемая уравнением Зауэрбрана, позволяет непосредственно устанавливать массу соединения, сорбируемого из газовой фазы, а селективность определения можно варьировать путем подбора соответствующих модификаторов – сорбентов электродов пьезорезонатора.

Объекты исследования – C₆ – C₁₁ (гексан, гептан, октан, нонан, декан, додекан), нитроалканы C₁ – C₃ (нитрометан, нитроэтан, 1- и 2- нитропропаны), нитроарены (нитробензол, *o*- и *m*- нитротолуолы).

Установлены закономерности сорбции паров алканов C₆ – C₁₁, нитроалканов C₁ – C₃, нитроаренов на тонких пленках сорбентов-модификаторов пьезосенсоров. Определено влияние способа нанесения сорбента-модификатора пьезосенсора и морфология его поверхности на эффективность определений аналитов. Рассчитаны чувствительность и селективность, технические характеристики пьезосенсоров (условия проведения измерений, хранения пьезосенсора, особенности выбора сорбента) при определении индивидуальных компонентов. Установлено, что для определения углеводов и их нитропроизводных в воздухе подходят пьезосенсоры с Ag-электродами как более устойчивые к воздействию компонентов анализируемой пробы и характеризующиеся максимальной адсорбционной емкостью и наименьшей относительной погрешностью определений по сравнению с Al- и Au-электродами. Наибольшее изменение массы пленки сорбента-модификатора выявлено после первых 10-ти сорбций, после чего пленка стабилизируется. Показаны возможности применения пьезосенсоров при анализе многокомпонентных растворов. Установлено, что для разделения аналитических сигналов пьезосенсоров и интерпретации полученных результатов могут быть использованы хемометрические методы (метод главного компонента, кластерный анализ, искусственные нейронные сети).

Авторы выражают благодарность д.х.н., доценту Калачу А.В. за помощь в подготовке материалов тезисов.

Миниатюрный твердотельный рН-сенсор

Петрова А.А.

Магистрант химического факультета

Тверской Государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: nastia87@mail.ru

Во многих технологических растворах, биологических объектах необходим контроль величины рН. Обычно в качестве сенсора для подобных измерений используется стеклянный электрод. Несмотря на то, что этот электрод обладает рядом достоинств, ему также присущи и недостатки: хрупкость конструкции, иногда значительное время отклика, невозможность микроминиатюризации, недостаточная селективность по отношению к щелочным металлам.

Целью настоящей работы было создание миниатюрного твердотельного рН-сенсора на основе ЭПП. Изготовленные нами рН-сенсоры представляли собой пленки ЭПП – полианилина и политолуидина, которые были нанесены на платиновую подложку площадью около 1 мм². Процесс нанесения пленки ЭПП осуществляется в процессе электрохимического синтеза соответствующего полимера. Электрохимический синтез осуществлялся в режиме циклической вольтамперометрии в подкисленном растворе мономера при скорости циклирования 50мВ/сек в интервале потенциалов -0,2В - +0,8В.

В процессе циклирования мы наблюдали постепенное увеличение высоты катодных и анодных пиков, что свидетельствовало о росте пленки полимеров. Обычно процесс заканчивали через 7-10 циклов при значении $E=0,4В$ относительно хлорсеребряного электрода. При этом при наблюдении методом оптической микроскопии была зафиксирована ровная пленка полианилина / политолуидина зеленого цвета.

Таким образом, в качестве рН – сенсоров использовались пленки ЭПП в сочетании с Pt подложкой. Было обнаружено, что электродная функция остается линейной в интервале рН 1,68 - 9,18. При этом крутизна электродной функции при 25°С составляет -0,0591В/рН, что соответствует уравнению Нернста. Время отклика, как в кислых, так и в щелочных растворах составляет менее 3 секунд. На отклик изготовленных нами рН –сенсоров практически не влияет присутствие в растворах солей щелочных металлов.

Сенсоры на основе полианилина и политолуидина показали практически одинаковые метрологические характеристики, но адгезия политолуидина на поверхности Pt подложки выше, чем полианилина.

Изготовленные нами рН – сенсоры на основе ЭПП по ряду параметров: время отклика, нечувствительность к присутствию щелочных металлов, миниатюрность превосходят стандартный стеклянный электрод.

Исследование лигнинов в качестве компонента буферного электролита в капиллярном электрофорезе

Попов Д.С., Прохорова А.Ф.

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

del87@yandex.ru

Различные макроциклические соединения, такие как циклодекстрины, макроциклические антибиотики, краун-эфиры успешно используются в КЭ для повышения селективности разделения. Перспективными и ранее не использовавшимися в КЭ органическими модификаторами фоновых электролитов являются лигнины. Лигнин представляет собой смесь нерегулярных разветвленных полимеров, в основе которых лежат близкие по строению ароматические вещества. Макромолекулы лигнина построены из фенилпропановых структурных единиц C₆-C₃.

С целью выбора условий электрофоретического определения проведено комплексное исследование растворов лигнинов: диоксана лигнина ели (ДЛЕ), лигносульфоната (ЛСТ) и сульфатного лигнина (СЛ). Растворы лигнинов имеют сходные спектры с максимумом поглощения около 210 нм; также необходимо отметить, что ни один из растворов лигнинов не обладает оптической активностью. Установлено, что оптимальным фоновым электролитом является раствор тетрабората натрия за счет хорошей растворимости лигнинов и стабильности растворов. Полученные электрофореграммы различаются для всех изученных типов лигнинов. Наиболее четко на электрофореграмме выражен пик ЛСТ, причем площадь пика увеличивается с ростом содержания ЛСТ в растворе.

На примере карбоновых кислот (бензойной, никотиновой и салициловой) и фенолов (2-хлорфенола, 3-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, *o*-крезола, пентахлорфенола) изучено влияние типа и содержания лигнина в фоновом электролите, концентрации тетрабората натрия на времена миграции и селективность разделения аналитов. Установлено, что при концентрации лигнина 5 мкМ в 2,6 мМ растворе тетрабората натрия (рН 9,2) времена миграции аналитов составляют 10-15 мин.

В данных условиях достигнуто разделение смеси фенола и его производных (2-хлорфенола, 3-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, *o*-крезола и пентахлорфенола). Время разделения смеси фенолов занимает 11 минут, что заметно быстрее, чем при использовании обращено-фазовой ВЭЖХ в изократическом режиме.

Сорбционное концентрирование родия (III) из хлоридных и хлоридно-нитратных растворов на некоторых анионитах

Похабова С.В.

Студент

*Сибирский Федеральный Университет, Институт Цветных Металлов и
Материаловедения, химико-металлургический факультет, г. Красноярск, Россия
pohabova@mail.ru*

Благородные металлы широко применяются в различных областях промышленности, однако в связи с истощением природных ресурсов актуальное значение приобретает развитие новых экономичных способов переработки вторичных источников, в частности отработанных катализаторов [1]. Одним из наиболее перспективных способов извлечения благородных металлов из такого сырья считается сорбционное концентрирование, где используются сорбенты, характеризующиеся высокой эффективностью, избирательностью и экологической безопасностью. Следует отметить, что в настоящее время хорошо изученными системами являются хлоридные растворы родия (III), в то время как хлоридно-нитратные системы совершенно не исследованы, хотя считается, что такие растворы более эффективные, чем хлоридные [2]. В связи с этим данная работа посвящена изучению сорбционного концентрирования родия (III) из хлоридно-нитратных свежеприготовленных и выдержанных растворов.

Предварительно нами был проведен поиск селективных сорбентов для сорбционного извлечения родия (III) из солянокислых сред на различных типах сорбентов, с целью выбора оптимальной системы для изучения ее в хлоридно-нитратных растворах.

Для исследования нами были выбраны иониты разной физической и химической структуры: сильноосновные макропористые аниониты Purolite A-530 и A-500, гелевые Lewatite MP-600 и АВ-17-8, макропористый среднеосновной анионит АМ-2Б и ионит комплексообразующего типа Purolite S-985. Эти иониты приводили в контакт с растворами родия (III) с концентрацией 5,0 ммоль/л. При этом варьировали содержание HCl и HNO₃: 1:1; 1:2; 1:4; 5:1. При изучении хлоридных систем было установлено, что оптимальной концентрацией HCl является 0,5 моль/л, поэтому эта концентрация была взята и в хлоридно-нитратных растворах.

По результатам сорбционных экспериментов установлено, что сильноосновные аниониты А-500 и АВ-17-8, а также АМ-2Б и S-985 обнаруживают наибольшее сродство к извлекаемым ионам родия (III). Процент извлечения родия (III) составляет 97,4 – 98,8%. Для этих ионитов были построены изотермы сорбции, которые имеют вид выпуклых кривых лэнгмюровского типа. Изотермы сорбции, построенные для хлоридных систем, имели S-образный характер, что указывает на их невысокую селективность к родию (III) при его малых концентрациях. На основании этого можно сделать вывод, что хлоридно-нитратные системы намного превосходят по своей эффективности хлоридные растворы, и аниониты S-985 и АМ-2Б могут быть рекомендованы к применению в усовершенствованных технологических схемах.

Литература

1. Спектор, О.В. Методы извлечения платиновых металлов из отработанных катализаторов / О.В.Спектор, А.И.Рюмин, М.Г.Почекутова // Цветные металлы. – 1998. - № 7. – С. 31 – 39.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и отв. ред. Ю.А.Золотов, Г.М.Варшал, В.М.Иванов. - М.: Едиториал УРСС, 2003.-592 с.

