

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	1
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	8
Кондуктометрические исследования в электрохимии ионитов	9
Мембранная экстракция свинца(II) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой с электроосаждением металла из хлорнокислых растворов	10
Экстракционно-вольтамперометрическое определение дигидроксибензолов в водных средах	12
Влияние гептилового эфира <i>n</i> -трифторацетилбензойной кислоты на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов	14
Гидрофосфат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром	17
Совместное вольтамперометрическое определение микроколичеств элементов в объектах окружающей среды	19
Ионоселективный электрод как химический сенсор для определения алкилдиметилбензиламмоний-хлорида в реальном объекте	21
Влияние состава мембран на электрохимические свойства молибдат-селективных электродов	23
Численное моделирование динамики отклика высокоселективных электродов в растворах посторонних ионов: влияние параметров моделирования и граничных условий на результаты расчетов	25
Применение динамической диффузионной модели для изучения влияния процессов диффузии на отклик ионоселективных электродов в различных сценариях работы электрода: возможности и ограничения	27
Модифицированная динамическая диффузионная модель и ее применение для теоретического описания отклика ионоселективных электродов на основе жидких ионообменников	29
Модифицированная динамическая диффузионная модель и ее применение для теоретического описания отклика ионоселективных электродов на основе нейтральных переносчиков	31
Виртуальное исследование влияния состава мембраны и алгоритма выполнения измерений на нижний предел обнаружения высокоселективных электродов	33
Новые сульфат-селективные электроды на основе стерически незатрудненных ЧАС	35
Получение органо-модифицированных углеродсодержащих электродов методом инверсионной вольтамперометрии	37
Определение рабочей области рН новых угольно-пастовых электродов, модифицированных дитиооксамидированным полисилоксаном, для определения ионов серебра (I) и палладия (II)	39
Сульфит-селективные электроды на основе высших ЧАС со стерически незатрудненным обменным центром	41
Селективное вольтамперометрическое определение дофамина и аскорбиновой кислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полимерной пленкой из поли-(3,4-этилендиокситиофена)	43

Вольтамперометрическое определение холестерина на электроде, модифицированном частицами кобальта _____	44
Амперометрический иммуносенсор для определения зеараленона _____	45
Органическая вольтамперометрия: состояние и оценка перспектив развития ____	47
ПАВ-модифицированные электроды в вольтамперометрии антиоксидантов ____	49
Амперометрическое определение дофамина на планарном электроде, модифицированном биметаллом золото-кобальт, в проточно-инжекционной и последовательной инъекционной системах _____	51
Выбор наноструктурированных модификаторов поверхности электродов при разработке амперометрических биосенсоров на примере определения отдельных лекарственных веществ _____	52
Аналитические возможности определения антидепрессантов моноаминоксидазными биосенсорами на основе электродов модифицированных нанокompозитами _____	53
Нитрат-селективные жидкостной и твердотельный электроды на основе порфиразина кобальта (II) _____	54
H ⁺ -селективные электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера для определения рН в сильнокислых средах _____	55
Адсорбция и количественное определение тяжелых металлов на поверхности электрода _____	57
Количественное определение нафазолина с использованием ионоселективного электрода _____	59
Количественное определение трописетрона с использованием ионоселективного электрода _____	60
Твердоконтактные H ⁺ -селективные электроды на основе ионофоров: влияние подложки на основные аналитические параметры _____	61
О механизме рН-зависимости анион-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей _____	63
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ	64
Исследование микроструктуры импрегнированных сорбентов на основе PAD40065	
Фотокаталитические сорбционные материалы на основе сульфидов и ванадатов висмута _____	66
Количественные аспекты теории буферного действия почвенных минералов ____	68
Селективность сорбции ионов металлов сульфозетилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования 0.9 в динамических условиях	70
Концентрирование переходных металлов на полиамфолитных комплексообразующих ионитах для хроматофокусирования _____	72
Трифенилметановые красители - реагенты сорбционно-фотометрического определения перхлоратов _____	73
Спектральные приборы на основе офисного планшетного сканера для практикума по аналитической химии _____	75
Тонкослойная хроматография, как метод анализа смесей органических и теллуторганических соединений _____	76