Оптический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса пероксидаза-хитозан¹⁴ для определения фенольных соединений

Родионов П.В.², Олейник Л.И.³

²Студент, ³аспирант

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: lioleynik@mail.ru*

Одним из актуальных направлений современной биоаналитической химии является создание биосенсоров на основе ферментов, включенных в структуры полиэлектролитных комплексов. Такие сенсоры отличаются высокой стабильностью при хранении и в процессе эксплуатации, хорошими аналитическими характеристиками (чувствительностью, селективностью). В настоящей работе при разработке оптического биосенсора для определения фенольных соединений предложен новый подход, заключающийся в одновременном использовании полиэлектролита в качестве матрицы для иммобилизации фермента, а также как компонента индикаторной реакции.

Предложенный сенсор представляет собой оптически прозрачную стеклянную пластинку (1,4 × 3,8 см), на поверхности которой закреплена полиэлектролитная мембрана, состоящая из фермента – пероксидазы из корней хрена, катализирующей превращение широкого круга фенолов, и природного полисахарида – хитозана. Выбор последнего обусловлен тем, что он, с одной стороны, обладает высоким сродством к белкам, а с другой – способен взаимодействовать с продуктами окисления многих фенолов с образованием соединения, поглощающего в ближней УФ и видимой областях спектра.

При разработке биосенсора в качестве модельного соединения использовали классический субстрат пероксидазы – гидрохинон. Были оптимизированы условия формирования биочувствительного слоя на поверхности оптического стекла (рН, природа буферного раствора, содержания фермента и хитозана), а также условия проведения реакции пероксидазного окисления фенольных соединений (концентрации компонентов реакции, время выдерживания сенсора в анализируемом растворе), исследована устойчивость полиэлектролитного комплекса при контакте с реакционной средой.

Активность биочувствительного слоя при оптимизации условий функционирования сенсора контролировали спектрофотометрически по накоплению продукта при $\lambda = 345$ нм, которая соответствует поглощению аддукта хитозана с продуктом пероксидазного окисления гидрохинона.

При изучении зависимости сигнала оптического сенсора от рН буферного раствора установлено, что его максимальное значение достигается при рН 6,5, то есть максимальная активность комплекса пероксидаза-хитозан в реакции окисления гидрохинона достигается при рН среды, соответствующем значению pK_a хитозана.

Оптический биосенсор по отношению к гидрохинону обладает следующими аналитическими характеристиками: диапазон линейности – 20-500 мкМ, чувствительность – $5,4 \times 10^3$ опт. ед/моль, предел обнаружения – 4 мкМ.

Сенсор использован для определения гидрохинона в лекарственных препаратах.

Работа поддержана грантом Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 09-03-00823-а)

Определение ионов меди и висмута на ртутно-графитовом электроде методом инверсионной вольтамперометрии

Ромашов А.А., Вашаломидзе Р.В., Мишукова Е.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: romashov-andrej@yandex.ru

Инверсионные электрохимические методы, обладающие высокой чувствительностью и разрешающей способностью, являются в ряде случаев альтернативными по отношению к спектральным методам и находят все большее применение в аналитической химии. Однако эти высокие характеристики проявляются в полной мере только в том случае, когда электродные процессы разряда-ионизации исследуемых деполаризаторов наиболее близки к обратимым. Поскольку на эти процессы влияет большое число факторов, среди которых, кроме химических и электрохимических свойств деполаризаторов, существенную роль играют состав и концентрация фонового электролита, выяснение этих вопросов в каждом конкретном случае требует проведения детального исследования.

Целью настоящего исследования была разработка эффективного подхода к определению меди(II) и висмута(III) на ртутно-графитовом электроде (РГЭ) методом компьютеризованной инверсионной вольтамперометрии со ступенчатой разверткой напряжения.

Исследование проводили на компьютеризованном комплексе ХАН-2 с трехэлектродной ячейкой. Аналитический цикл состоял из стадий регенерации поверхности электрода ($E_{рег}$, $t_{рег}$), электроконцентрирования ($E_э$, $t_э$) микропримесей на электроде при вращении, успокоения исследуемого раствора (E_y , t_y) и регистрации вольтамперограммы. РГЭ ($d=3$ мм, подложка углесталл) формировали на фоне 0,07 М раствора NH_4Cl (рН 3), содержащем $2,5 \cdot 10^{-5}$ М ртути (II). Условия эксперимента: $t_{рег} = 5$ с, $E_{рег} = 500$ мВ, $t_э = 5$ с, $E_э = -850$ мВ, $t_y = 5$ с, $E_y = -1200(I), -1400(II), -1600(III)$ мВ, развертка ступенчатого напряжения от $E_n = E_y$ до $E_k = E_{рег}$, скорость развертки v 0,3 В/с. Циклы повторяли три раза для каждого значения E_y . Наблюдаемые на вольтамперных кривых аналитические сигналы (АС) в форме пиков характеризовались потенциалом, током и полушириной пика, соответственно E_p , I_p и σ .

Исследования проводили на модельном растворе ионов меди и висмута (по 20 мкг/л). Фоновым электролитом служил раствор 0,07 М NH_4Cl (рН 3), содержащий 20 мг аскорбиновой кислоты (АК). Емкость ячейки составляла 10 мл. Было показано, что при изменении содержания HCl в фоне I_p возрастают, σ уменьшаются (особенно для меди), E_p смещаются к более отрицательным значениям, а их разность возрастает. Поэтому в качестве фонов использовали растворы 0,07 М NH_4Cl (рН 3) – x М HCl – АК ($x = 0,01, 0,1$ и $0,3$, соответственно в исследуемые растворы вводили 0,1, 1 или 3 мл 1 М HCl и по 20 мг АК). Как показывают полученные данные, более четкие пики меди и висмута наблюдаются на фоне 0,07 М NH_4Cl (рН 3) – 0,1 М HCl – АК.

Далее на указанном фоне исследовали влияние ряда факторов (потенциалов успокоения и электролиза, скорости развертки напряжения, времени электролиза) на параметры пиков меди и висмута. В выбранных оптимальных условиях эксперимента ($E_{рег} = 50$ мВ, $t_{рег} = 10$ с, $E_э = -950$ мВ, $t_э = 30$ с, $E_y = -650$ мВ, $t_y = 10$ с, развертка от $E_n = E_y$ до $E_k = 50$ мВ, скорость 0,25 В/с) исследовано взаимное влияние металлов на их АС при совместном присутствии. Сделан вывод о незначимом влиянии висмута в условиях эксперимента на результаты определения меди. Для уменьшения влияния меди на сигналы висмута варьировали E_y в диапазоне $-650 - -250$ мВ. Градуировочные графики при определении обоих металлов линейны. При высоких содержаниях меди и висмута их пики хуже разрешены, поэтому необходимо уменьшать время электролиза.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке методики определения ионов данных металлов в водах.

**Особенности экстракции меди (I, II) из хлоридных растворов в новой
расслаивающейся системе вода – диантипирилалкан – салициловая кислота –
хлороводородная кислота**

Русакова Алена Владимировна

студентка

Дегтев Михаил Иванович

доктор химических наук, профессор

Пермский Государственный Университет, химический факультет, Пермь, Россия

E – mail: alenarusakova@rambler.ru

Использование расслаивающихся систем без органического растворителя имеет ряд преимуществ. Поэтому они получили широкое применение в аналитической практике.

Из литературы следует, что существует мало эффективных способов разделения и концентрирования разновалентных форм меди.

В сообщении приведены сведения об экстракции ионов меди (I, II) в системах с участием диантипирилметана и его алкильных гомологов (пропилдиантипирилметана-ПДАМ, бутилдиантипирилметана-БДАМ, гексилдиантипирилметана-ГДАМ и нонилдиантипирилметана-НДАМ), салициловой кислоты, хлороводородной кислоты и воды, о составе и механизме извлечения экстрагируемых комплексов. Выявлены характерные особенности извлечения обоих ионов.

Определены оптимальные условия для количественного извлечения ионов меди (I, II) в зависимости от различных условий (кислотности среды, концентрации реагента, концентрации хлорид-ионов, реагента).

Установлено, что ионы меди (I) извлекаются на 100% в широком интервале концентрации HCl, а именно для ДАМ 1-4,5 М, ПДАМ 0,8-5 М, БДАМ 0,5-6 М. Распределение меди (II) в этих же расслаивающихся системах выглядит иначе. ДАМ извлекает на 23%, БДАМ на 58%, ГДАМ на 52%, НДАМ на 51%. Максимум извлечения приходится на $C_{HCl}=4$ М. При дальнейшем увеличении концентрации HCl в системе происходит спад степени извлечения, что объясняется связыванием реагента (дiantiпирилалкана (ДАА)) в нерастворимую соль с хлороводородной кислотой. Распределение ионов меди (II) можно повысить до 88 и 85% соответственно при использовании высаливателей: CaCl₂ и KCl. Полученные данные свидетельствуют о существенном различии в экстракции разновалентных форм меди, которое определяется в существенном различии констант устойчивости хлоридных комплексов меди ($pK_{уст}[CuCl_2]=5,63$; $pK_{уст}[CuCl_3]^{-}=-2,1$).

Изучена зависимость экстракции ионов меди (II) от концентрации ДАА. Установлено, что для количественной экстракции меди необходим 10-12 кратный избыток реагента. Определены значения $[ДАА]_{50}$ для комплексов меди с ДАМ и его алкильными гомологами.

Методами насыщения и анализа экстракта определены соотношения R:Me и Me:Cl для комплексов меди (I). Последние оказались равными 1:1 и 1:2 соответственно, таким образом, в микрофазу переходит комплекс состава $(RH)[CuCl_2] \cdot (R \cdot SK)$, где R-ПДАМ, БДАМ, и-БДАМ, НДАМ, SK-салициловая кислота. Комплексное соединение образуется по анионообменному механизму.

Потенциометрический сенсор для определения йодат-ионов

Савчук Т.И., Кормош Ж.А.

Волынский национальный университет имени Леси Украинки, Луцк, Украина

E-mail: tan-savchuk@yandex.ru

Ионоселективные электроды вызывают внимание химиков-аналитиков тем, что с их помощью возможно решить разные задачи по определению основных компонентов и микрокомпонентов в объектах разнообразного состава. Разработка и изучение новых чувствительных та надежных сенсоров даст возможность расширить применение электрохимических методов анализа в фармакологии, пищевой промышленности и экологии.

На основе ионного ассоциата (ИА) родамина С и триодида изготовлен I_3^- - селективный электрод (ИСЭ).

Изучено влияние различных факторов на электрохимические свойства полученных ИСЭ: рН, концентрация внутреннего раствора, время отклика, дрейф потенциала и др. Как пластификаторы использовали диоктилфталат, дибутилфталат, динонилфталат, динонилсебаценат или трикрезилфосфат. Электрохимических свойств полученных ИСЭ с различным содержанием ионного ассоциата (1–15 %) свидетельствует, что все они дают отклик на концентрацию триодид-ионов в широком интервале: $n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ М с крутизной электродной функции 55 – 70 мВ/рС и чувствительностью $n \cdot 10^{-6}$ М при рН 2 – 12. Дрейф потенциала не превышает 2-5 мВ/сутки. Стабильные значения электродных потенциалов устанавливаются на протяжении 10-30 секунд. Синтезированные мембраны сохраняют удовлетворительные характеристики не менее 4 месяцев.

Особый акцент ставился на исследование селективности систем. Коэффициент селективности относительно различных индифферентов оценивали согласно рекомендаций IUPAC - методом отдельных растворов. Полученные значения коэффициентов селективности определения I_3^- - ионов свидетельствуют, что предлагаемый нами ИСЭ превосходит по селективности описанные ранее электроды триодид-селективных ионов.

Предложенный электрод испытаный как индикаторный для потенциометрического титрования иодат-ионов. Результаты представлены в таблице.

Таблица. Результаты определения иодата калия методом «введено-найдено»

№ з/п	Введено KIO_3 , мг	Найдено KIO_3 , мг	Погрешность, %
1	1,769	1,749	1,14
2	2,532	2,461	0,32
3	3,498	3,880	0,28

Таким образом, полученные химико-аналитические характеристики ИСЭ свидетельствуют о его эффективности и возможности практического использования.

Комплексообразование Fe(III) и Gd(III) с тироном в водных растворах солей ¹⁵

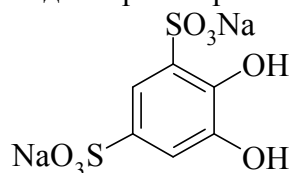
Сагдеева Г.И., Шарафутдинова Л.А., Мирсайязнова С.А., Дворянкина Н.А. ¹⁶

Студент Химического института им. А.М.Бутлерова
Казанский государственный университет, Казань, Россия

E-mail: plastika_18@mail.ru

Изучение особенностей взаимодействия аналитических реагентов с ионами металлов в растворах важно как для совершенствования методик количественного определения, так и поиска нового прикладного применения металлокомплексов. Так, интерес к прочным комплексам парамагнитных ионов в настоящее время вызван возможностью их использования в магнитно-резонансной томографии (МРТ) для усиления контрастности изображений. Особенно актуальным представляется создание специфичных контрастных агентов (КА) на основе природных элементов, в том числе ионов Fe(III), входящих в биохимические циклы живых организмов. Благодаря высоким магнитным моментам ионы Gd(III) и Fe(III) являются подходящими комплексообразователями для создания металлокомплексов для МРТ измерений.

В данной работе изучалось комплексообразование Fe(III) и Gd(III) с 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислотой (тироном) в водных растворах электролитов.



Исследование вели методами электронной спектроскопии в видимой и УФ-областях (Lambda EZ-210), ядерной магнитной релаксации (Minispec, Bruker). Расчет констант устойчивости проводили математической обработкой данных по программе CPESSP.

Было установлено, что в случае Fe(III) даже однозарядные катионы щелочных металлов и аммония взаимодействуют с бис- и трис-тиронатными комплексами с образованием частиц $MFeL_2^{4-}$, $M_3FeL_3^{6-}$ и $M_4FeL_3^{5-}$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$). С ростом размера катиона в ряду щелочных металлов эффект возрастает и становится примерно одинаковым для ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Впервые обнаружено, что добавки солей щелочноземельных металлов и магния к тиронатным комплексам Fe(III) ведут к формированию сложных комплексных частиц состава $MFeL_2^{3-}$ и $M_2FeL_3^{5-}$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$), прочность которых возрастает в перечисленном ряду катионов (с примерно равным эффектом для Ca^{2+} и Sr^{2+}). Найденные эффекты могут быть использованы в аналитических методиках определения железа в присутствии высоких концентраций солей металлов Ia и IIa групп.

В отличие от Fe(III), ионы Gd(III) образуют с тироном только моно- и бис-лигандные комплексы, причем прочность комплексов Fe(III) была выше в сравнении с Gd(III). Добавки солей щелочных металлов не влияют на состояние тиронатных комплексов гадолиния, тогда как щелочноземельные катионы и магний образуют гетероядерные соединения, причем с кальцием образуется дополнительная комплексная форма.

Высокие значения протонной релаксационной эффективности (R_1 до $16000 M^{-1}c^{-1}$) некоторых гетероядерных металлокомплексов (особенно с участием ионов Mg^{2+} и Ca^{2+}) наряду с повышенной устойчивостью ($lg\beta > 20$) позволило рассматривать изученные системы в качестве моделей ион-чувствительных контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии.

¹⁵ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ 06-03-32063 и программы Минобразования и науки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы на 2006-2008 г.г." (РНП 2.1.1.4794).

¹⁶ Авторы благодарят доц. Сапрыкову З.А. и проф. Амирова Р.Р. за помощь в подготовке тезисов.

**Оптические и цветометрические характеристики комплекса меди(II)
с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой
Самарина Т.О.**

Аспирант химического факультета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: samato13@rambler.ru

Сульфопроизводные нитрозоафтолов [1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота, (нитрозо-Р-соль), 1-нитрозо-2-нафтол-4-сульфокислота] широко применяют в качестве органических аналитических реагентов. Наличие в структуре молекулы сульфогруппы позволяет увеличить растворимость реагентов и устойчивость их водных растворов по сравнению с исходными нитрозоафтолами. Оксимная и карбонильная группы этих реагентов участвуют в реакциях комплексообразования с различными металлами [1].

Литературные данные по комплексообразованию меди с НРС противоречивы (влияние состава буферных растворов, различный интервал кислотности образования комплекса, разная стехиометрия продуктов реакции [2–7]). Хотя эти работы проведены фотометрическим методом, аналитические характеристики комплекса меди(II) с нитрозо-Р-солью (НРС) различаются, а цветометрические отсутствуют вовсе.

Цель данной работы – выбор оптимальных условий комплексообразования меди(II) с НРС, определение фотометрических и цветометрических характеристик, оценка перспектив использования их в аналитической химии. Измеряли следующие цветометрические функции: X , Y , Z – координаты цвета в системе XYZ; L , A , B – координаты цвета в системе CIELAB; L , S , T – светлота, насыщенность и цветовой тон соответственно; W – показатель белизны; G – показатель желтизны.

Определено влияние кислотности среды на стехиометрию образующихся комплексов. Методами Остромысленского – Жоба и насыщения установлено, что при $\text{pH} < 3.5$ соотношение $\text{Me} : \text{R}$ равно 1:1 (I), а при $\text{pH} > 3.5$ – 1:2 (II). Оптимальные интервалы pH образования комплексов (I) и (II) 2.1 – 3.5 и 6.5 – 7.9 соответственно. В каждом случае необходим десятикратный молярный избыток реагента. Фотометрические и цветометрические характеристики получены при 490 нм, длина оптического пути составляет 1.0 и 0.5 см соответственно. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций меди $(1.26 - 6.39) \times 10^{-5}$ М, молярные коэффициенты поглощения комплексов I и II равны $(0.39 \pm 0.01) \times 10^4$ и $(1.21 \pm 0.01) \times 10^4$ соответственно. Все изученные цветометрические функции линейны в указанном концентрационном интервале. Наиболее чувствительными функциями являются Z (2.46×10^5) и G (2.59×10^5) (для комплекса I), Z (2.58×10^5) и B (2.42×10^5), G (3.88×10^5) (для комплекса II).