Модифицирование ионообменника амберлита нитрозо-R-солью для концентрирования и извлечения меди (II)	77
Экстракция наркотических веществ органическими растворителями из их водных растворов	79
Сорбционное концентрирование молибденовых гетерополикислот фосфора и кремния и последующее их определение различными инструментальными методами	80
Математическое моделирование экстракционного разделения металлов	81
Экстракция анионов липоевой кислоты высшими четвертичными аммониевыми солями	82
Сорбционные свойства торфа диспергированного	83
Методология применения жидкостной экстракции для пробоподготовки воды, почвы и различных видов сельскохозяйственных и пищевых продуктов при контроле их экологической безопасности хроматографическими методами	85
Экстракционная пробоподготовка яблок и огурцов для определения остаточных количеств инсектицида бифеназата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	87
Усовершенствованная методика пробоподготовки при определении остаточных количеств 69 пестицидов в зерне озимой пшеницы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием	89
МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В УЧРЕЖДЕНИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ	90
Специфика преподавания курса по выбору «Прикладная химия» в педагогическом вузе	91
Организация дополнительного образования взрослых на кафедре аналитической химии	93
Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: установление на хроматограмме рациональных параметров регистрируемых хроматографических зон	94
Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: рациональное использование численных значений весовых поправочных коэффициентов при построении хроматограмм	96
Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: оценка влияния изменения скорости потока газа-носителя на параметры процесса разделения	98
Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: оценка влияния изменения температуры на параметры процесса разделения	100
Новые формы обучения при изучении хроматографических методов анализа в аналитической химии	102
Роль методов аналитической химии при преподавании химических дисциплин в БГАТУ	104
Использование некоторых элементов информационных технологий при обучении аналитической химии	105

Особенности чтения лекций по аналитической химии для студентов 1 курса лесохозяйственного факультета _____	107
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В АНАЛИЗЕ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ	
Синтез и ИК-спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов диалкилдитиофосфатов платины (II) _____	110
Аналитический контроль реакции комплексообразования дикарбоновых кислот при получении наноструктурированных фотокатализаторов _____	112
Микроструктура гетерогенного фотокатализатора на основе ванадата висмута _____	114
Определение степени тетразолирования поли-5-винилтетразола _____	115
Морфологический анализ порошков на основе полиамида-12, предназначенных для 3D-печати _____	116
Комплексообразование при экстракции биологически активных веществ водорастворимыми полимерами _____	117
Применение блоксополимера «Плуроник Р-123» для извлечения аскорбиновой кислоты _____	118
Экстракционное извлечение и кондуктометрическое определение аспарагина в водных средах _____	119
Спектрофотометрическое определение тимола с использованием реакции диазотирования _____	120
Прямое экспрессное определение тяжелых элементов в питьевой воде на микро- и следовом уровне концентраций с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением _____	122
Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением медно-цинковых руд с использованием суспензий в неводных средах _____	123
Определение мирамистина в гидрогелевых покрытиях на основе фосфата целлюлозы _____	124
Корректное определение количественного состава сложных смесей на основе водно-этанольных растворов _____	125
Валидация метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта _____	127
Изучение структуры шлакоустойчивых керамических материалов _____	129
Определение содержания свободного формальдегида в древесных плитных материалах различными способами _____	131
Оценка метаболизма ЖНЭ в организме пациентов с опухолями головного мозга методом атомно-эмиссионной спектроскопии образцов крови _____	133
Аналитические возможности ИК-спектроскопии при изучении расплава полиэтилена, стабилизированного фенольным антиоксидантом в режиме <i>in situ</i> _____	135
Метод определения количества межпочечных сшивок, образуемых противоопухолевым препаратом цисплатин на ДНК _____	137
Новые уравнения связи для повышения точности рентгенофлуоресцентного анализа образцов сталей и сплавов произвольной формы _____	138
Оценка суммарного содержания недетектируемых лёгких элементов и учёт их влияния на результаты рентгенофлуоресцентного анализа _____	140