Литература

1. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксимы. М.: Наука, 1977. 236 с.
2. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 317 с.
3. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высш. школа, 1976. 280 с.
4. Sandal L. // J. für prakt. Chem. 1965. Bd. 29. H. 1. S. 76.
5. Singh T., Mahan A., Dey A. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 2551.
6. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. М.: Наука, 1990. 279 с.
7. Селянина В.Г., Барковский В.Ф. // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 3. С.473.

Определение ряда стероидов методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием

Самохин А.С.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: chemist_as@rambler.ru

Допинг контроль спортсменов включает определение веществ, относящихся к различным классам соединений (анаболические агенты, гормоны, диуретики, стимуляторы и наркотические вещества) и обладающих различным физиологическим действием. Наибольшую активность среди анаболических средств проявляют анаболические стероиды. Их применение приводит к усилению способности организма усваивать белок, значительному приросту массы тела и увеличению силы мышц. Анаболические стероиды обычно принимают в небольших дозах во время тренировок, поэтому к моменту проведения соревнований их концентрация в организме спортсмена значительно снижается.

Длительный и трудоемкий процесс пробоподготовки, включающий стадии экстракции, ферментативного гидролиза и дериватизации, не позволяет полностью очистить пробу от мешающего определению стероидов воздействия матричных компонентов. Поэтому актуальной задачей является снижение пределов обнаружения стероидов и уменьшение величины фонового сигнала при работе с реальными образцами.

Нами был проведен анализ модельных смесей стероидов методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием в режиме электронной ионизации. Для улучшения газохроматографических свойств и уменьшения сорбции на активных центрах определение анализируемых стероидов проводили в виде триметилсилильных производных. В качестве реагента для дериватизации использовали N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (БСТФА). Для уменьшения загрязнения масс-спектрометра, инжектора хроматографа и аналитической колонки проводили замену избытка БСТФА после проведения реакции дериватизации на легколетучий растворитель (метил-трет-бутиловый эфир). Данная замена позволила увеличить объем анализируемой пробы с 1 мкл (стандартный объем анализируемой пробы) до 100 мкл, применив способ ввода больших по объему проб. Способ основан на концентрировании определяемых веществ из органического раствора, с последующим их переносом в газовый хроматограф в потоке гелия при нагревании.

Нами было проведено сравнение формы пиков и значений аналитического сигнала при работе с растворами недериватизированных стероидов и их триметилсилильных производных. Было проведено исследование влияния времени пребывания реакционной смеси в ультразвуковом поле и в термостате при повышенной температуре на полноту протекания реакции дериватизации.

Смешаннолигандное комплексообразование кальция и магния с гепарином и аминокислотой

Семёнов Артём Николаевич¹⁷

аспирант

Тверской государственной университет, химический факультет. Тверь, Россия

E-mail: s012681@mail.ru

Все большую актуальность в наше время приобретает создание новых эффективных противосвертывающих препаратов крови- антикоагулянтов, механизм действия которых основан на снижении равновесной концентрации иона Ca^{2+} (участника всех реакций коагуляции крови) за счет образования с ним устойчивых комплексов. За последние 60 лет гепарины, как эффективные и нетоксичные антикоагулянты, получили широкое распространение в медицинской практике. Известно, что ряд биологически активных веществ способен усиливать антикоагулянтный эффект гепарина [1, 2].

Глицин (аминокислота), как аргинин и пролин, входит в состав линейных гидролиновых пептидов – продуктов распада коллагена, характеризующихся сходством структур, биоактивностей и вызывающих значительное подавление некоторых реакций коагуляции крови и снижение агрегации тромбоцитов. В гепаринсвязывающей области коллагена возможно образование устойчивых комплексов гепарина с каждой из указанных аминокислот и их комбинациями [3].

Методами рН-метрического титрования и математического моделирования химических равновесий растворов $\text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ ($I=0.15\text{NaCl}$) исследовано комплексообразование гепарина с глицином, применяемым в медицине для нормализации процессов возбуждения и торможения в центральной нервной системе. Установлено, что гепарин может образовывать с глицином ряд устойчивых комплексных форм: hepGly_3^{7-} ($\lg\beta=9.42\pm 0.10$), $\text{H}_2\text{hepGly}_3^{5-}$ ($\lg\beta=28.80\pm 0.10$) и $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$ ($\lg\beta=36.45\pm 0.14$). Форма $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$ доминирует в физиологическом интервале рН ($6.80\leq\text{pH}\leq 7.40$). Стехиометрия компонентов комплекса hep и Gly (1:3) подтверждена спектральными исследованиями (УФ-область) и согласуется с работами [4, 5]. Идентификация стехиометрии важна для определения соотношения исходных концентраций компонентов в растворе (1:3) с целью оптимизации методик синтеза.

Результаты моделирования равновесий по данным рН-метрии в пятикомпонентных системах состава $\text{MCl}_2 - \text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ ($\text{M}: \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$), ($I=0.15\text{NaCl}$) показали, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют устойчивые протонированные смешаннолигандные комплексы с гепарином и глицином состава $\text{MH}_3\text{hepGly}_3^{2-}$. Константы образования смешаннолигандных комплексов на порядок превосходят константы образования однотипных форм кальция и магния с гепарином. В интервале рН стабильности плазмы крови содержание ионов кальция снижается в зависимости от соотношений исходных концентраций компонентов Na_4hep , HGly и CaCl_2 . При соотношениях 1:3:1 оно уменьшается в 5.7 раза за счет образования доминирующего комплекса $\text{CaH}_3\text{hepGly}_3$, а при эквимольных концентрациях 1:1:1 – уменьшается в 3.5 раза, концентрация комплекса $\text{CaH}_3\text{hepGly}_3^{2-}$ в 3 раза меньше концентрации NaCahep^- .

Литература

1. Кудряшов Б.А. и др. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1992. Т. 114. № 12. С. 609–611.
2. Ляпина Л.А., Пасторова В.Е., Николаева Л.С. // Изв. РАН, Сер. биол. 2005. №2. С.221-225.
3. Samonina G., Ashmarin I., Lyapina L. // Pathophysiology. 2002. V. 8. P. 229-234.
4. Fromm J.R. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1997. V. 343. №1. P.92-100.
5. Wiseman T., Williston S. et al. // Analytical Biochemistry. 1989. V. 179. P.131-137.

¹⁷ Работа выполнена под руководством с.н.с., к.х.н. Николаевой Л.С. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Применение полимерных хелатообразующих сорбентов с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой для концентрирования циркония и молибдена в анализе природных объектов сложного состава

Симаков П.Е.¹

Аспирант кафедры химии

Орловский государственный университет, факультет естественных наук, Орел, Россия

E-mail: p.simakov@mail.ru

В аналитической практике часто необходимо определять содержание редких элементов на уровне их микроколичеств. Наряду с другими методами, в настоящее время широко применяются сорбционные методы предварительного концентрирования (выделения) микроэлементов с использованием полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС).

Были синтезированы и исследованы перспективные для концентрирования, выделения и определения следовых количеств элементов моно- и дизамещенные полимерные хелатообразующие сорбенты (ПХС) с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой и различной электронной природы заместителями – SO₃H, -NO₂, -Cl и незамещенный аналог ряда.

Изучены аналитические характеристики процесса сорбции ионов молибдена (V) и циркония (IV). Установлено, что количественная сорбция (R=100%) наблюдается при постоянном перемешивании в интервале 1М HCl – pH 5,0 (Zr), pH 1,3 – 5,0 (Mo). Проведение процесса сорбции элементов из растворов сложного состава в кислой области позволяет увеличить избирательность и повысить чувствительность разрабатываемых способов концентрирования. Сорбционная емкость сорбента (СЕС) находится в интервале 5,0 – 7,0 мг Zr/г и 6,2 – 8,0 мг Mo/г сорбента. Продолжительность сорбции составляет 100-120 мин. Исследования проводили при температуре 20 ± 2 °С в течение оптимального времени для каждого сорбента.

Изучено влияние на полноту индивидуальной сорбции циркония и молибдена макроэлементов, определены их допустимые количества. Устранение влияния конкуренции некоторых матричных элементов с Mo и Zr достигается проведением сорбции в сильнокислой среде или введением в раствор маскирующих агентов.

Установлено, что количественная десорбция определяемых элементов достигается промывкой концентрата на фильтре 6 М HCl. Показана возможность многократного (10-15 циклов) использования регенерированного сорбента для процессов концентрирования. Сорбционная емкость сорбента при этом не изменяется.

На основании результатов проведенных исследований разработан и апробирован на реальных объектах новый комплексный сорбционно-спектрофотометрический метод определения циркония и молибдена в сложных по химическому составу природных объектах.

Литература

1. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., и др.. Теоретические и практические аспекты применения полимерных хелатообразующих сорбентов с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой в анализе объектов окружающей среды на содержание Be, Cd, Sc, Y, Co, Ni. /Монография, т.1. Орел: ОГУ, «Картуш», 2006, 176 с.
2. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Симаков П.Е., Розовский Ю.Г. Концентрирование циркония полимерными хелатообразующими сорбентами с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой. /Журнал физической химии, №12, 2008 г., с. 23-26.

¹Автор выражает признательность за помощь в подготовке тезисов профессору, д.х.н. Басаргину Н.Н. и профессору, д.х.н. Оскотской Э.Р.

Раздельное определение антибиотиков пенициллинового ряда с помощью массивов потенциометрических сенсоров и метода искусственных нейронных сетей

*Снесарев С.В.¹, Погорелова Е.С.¹, Макарова Н.М.²
студент¹, сотрудник²*

*Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского,
институт химии, Саратов, Россия
E-mail: snesarevsv@rambler.ru*

В настоящее время актуален лекарственный мониторинг, обеспечивающий выбор адекватной индивидуальной дозы и схемы применения антибиотиков для повышения эффективности и безопасности лечения. Экспрессное количественное определение антибиотиков пенициллинового ряда в биологических жидкостях и лекарственных формах необходимо для оценки физиологических и биохимических процессов, протекающих в организме, а также для контроля качества лекарственных средств.

Для качественной и количественной оценки многокомпонентных растворов различной природы в последнее время используются мультисенсорные системы с последующей обработкой аналитических сигналов математическими методами распознавания образцов. Основными требованиями, предъявляемыми к сенсорам в массиве, является их слабая селективность, высокая перекрестная чувствительность, воспроизводимость и стабильность электрохимических характеристик.

В работе исследовали антибиотики пенициллинового ряда – бензилпенициллин (Pen), ампициллин (Am), оксациллин (Ox) фармакопейной чистоты. В качестве электроактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сенсоров использовали органические ионообменники на основе катионов тетрадециламмония (TDA) и анионов Pen, Am, Ox с $C_{ЭАК} = 0.004, 0.031, 0.014$ моль/кг пластификатора соответственно. Сенсоры на основе органических ионообменников проявляют чувствительность ко всем антибиотикам пенициллинового ряда в интервале концентраций $2.5 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Для исследуемых сенсоров параметры перекрестной чувствительности (S_{cp} – средний наклон электродных функций, F – фактор неселективности, K – фактор воспроизводимости) проявляют высокие значения: $52.78 < S_{cp} < 55.44$, $2.94 < F < 8.65$, $36.28 < K < 61.38$, что свидетельствует об их неселективности. Коэффициенты потенциометрической селективности антибиотиков близки к единице, т.е. возможно определение индивидуальных антибиотиков или их суммарного содержания в различных объектах. Выявленная корреляция между результатами оценки селективности и перекрестной чувствительности говорит о неселективных свойствах исследуемых сенсоров. Неселективность мембран электродов связана с наличием в молекулах антибиотиков одинакового фрагмента – β -лактамного кольца. Идентичность электрохимических характеристик сенсоров и их неселективность положены в основу создания мультисенсорных систем типа «электронный язык» для определения антибиотиков.

Для анализа двух компонентных растворов β -лактамных антибиотиков было предложено использовать массив, состоящий из трех жидкоконтактных сенсоров на основе Pen-TDA, Am-TDA и Ox-TDA. Концентрационные диапазоны антибиотиков пенициллинового ряда варьировались в интервале $2.5 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л в различных соотношениях и концентрациях. Для обработки аналитических сигналов от массива сенсоров использовали универсальный метод искусственных нейронных сетей. Полученные данные были случайным образом разбиты на калибровочный и тестовый наборы. Число калибровочных растворов, используемых для обучения нейронной сети, составляло 15-20. Использовались трехслойные однонаправленные нейронные сети. Число нейронов во входном и выходном слоях соответствовали количеству сенсоров в массиве и числу определяемых компонентов соответственно. Средняя относительная погрешность одновременного определения антибиотиков пенициллинового ряда в двухкомпонентных смесях составила 3 – 4 %.

Количественное определение микроконцентраций бора

Степанов А.В.¹,

Аспирант

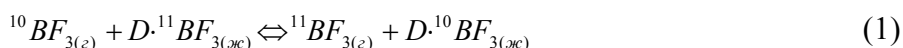
Павлов В.И.¹, Семёнов Н.А.¹, Хорошилов А.В.¹, Савинов В.М.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, кафедра «Технологии изотопов и водородной энергетики», Москва, Россия

²ФГУП «Завод «Медрадиопрепарат» ФМБА России», Москва, Россия

E-mail: stepanovalexandr@mail.ru

Стабильные изотопы бора и материалы на их основе востребованы атомной энергетикой и ядерной медициной. Для получения ¹⁰B преимущественно используется метод химического изотопного обмена между газообразным трифторидом бора BF₃ и его жидким комплексным соединением с органическим веществом – комплексообразователем (D). Образующиеся комплексные соединения способны к изотопному обмену с BF₃ по реакции (1):



Наиболее экономически целесообразен вариант химического изотопного обмена с использованием термического способа обращения потоков, основанного на смещении равновесия реакции (2) образования комплексного соединения:



где Q – тепловой эффект реакции, при котором принципиальным является контроль содержания остаточного бора в комплексообразователе на уровне микроконцентраций этого элемента. Разработка методики определения микроконцентраций бора – цель настоящей работы.

Исследования выполнены методом эмиссионной спектроскопии на спектрографе ИСП-28, модифицированном ПЗС-матрицей. Суть методики заключается в сжигании проб испытуемого органического вещества, нанесённого на угольные электроды, в электрической дуге переменного тока 9–10 А и регистрации интенсивностей характерных испускаемых спектральных линий бора 249,77 нм и 249,68 нм. Диапазон концентраций проб составлял (50–500) и (0,25–50) мкг/мл по бору. Полученные зависимости для двух диапазонов носят прямолинейный характер зависимости.

Разработанная методика позволяет определять содержание бора с ошибкой не хуже 20% и используется для контроля остаточного содержания бора в процессе разделения изотопов этого элемента в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Кроме того, полученные результаты удовлетворяют требованиям Государственной Фармакопеи, что позволяет использовать разработанную методику для контроля химической чистоты радиофармпрепаратов на основе ^{99m}Tc и ¹³¹I, выпускаемых заводом «Медрадиопрепарат».

Литература

1. Степанов А.В., Лизунов А.В., Хорошилов А.В. Особенности термической диссоциации комплекса BF₃·D применительно к концентрированию ¹⁰B методом химобмена //Одиннадцатая международная молодежная научная конференция «Полярное сияние 2008. Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология»: Сб. тезисов докладов /Отв. Редактор А.С. Краснобаев; ред. коллегия: Д.Н. Светличная, Н.Н. Кальницкая — М., 2008. – С. 218-221.
2. Государственная Фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа/ МЗ СССР. – 11-е изд., доп. – М.: Медицина, 1987. – 336 с.

Двухструйный дуговой плазматрон как источник возбуждения спектров.

Тагильцева Е.А.

аспирант

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

E-mail: ddplazmatron1@yandex.ru

На сегодняшний день известны несколько моделей плазматрона [1,2,3]. Тагильцевым А.П. [4] разработана модель «ДДП-У-100», которая изготавливалась малой серией и нашла применение в аналитических лабораториях Новосибирска, Иркутска, Верхней Пышмы, Донецка и др. Нерасходуемые электроды и практически неограниченный ресурс непрерывной работы плазматрона, автоматический запуск [6], оригинальные устройства подачи порошковых проб [5] и растворов [4] открыли новые перспективы для применения ДДП в аналитических лабораториях.

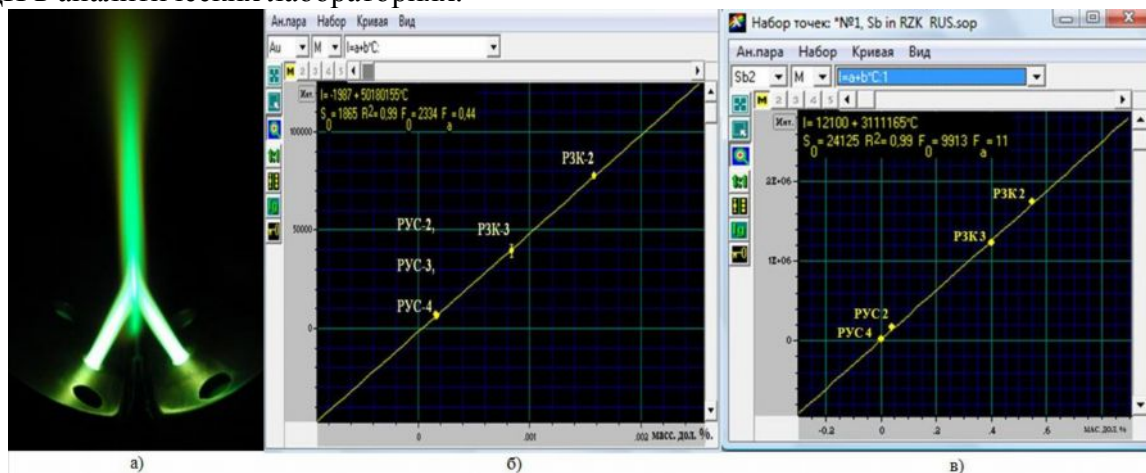


Рис. 1. а) факел плазмы, б) график для определения Au, в) график для определения Sb.

Удобная для введения пробы, стабильная в пространстве и во времени геометрия высокотемпературной плазмы (8000 К) способствует эффективному испарению и возбуждению, позволяет проводить прямой анализ малых и больших навесок проб с низкими пределами обнаружения (10^{-4} – 10^{-7} мас.дол.% (сайт ddplazmatron1.narod.ru)) и ослабленным влиянием элементного и минералогического состава проб на результаты анализа. Для иллюстрации последнего на рис. 1 представлены градуировочные графики для определения Au и Sb. В качестве образцов сравнения использованы ГСО, имеющие разный состав породообразующих элементов.