Моделирование спектра рассеянного пробой неоднородного излучения рентгеновской трубки методом Монте-Карло	142
Определение жирнокислотного состава семян озимого рапса методом двумерной газовой хроматографии	144
Анализ выдыхаемого воздуха с целью неинвазивной диагностики рака лёгких: возможности методов ГХ-МС и «Электронный нос»	146
Ретроспективный анализ накопления химических элементов в волосах методом лазерной спектроскопии как отображение состояния здоровья людей	147
Результаты определения остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственных культурах при регистрационных испытаниях в 2011-2016 гг. в Беларуси	150
Особенности влияния кислорода и железа на процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности в растворах уранила в ацетоне	151
Изучение содержания тяжелых металлов в растениях водоемов г. Гомеля и прилегающей территории	153
Оценка метаболизма ЖНЭ в организме пациентов с РПЖ методом атомно-эмиссионной спектроскопии образцов плазмы крови	155
Возможность вольтамперометрического определения мельдония на углеродсодержащих электродах	157
Флуориметрический анализ содержания формальдегида в атмосферных осадках города Барнаула	158
Цветометрическое определение мелоксикама, лорноксикама, теноксикама и продуктов их деградации в лекарственных препаратах	160
Определение антоцианов в красных сухих винах по реакции комплексообразования с Al (III)	161
Диагностика нарушений метаболизма жизненно необходимых элементов у детей и их матерей методом атомно-эмиссионной спектроскопии	163
Загрязнение поверхностных вод пресных водоёмов Гомельского района тяжёлыми металлами	165
Исследование компонентов отвалов коксового производства с помощью ИК-Фурье спектроскопии и хромато-масс-спектроскопии	167
Разработка методик спектрофотометрического и ИК-Фурье спектрометрического определения масла в бензине	168
Определение азота в упрочняющих тугоплавких модификаторах	169
Выявление полезных минеральных веществ в сныти обыкновенной (<i>Aegopodium podagraria</i> L)	171
Разработка метода выделения генно-инженерного эритропоэтина человека из лекарственных препаратов	172
Зависимость состава и физико-химических свойств <i>Oleum Hippophaes</i> от способов его получения	174
Фитохимическое изучение травы чистотела	176
Сдвиг равновесия в водных растворах полимолибденовой кислоты в контакте с металлами-восстановителями	178

Определение хлорогеновой кислоты в растворимом кофе электрофоретическим и спектрофотометрическим методами	179
Использование данных ИК и ЯМР спектров для подтверждения региоселективности ацилирования I(H)-3-арилпиразол-5-онов 4-алкоксибензоилхлоридами.	180
Определение диоксидина и линкомицина в составе препарата «Диоксилин-гель»	181
Влияние кислотности среды на селективность дитиооксамидированного полисилоксана к ионам серебра	182
Разработка и валидация методики определения количественного содержания сахарозы, фруктозы и глюкозы в соковой продукции методом ферментативного анализа	183
Определение макрокинетических параметров фронта при фронтальной сополимеризации акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислотой в водном растворе высокомолекулярного карбоксилированного полиакриламида	184
Мониторинг химического состава сапропеля и рапы озера подборное – лечебной базы санатория «Урал»	185
Суммарное содержание полифенольных соединений как показатель качества черного чая	187
Применение масс-спектрометрии в клинической лабораторной диагностике для определения метотрексата в плазме крови	189
Тест метод определения катионных поверхностно-активных веществ	190
Унификация процедуры химико-аналитического исследования биологических образцов с целью выявления наркотических и психотропных веществ	192
Получение комплексных соединений, состоящих из металла (железо(III), марганец(II), цинк(II)), пролина и гепарина, в твердом виде	194
Методы определения качественного состава макромолекулярных металлокомплексов ионов <i>d</i> -элементов с сополимером акриламида и акрилата натрия	196
Изучение влияния гистидин- и цистеинсодержащих дипептидов на свободнорадикальную деструкцию фосфолипидов в модельных мембранах методом ВЭТСХ	198
Изучение антирадикальной активности соединений в условиях Fe ²⁺ -опосредованного генерирования радикалов методом флуоресцентных зондов	200
Определение ускорителей вулканизации при санитарно-химических исследованиях изделий медицинского назначения	202
Масс-спектрометрическая визуализация для исследования конструкционных материалов	204
Сорбционное концентрирование фенобарбитала из биологического материала на активированных углях	205
Определение степени кристалличности плёнок поливинилового спирта, модифицированных K ₂ HPO ₄ , с использованием ИК-спектроскопии	207
Новая экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта(II) в роданидных средах	208

Закономерности анионообменной экстракции комплексных соединений платины (IV) и палладия (II) солями высших четвертичных аммониевых оснований из галогенидных сред _____	209
Разработка диагностических наборов реагентов для определения компонентов остаточного азота в биологических жидкостях _____	210
Мочевая кислота + O ₂ + H ₂ O $\xrightarrow{\text{уриказа}}$ аллантаин + CO ₂ + H ₂ O ₂ _____	211
Атомно-абсорбционное определение свинца в почвах города Харькова и области (Украина) _____	212
Исследование качества куриного мяса г.Харькова (Украина) с целью определения возможности риска здоровью человека _____	213
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ _____	214