Литература

1. Жеенбаев Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазматрон, Фрунзе, ИЛИМ, 1983.
2. Урманбетов К., Таштанов Р.А., Жеенбаев Ж.Ж. Усовершенствованный двухструйный плазматрон и его возможности в атомно-эмиссионном спектральном анализе. // Аналитика и контроль, 2005, т. 9, №1, с.89 – 94.
3. Герасимов В. А., Лабусов В. А., Саушкин М. С. Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Патент РФ на изобретение № 55525 // Официальный бюллетень Комитета РФ по патентам и товарным знакам «Изобретения. Полезные модели», 2006г., №22.
4. Тагильцев А.П. Спектральные и химико-спектральные методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного дугового плазматрона. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Новосибирск, 1986 г.
5. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Устройство ввода порошка в поток плазмы. // материалы 13-го научно-практ. семинара «Аналитика 2005», Санкт-Петербург, 2005г.
6. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Устройство зажигания дуги двухструйного дугового плазматрона // материалы 13-го научно-практического семинара «Аналитика 2005», Санкт-Петербург, 30мая-1июня 2005г.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Зуеву Б.К. и к.т.н. Тагильцеву А.П. за помощь в работе.

**О возможности определения витаминов группы В методом
пьезосенсорного микровзвешивания
Титова И.В.¹, Кириенко М.А.¹**

Студенты факультета инженерных систем и сооружений

¹*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
Воронеж, Россия*

Емельянова Л.В.²

Аспирант химического факультета

²*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

E-mail: a_kalach@mail.ru

Витамины группы В играют важную роль в обмене веществ, необходимы для нормального функционирования центральной и периферической нервной системы, участвует в синтезе нейромедиаторов. Они обеспечивают процессы декарбоксилирования, переаминирования, дезаминирования аминокислот, участвуют в синтезе белка, ферментов, гемоглобина, простагландинов, обмене серотонина, катехоламинов, глутаминовой кислоты, ГАМК, гистамина, улучшают использование ненасыщенных жирных кислот, снижает уровень холестерина и липидов в крови, улучшают сократимость миокарда. Высокая биологическая активность витаминов группы В, их широкое применение в медицине в качестве лекарственных препаратов и в биотехнологии в качестве пищевых и кормовых добавок обуславливают необходимость разработки методов их экспрессного определения. Для решения данной задачи в работе был использован метод пьезосенсорного анализа, обладающий высокой экспрессностью и достаточно высокой точностью.

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35^{\circ}25'$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 2,5 МГц. Такой выбор обусловлен тем, что сенсоры с АТ-срезом позволяют проводить измерения в широком интервале температур благодаря низкому температурному коэффициенту.

Фиксирование сигнала пьезосенсора в растворах осуществляли в статических условиях. Отбор проб растворов производили пластиковыми шприцами на 10,0 мл. 5 мл раствора вводили в статическую ячейку детектирования с пьезосенсором и фиксировали отклик f_2 . Перед началом измерений измерили сигнал пьезорезонансного сенсора в таком же объеме дистиллированной воды f_1 . Измерения выполняли, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-1} моль/л. По полученным результатам строили градуировочный график, откладывая по оси ординат Δf , Гц, по оси абсцисс - соответствующие значения концентраций.

По результатам эксперимента была выявлена линейная зависимость аналитического сигнала Δf от концентрации витамина В₆ (пиридоксина) в пределах от $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. К последующим изменениям концентраций сенсор не чувствителен. При анализе растворов витамина В₁ (тиамин) было установлено, что сенсор обладает чувствительностью к данному компоненту в интервале концентраций $0,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При исследовании растворов витамина В₂ (рибофлавин) установлено, что линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации наблюдается в интервале 10^{-4} - 10^{-3} моль/л. Как и в случае витаминов В₆ и В₁, при более высоких и более низких концентрациях аналитический сигнал не зависит от концентрации аналита. Показатель воспроизводимости получаемых результатов при определении витаминов в предлагаемых условиях находился в диапазоне 5 – 10%, что позволяет определять витамины группы В в индивидуальных растворах.

Однако наложение сигналов сенсоров в исследуемых концентрационных интервалах делает невозможным определение витаминов при совместном присутствии.

Авторы выражают благодарность д.х.н., доценту Хохлову В.Ю., д.х.н., доценту Калачу А.В. за помощь в подготовке материалов тезисов.

Сравнительное изучение характеристик поглощения окси- и дезоксигемоглобина с помощью спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии

Тищенко К.И.¹⁸

Студентка 3 курса химического факультета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ktishchenko@mail.ru

В настоящее время наблюдается интенсивное внедрение лазеров в практическую медицину. Уникальные свойства лазерного излучения открывают широкие перспективы для диагностики и лечения различных заболеваний. Однако для этого необходимы исследования механизмов взаимодействия лазерного излучения с основными биологическими средами, в том числе с кровью. На настоящий момент известно, что основной вклад в терапевтические эффекты лазерного излучения могут вносить фотохимические и тепловые эффекты. Исследование таких взаимодействий подчас затруднительно при помощи традиционных методов молекулярной спектроскопии. Напротив, подобные исследования могут быть проведены с помощью метода термолинзовой спектрометрии. Этот метод основан на регистрации изменений показателя преломления среды, вызванных ее тепловым откликом на поглощение лазерного излучения [1]. Метод характеризуется чувствительностью на два–три порядка больше, чем у спектрофотометрии и может использоваться для фотохимически активных систем. Однако до настоящего момента практически отсутствуют работы по методологии термолинзовых измерений в сложных биологических системах. На наш взгляд, в качестве первого этапа таких исследований следует отработать методологию на более простой, но биологически значимой системе. Такой системой являются формы гемоглобина.

Целью работы было проведение исследования окси- и дезоксигемоглобина, как самых распространенных форм гемоглобина, а также изучение их характеристик при помощи лазерной термолинзовой спектрометрии и спектрофотометрии.

В результате проведенной работы найдено, что видимое лазерное излучение с мощностью в два–три раза выше, чем используемое в лазерной терапии незначимо влияет на оптические спектры поглощения этих гемоглобина, таким образом, при термолинзовых измерениях гемоглобина можно исключить фотохимические эффекты. Предложены условия термолинзового определения смеси окси- и дезоксигемоглобина по стандартному калибровочному раствору (конц. 161 г/л, ООО Ренам), при этом достигается хорошая линейность градуировочной функции и высокая воспроизводимость измерений ($s_r = 0,02$ для уровня 3×10^{-6} М гемоглобина), предел обнаружения составляет 20 мкг/мл (2×10^{-7} М). Показано, что определение гемоглобина при помощи термолинзовой спектрометрии почти на порядок чувствительнее определения его с помощью традиционной спектрофотометрии.

Для более полного моделирования условий измерений гемоглобина в реальных объектах смоделированы буферная и солевая системы, аналогичные тем, которые имеются в крови человека (фосфатные буферные растворы, а также NaCl+KCl). В результате установлено существенное влияние электролитного состава системы на чувствительность определения окси- и дезоксигемоглобина методом термолинзовой спектрометрии, коэффициент чувствительности по сравнению с бессолевой системой вырос на 20%.

Однако для всех исследованных систем, полученные значения коэффициентов чувствительности термолинзовых измерений ниже теоретически рассчитанных. Для выяснения этого проведен анализ кривых интенсивности, отражающих развитие и диссипацию термолинзы. Показано, что кривая развития описывается моноэкспоненциальной зависимостью, как и предсказывает теория [1], а кривая диссипации описывается более сложной биэкспоненциальной зависимостью. Это свидетельствует о том, что теплопроводность среды значимо меняется, что объясняется дисперсностью растворов гемоглобина, что обнаружено впервые при помощи методов молекулярной абсорбционной спектроскопии. На основе этих исследований можно разработать методики определения состояния гемоглобина в растворах на уровне следовых содержаний.

Литература

1. Bialkowski S.E. (1996) Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. N. Y., 1996.

¹⁸ Автор выражает благодарность доценту, д.х.н. Проскурнину М. А. за помощь в подготовке тезисов.

Применение ИК-спектроскопии для определения гидратных чисел

Трошин В.В., Миронов И.В.

Аспирант

Институт Неорганической Химии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: yadim_academ@ngs.ru

Возможности метода ИК-спектроскопии используются для анализа состояния молекул воды в неводных растворах и количественного определения общего содержания воды в органических растворителях [1,2]. Однако для изучения равновесий и стехиометрии образующихся форм он применяется редко [3], в отличие от спектрофотометрии видимого и УФ диапазонов, что связано в первую очередь с недостаточной точностью измерения поглощения. Количество молекул воды в составе формы (гидратное число) является такой же важной ее характеристикой, как например, число лигандов в комплексе. Большинство известных способов определения гидратных чисел основаны на данных экстракционных экспериментов [4]. Хотя концентрация компонента в органической фазе может быть довольно высокой, изменениями среды пренебрегают, что нередко ведет к противоречиям в данных и даже к отрицательным гидратным числам.

Метод ИК-спектроскопии при условии достаточной точности предоставляет гораздо более обширную информацию и возможности в отношении изучения равновесий в органической фазе с участием молекул воды, а также установления стехиометрии форм. Целью данной работы являлось определение при помощи прецизионной ИК-спектроскопии гидратных чисел ряда кислот (HAuCl_4 , HFeCl_4 , HNO_3 , HClO_4 , HCl) в двух органических средах. В качестве первой использовали 0.64 М (15 об. %) ТБФ в CCl_4 . Эта система соответствует тем, что нередко используются при экстракции. Полярность среды низкая. Вторая среда — ацетонитрил, имеет более высокую полярность.

В случае ацетонитрила в пробирки с притёртыми пробками вносили 5—20 мл ацетонитрила, затем микродозатором вводили от 5 до 40 мкл кислоты и воды, после чего регистрировали спектры. Эксперименты с ТБФ состояли из двух частей. В первой проводили экстракцию кислоты из водного раствора (3 мин, $t = 20^\circ\text{C}$), после чего определяли ее содержание в обеих фазах и поглощение A органической фазы. Из этих данных находили величину произведения $\varepsilon_b n$, где n — гидратное число, ε_b — молярный коэффициент поглощения связанной воды. Во второй части к обезвоженному 15 % ТБФ (5—10 мл) микродозатором добавляли порции (5—20 мкл) водных растворов кислот. После полного растворения также определяли A и из этих данных рассчитывали n .

Кондуктометрические исследования показали, что все изучаемые кислоты HX в ТБФ при данной концентрации (0.64 М в CCl_4) практически недиссоциированы и существуют в виде ассоциатов $\{\text{HX} \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot n_s \text{ТБФ}\}_{\text{орг}}$, где n_s — сольватное, а n — гидратное числа. В ацетонитриле HCl и HNO_3 не диссоциируют и присутствуют в форме $\text{HX} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Остальные кислоты (HAuCl_4 , HFeCl_4 , HClO_4) диссоциированы практически полностью и существуют, вероятно, как $\text{H}^+ \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{X}^-$, хотя, естественно, что в рамках данного исследования нельзя определить по отдельности гидратные числа катиона и аниона, а можно найти лишь общее n .

Найденные значения гидратных чисел составили: в ТБФ $n = 3$ (HAuCl_4); 3 (HFeCl_4); 2 (HClO_4); 1 (HNO_3); 1 (HCl). В ацетонитриле $n = 3$ (HAuCl_4); 1 (HFeCl_4); 2 (HClO_4); 0 (HNO_3); 0 (HCl).

Литература

1. Смит А. Прикладная спектроскопия. М.: Мир, 1982. 327 с.
2. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Химия, 1980. 600 с.
3. Kloss A.A., Fawsett W.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. №11. P. 1587.
4. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 376 с.

Низкотемпературная жидкостная экстракция фенольных соединений из водных сред ацетонитрилом

Фан Винь Тхин¹, Чан Тхи Хоанг Куен²

Аспиранты

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
строительно-технологический факультет, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет
почвенно-биологический факультет, Воронеж, Россия

E-mail: teppi@vnooss.org

Ацетонитрил, являясь типичным гидрофильным растворителем, выделяется из однофазной системы с водой только при внешнем воздействии, например, при добавления необходимого количества высаливателя. Известно также, что ацетонитрил с водой может образовывать две жидкие фазы при низких температурах (от -2 до -10°C) [1]. При этом ацетонитрил сохраняет свою высокую экстракционную способность, что позволяет отказаться от применения высаливателей и существенно упрощает применяемую в пробоподготовке аппаратуру.

По данным работы [1] диапазон содержания ацетонитрила в смесях с водой, способных расслаиваться при пониженных температурах, может составлять от 0.35 до 0.87 объёмных долей. Для проведения экспериментов были испытаны смеси ацетонитрила, ацетона, диоксана и изпропанола с водой различных объёмных соотношениях. Результаты испытаний показывают, что наиболее применима смесь ацетонитрила и воды 1:1, в которой образование двухфазной системы жидкость-жидкость наблюдали при выдерживании смеси при -4°C в течение 30 мин. Для других смесей растворителей с водой образование системы жидкость-жидкость в условиях нашего исследования не наблюдали. Также не обнаружено выделение второй жидкой фазы в смесях ацетонитрила с водой, в которых объёмное содержание ацетонитрила меньше 50%.

Установлены коэффициенты распределения D и степени извлечения нескольких фенолов (фенола, *o*-, *m*-, *p*-крезолов и 2-*трет*-бутилфенол) в системе вода — ацетонитрил при -4°C. Полученные значения хорошо согласуются с данными по жидкостной экстракции фенолов ацетонитрилом в присутствии высаливателя сульфата аммония [2].

Данный способ извлечения органических соединений из водных сред отличается от ранее описанных криометодов концентрирования, в том числе вымораживания. В этом случае распределение органических веществ происходит на границе раздела двух равновесных жидких фаз, а в случае вымораживания наблюдается сорбция органических веществ на поверхности кристаллов льда. В первом случае также исключается потеря анализа и экстрагента в виде жидких микропузырьках жидкой фазы в твердой матрице. Следует отметить, что верхняя ацетонитрильная жидкая фаза (экстракт) идеально совместима с хроматографическими системами в обращённо-фазовом варианте.

Литература

1. Sazonov V.P., Shaw D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V31. I4. p.998
2. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Харитонов Л.А. // Журн. Аналит. Химии. 2008. Т.63. № 5. С.514.

Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Рудакову О.Б. за помощь в подготовке тезисов.

**Методика концентрирования аналитов с применением гидрофильного
растворителя
Хорохордина Е.А.¹**

Ассистент кафедры химии

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж,
Россия,

E-mail: chorochordina@mail.ru

Нами изучена жидкостно-жидкостная экстракция гидрохинона, фенола и формальдегида 1,4-диоксаном в присутствии сульфатов аммония и лития. Предложенная методика концентрирования этих аналитов апробирована в методике отдельного определения микроколичеств метола и гидрохинона в экстракте и водном растворе [1].

Гидрофильный растворитель 1,4-диоксан хорошо смешивается с водой и образует собственную фазу в присутствии высаливателей. Симметричное строение 1,4-диоксана приводит к тому, что образование межмолекулярных связей между фенолами и 1,4-диоксаном осуществляется через мостик из молекулы воды и только с одним атомом кислорода. В экстракционных системах на основе 1,4-диоксана в присутствии насыщенного водно-солевого раствора сульфата аммония при соотношении объемов водно-солевой и водно-диоксановой фаз, равном 10:1, диоксановая фаза содержит до 33,5 об. % воды, а в присутствии сульфата лития эта фаза содержит ~50 об. % воды.

В присутствии сульфата лития не достигается необходимой полноты извлечения гидрохинона, фенола и формальдегида из водно-солевых растворов (см. табл.). Как следует из расчетов для наиболее полного (~99 %) извлечения гидрохинона 1,4-диоксаном из водно-солевого раствора сульфата лития требуется две последовательных экстракции. Значительное количество воды в органической фазе экстрагента должно существенно снижать межфазное натяжение, что приводит к облегчению перехода гидратированных молекул извлекаемых соединений в водно-органическую фазу. При экстракции органических соединений кислотного характера из водно-солевых растворов с pH ~2-3 соединения извлекаются в молекулярной форме. В связи с тем, что гидрохинон частично проявляет хиноидные свойства из-за гидрокси-оксоаутомерии, он хуже экстрагируется водно-органическими полярными экстрагентами, чем фенол.

Коэффициенты распределения (*D*) и степень однократного извлечения (*R*,%) органических веществ в системе 1,4-диоксан – водно-солевой раствор

Аналиты	Li ₂ SO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄	
	<i>D</i>	<i>R</i>	<i>D</i>	<i>R</i>
фенол	145	93	880	99
формальдегид	85	89	510	98
гидрохинон	120	92	790	99

В заключении следует отметить, что разработанная методика концентрирования может быть рекомендована для инструментальных методов анализа, основанных на вольтамперометрическом детектировании аналитов.

Литература

1. Подолина Е.А., Хорохордина Е.А. и др. (2007) Экстракционное разделение и вольтамперометрическое определение гидрохинона и метола // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – Т. 73, № 12. – С. 9-11.

¹Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Рудакову О.Б. за помощь в подготовке тезисов

Детоксикация почв центрального Казахстана, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности, модифицированными углерод-минеральными сорбентами

Цель Л.В., Нечипренко С.В.

*младший научный сотрудник, старший научный сотрудник, кандидат технических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби,
050012, г. Алматы, ул. Карасай батыра, 95а, Казахстан
E-mail:*

Проведение запусков космических аппаратов различного назначения с использованием многоступенчатых ракетносителей (РН) «Протон» сопровождается загрязнением окружающей среды в районах падения (РП) отработавшими блоками ракетносителей. Компоненты ракетного топлива частично проливаются и проникают в грунт, частично выбрасываются в атмосферу. Среди ракетного топлива наибольшую опасность для окружающей среды и человека представляют несимметричный диметилгидразин (НДМГ) и его производные.

Одно из первых мест среди мер по преодолению негативного воздействия ракетной деятельности на природные экосистемы занимает в настоящее время дезактивация почв после проливов КЖРТ. Одним из наиболее активных способов дезактивации проливов считается - адсорбционный, основанный на поглощении из почв КЖРТ различными сорбентами. Для получения такого рода сорбентов можно использовать углерод-минеральное сырье - шунгитовые породы, которые образуют природные толщи и отвалы в процессе добычи, обогащения полиметаллических руд.

Приготовление модифицированного углерод-минерального сорбента (МУМС) проводили по разработанной технологии. В качестве исходного сырья использовалась шунгитовая руда месторождения «Бакырчик», Восточно-Казахстанской области Чарского района. Полученные сорбенты модифицировали ионами переходных металлов.