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кондуктометрические исследования в электрохимии ионитов

*Стрельникова О.Ю., Мокшина Н.Я.
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е.Жуковского и
Ю.А.Гагарина», Россия, г. Воронеж
oustrelnikova@mail.ru*

К основным вопросам практического направления электрохимии ионообменных материалов относятся электрохроматографическое разделение различных ионов и безреагентная регенерация, сочетающаяся с извлечением ценных продуктов. Недостатки химических методов: использование большого количества реактивов, разрушение гранул ионитов при проведении химической регенерации в динамических условиях, загрязнение сточных вод, - стимулировали развитие электрохимических методов регенерации и разделения. Широкое применение для опреснения вод, в аналитической химии для разделения веществ методом хроматографии, в химической технологии имеют как синтетические органические иониты, так и неорганические иониты, к которым относятся, в частности, природные алюмосиликаты. Электропроводность - одна из важнейших характеристик ионообменников, она необходима для расчета режима работы и оценки затрат электроэнергии при ведении процессов в электродиализаторах, по величине электропроводности можно судить о механизме движения ионов, их подвижности и коэффициентах диффузии. В настоящее время исследований, посвященных электрохимической регенерации и кондуктометрическим исследованиям ионообменников в минеральных и органических формах крайне мало, и они не систематизированы.

Для определения электропроводности ионообменных колонок разработан метод, позволяющий проводить прямые измерения электропроводности слоя ионита, и отличающийся простотой аппаратного оформления [1]. В качестве равновесного раствора использовалась дистиллированная вода, которая дает возможность перейти от измерения электропроводности колонки непосредственно к измерению удельной электропроводности слоя ионита. Данный метод измерения позволяет также оценить относительные значения молярных электропроводностей.

Экспериментально были получены значения удельной электропроводности и обменной емкости синтетических ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8 в минеральных (H^+ , Na^+ , OH^- , Cl^-). и аминокислотных (лизиновой и фенилаланиновой) формах, а также природного ионита - клиноптилолита в минеральных формах (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Рассчитаны подвижности ионов, и на примере анионита АВ-17-8 в хлор- и фенилаланиновой формах показана возможность прогнозирования скорости протекания процесса электрохимической регенерации ионообменников в неорганических и органических формах [2].

1. О.Ю. Мамаева, П.И. Кулинцов, О.В. Бобрешова // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 12. С. 1504-1506.

2. О.В. Бобрешова, О. Ю. Стрельникова, А.Ф. Колядин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып. 2. С.185-190.

Мембранная экстракция свинца(II) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой с электроосаждением металла из хлорнокислых растворов

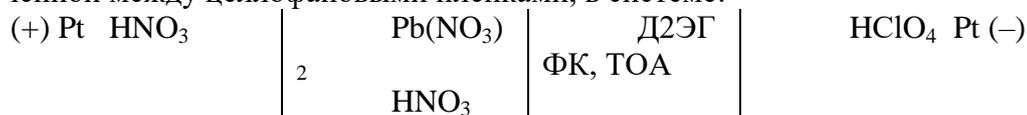
Садырбаева Т.Ж.

Институт неорганической химии Рижского технического университета, Рига,
Латвия

sadyrbaeva@hotmail.com

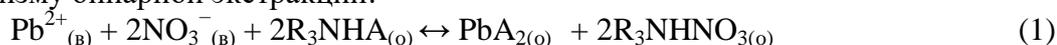
Свинец и его соединения широко применяются в промышленности. Все растворимые соединения свинца высоко токсичны, поэтому разработка новых методов для извлечения ионов Pb(II) из водных растворов имеет важное практическое значение. Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) часто используется в качестве катионообменного экстрагента ионов металлов. Метод электродиализа с жидкими мембранами ранее был успешно применен для извлечения и электроосаждения ионов Ag(I) [1]. В данной работе исследован процесс электродиализного транспорта ионов Pb(II) из азотнокислых растворов через жидкие мембраны на основе Д2ЭГФК с электроосаждением свинца в катодном растворе.

В экспериментах использовали 4-камерную ячейку с жидкой мембраной, заключенной между целлофановыми пленками, в системе:



Анодная камера была отделена от камеры исходного раствора твёрдой катионообменной мембраной МК-40. Жидкими мембранами служили растворы Д2ЭГФК с добавками три-*n*-октиламина (ТОА) в 1,2-дихлорэтаноле (объем 2 см³, толщина 0,2 см). Как правило использовали 20 % об. (~ 0,35 М) растворы Д2ЭГФК с добавками 0,1 М ТОА. Исходный раствор обычно содержал 0,01 М Pb(NO₃)₂ в 0,01 М HNO₃. Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме.