Лабораторные эксперименты по изучению дезактивации почв проводили следующим образом. В металлические противни объемом 1500 см помещалась почва из мест падения отделяющихся частей (ОЧ) РН и вносили МУМС на глубину до 15 см в соотношении почва: сорбент - 5:1. Соотношение было выбрано для значений, значительно превышающих ПДК от 10 до 150 мг/кг.

Результаты анализа показывают, что МУМС проявляет достаточно высокую активность в процессе детоксикации почвы уже через 16 часов. Как и следовало ожидать, на детоксикацию НДМГ оказывают заметное влияние соотношение почва: МУМС и время их взаимодействия. Проведенные эксперименты показали, что оптимальными условиями для детоксикации почв при концентрациях КЖРТ 10 - 115 мг/кг, с использованием МУМС являются соотношение 5:1, время контакта - 24 часа. Сорбционная емкость МУМС к НДМГ составляет до 28 мг/г.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показывают возможность эффективного практического применения модифицированных углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород для детоксикации почв, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации.

Изучение процесса сорбции поверхностно-активных веществ на сорбенте ОБР-1

Е.Ю. Шачнева

Аспирант

Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

E-mail: evshachneva@yandex.ru

Для процессов, которые связаны с сорбционным удалением из объектов окружающей среды различных токсикантов, постоянно и в широких масштабах могут быть использованы только экономически и экологически эффективные технологии, к которым можно отнести и сорбцию на природных минеральных сорбентах. Они широко представлены на поверхности земной коры различными алюмосиликатами: диатомитами, глинами, опоками.

Методика получения сорбента ОБР-1 состоит в следующем: отходы буровых работ в том виде, в каком они поступают на захоронение, при их влажности от 10 до 60% (грязь), смешивают с равным количеством портланд цемента-500. Если влажность смеси небольшая, то вносят соответствующее количество воды для получения однородной бетонной массы. Массе дают подсохнуть до состояния, когда из нее можно сформовать колбаски, при использовании шнекового измельчителя, или гранулы, на установке для гранулирования керамзита. Высушивают массу при температуре 25-40 °С в токе воздуха, далее оставляют материал до полного схватывания, на что уходит 3-4 дня. При больших объемах производства можно использовать пропаривание острым паром в камерах для производства силикатного кирпича или бетонных изделий. Полученный материал выдерживают в проточной воде до тех пор, пока проба на хлорид-ион не будет отрицательной. Гранулы должны иметь диаметр от 15 до 20 мм, а колбаски, при длине 20-30 мм, должны иметь диаметр около 8-10 мм.

Проведение эксперимента проходили следующим образом. Вначале приготавливали две одинаковые серии растворов с оптимальной величиной рН сорбции, содержащих сорбируемое вещество в возрастающих количествах. Во вторую серию растворов вносили определенное количество сорбента, интенсивно встряхивали, центрифугировали. Из растворов первой серии и осветленных центрифугированием растворов второй серии отбирали аликвоту. В отобранные растворы первой и второй серий вносили, в случае необходимости, органический реагент для проведения индикаторной реакции. Измеряли оптические плотности (интенсивности флуоресценции) растворов первой и второй серии. Сорбцию проводили при трех температурах ($278 \pm 0,5$, $295 \pm 0,5$, $315 \pm 0,5$ К).

По результатам опытов строили градуировочные графики в координатах «оптическая плотность – концентрация», таким образом, по результатам опытов, определяли равновесные концентрации исследуемых веществ. Построенные изотермы сорбции в координатах «сорбция – равновесная концентрация» можно отнести к S-типу, т.е. это изотермы по Ленгмюру. На их основе путем графического решения уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме, определили предельную сорбцию Γ_{∞} (емкость сорбента) и константы сорбции К для T_1 , T_2 и T_3 .

Различие в адсорбции при разных температурах позволило рассчитать термодинамические характеристики сорбции: изменение энтальпии, изобарно-изотермического потенциала и энтропии, необходимые для трактовки механизма сорбции.

Литература

1. Алыков, Н.М. Новые методики определения синтетических поверхностно-активных веществ в воде // Экологические системы и приборы. - 2008. - № 5. - С. 44-48.
2. Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков. Поиск вариантов комплексного определения ПАВ в окружающей среде // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии: материалы II Международной конф. - Астрахань: Издательский дом «Астраханский Университет», 2008.- С. 249-253.

Определение бромгексина в лекарственных формах

Шитоева Е.В.

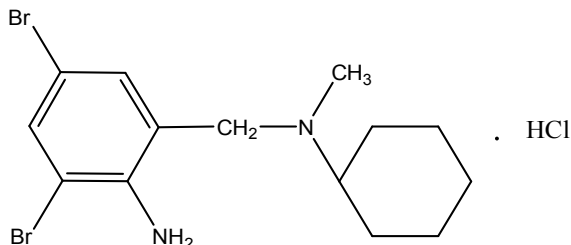
Студентка

Астраханский государственный университет, химический факультет, Астрахань,
Россия

E-mail: Shitoeva@yandex.ru

Бромгексин
гидрохлорид:

N-(2-амино-3,5-дибромбензил)-N-метилциклогексиламина



Препарат оказывает муколитическое, отхаркивающее и слабое противокашлевое действие, что связано с деполимеризацией и разжижением мукопротеиновых и мукополисахаридных волокон. Одной из важных особенностей действия бромгексина является его способность стимулировать образование эндогенного сурфактанта.

Применяют в качестве отхаркивающего средства при острых и хронических бронхитах разной этиологии, в том числе осложненных бронхоэктазами, а также при инфекционно-аллергической форме бронхиальной астмы, туберкулезе легких, острой и хронической пневмонии.

Целью данной работы явилась разработка методики идентификации и количественного определения бромгексина в лекарственных формах. В основу определения положено свойство муколитических препаратов образовывать ионные ассоциаты с кислотными красителями. Если использовать широко известный препарат бромгексин, то образуется его ионный ассоциат с крезоловым красным желтого цвета, с максимумом полосы поглощения в области 430 нм. Операция получения ионного ассоциата сводится к следующему: в центрифужные пробирки вносят бромгексин от 0 до 2 см³ 10⁻³М раствора в воде, подкисленного соляной кислотой, 1 см³ индикатора крезолового красного с концентрацией 10⁻²М, добавляют 5 см³ хлороформа и доводят объем во всех пробирках до 10 см³ 0,1М раствором уксусной кислоты. Смесь перешивают, центрифугируют. Органическую фазу фотометрируют в кювете толщиной 0,5 см относительно воды при 430 нм. Хлороформ в пробирках будет иметь возрастающую интенсивную желтую окраску, по которой, с использованием компьютерной техники, составляют колористическую шкалу. Возможно определение содержания бромгексина при концентрациях от 10⁻³ до 10 мг/дм³. Индивидуальность препарата оценивается с использованием тонкослойной хроматографии. Для этого используют пластины Sorbfil (ТУ 26-11-17-89) на полимерной или алюминиевой подложке. Разделение компонентов осуществляют с использованием системы бутанол : уксусная кислота : вода (10:0,5:89,5).

Литература

1. Машковский М.Д.(1998) Лекарственные средства, часть 1.М. Медицина, 1998

¹Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Алыкову Н.М. за помощь в подготовке тезисов.

**Оптические, кинетические и цветометрические характеристики системы Cr(VI) -
восстановитель – щавелевая кислота**

Щербакова Я.И.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yana.igorevna@list.ru

Для химии хрома интерес представляют только две его степени окисления – Cr(III) и Cr(VI), являющиеся устойчивыми в обычных условиях. Определение иона Cr(III) непосредственно в растворе затруднено инертностью его аквокомплексов, а методы, основанные на окислении Cr(III) в Cr(VI) и определении его окислительно-восстановительным титрованием, осложнены для определения этих ионов при совместном присутствии. В связи с этим необходимо осваивать новые методы анализа. В данной работе использован метод цветометрии для исследования систем хром – комплексообразующее вещество с использованием кинетики комплексообразования.

В работе исследованы спектры поглощения для систем трехвалентного хрома, которые были получены восстановлением хрома (VI) в присутствии двух комплексообразующих веществ: серной и щавелевой кислот. Выявили максимум поглощения этих систем. Также изучена система Cr(VI) – серная кислота: при данной длине волны всю оптическую плотность можно отнести к комплексу Cr(III) с щавелевой кислотой.

При длине волны максимального поглощения (560 нм) измерены цветометрические характеристики системы Cr(III) – щавелевая кислота: координаты цвета в системе RGB (X, Y, Z), коэффициент отражения (R), координаты цвета в системе CIELAB (L, A, B), насыщенность (S), цветовой тон (T), показатель белизны (W), желтизна (G). Выявлены линейные зависимости некоторых из них от концентрации ионов хрома: X, Y, Z, L, W. Это позволяет предположить возможность использования метода цветометрии для более точного определения меньших концентраций ионов хрома в растворе.

При той же длине волны были исследованы кинетические кривые для реакции Cr(VI) с раствором щавелевой (комплексообразующее вещество) и аскорбиновой (восстановитель) кислотами при разных значениях pH. Выяснено, что реакция протекает по сложному механизму, включающему восстановление Cr(VI) в Cr(III) и последующее комплексообразование с щавелевой кислотой.