Извлечение катионов свинца(II) в жидкую мембрану протекает по механизму бинарной экстракции:



При избытке Д2ЭГФК в органическом растворе часть ионов Pb(II) извлекается свободной Д2ЭГФК по механизму катионообменной экстракции:



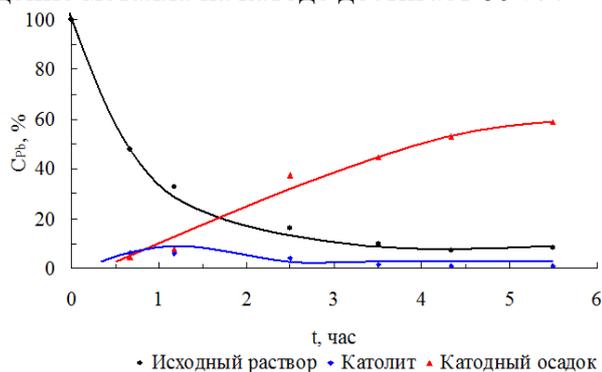
где R₃N – три-*n*-октиламин, HA – Д2ЭГФК, в – водная фаза, о – органическая фаза.

Транспорт ионов водорода через жидкую мембрану в катодный раствор в ходе электродиализа сонаправлен с переносом катионов Pb(II). Перхлорат-ионы из катодного раствора переходят через органический слой в обратном направлении.

В отсутствие электрического поля за 100 мин в органическую фазу из исходного раствора извлекается примерно 20 % свинца(II), а перенос через жидкую мембрану составляет менее 2.5 %. В условиях электродиализа транспорт ионов Pb(II) интенсифицируется, и наблюдается электроосаждение металла на катоде из разбавленных растворов хлорной, азотной и уксусной кислот. Осадки свинца имеют вид серых, мелкокристаллических, прочно сцепленных с электродом покрытий. Установлен оптимальный состав катодного раствора - 0.2 М HClO₄.

При повышении плотности тока от 0 до 14 мА/см² поток ионов металла через жидкую мембрану в катодит и степень электроосаждения возрастают. Наиболее высокая скорость трансмембранного переноса свинца(II), полученная при плотности тока 14 мА/см², составляет 14 мкмоль/(м²·с).

Показано, что в условиях плотности тока 10.6 мА/см² за 4 – 5 часов электродиализа из исходного раствора извлекается более 90 % ионов свинца(II), при этом электроосаждение металла на катоде достигает 60 % .



Повышение концентрации Pb(II) в отдающем растворе от $5 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 М приводит к пропорциональному увеличению потока Pb²⁺ через жидкую мембрану и массы катодного осадка, однако степени извлечения и электроосаждения металла при этом снижаются. При увеличении концентрации азотной кислоты в исходном растворе в интервале 0.01 – 1.0 М значительно снижается степень извлечения ионов Pb(II) в жидкую мембрану, а также скорость трансмембранного переноса и степень электроосаждения. Негативное влияние избытка кислоты на транспорт катионов Pb²⁺ обусловлено повышением потока ионов водорода через жидкую мембрану, а также снижением экстракционной способности Д2ЭГФК. Оптимальная кислотность исходного раствора свинца(II) - $5 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 М HNO₃.

Повышение концентрации переносчика Д2ЭГФК в органической фазе от 10 до 40 об% при постоянной концентрации амина 0,1 М приводит к увеличению степени извлечения Pb(II) в жидкую мембрану, но скорости трансмембранного переноса и электроосаждения металла несколько снижаются. Негативное влияние избытка переносчика может быть связано с повышением вязкости органической фазы.

Для использования в электродиализе растворов технической Д2ЭГФК необходимо введение повышающих электропроводность добавок, например, аминов. Повышение концентрации ТОА в жидкой мембране в интервале 0.1 – 0.4 М при постоянной концентрации Д2ЭГФК (20 об%) приводит к снижению скорости извлечения ионов Pb(II) в органическую фазу, в катодный раствор, а также степени электроосаждения. Снижение содержания свободной Д2ЭГФК в органической фазе приводит к усилению переноса анионов ClO₄⁻ из катодного раствора через жидкую мембрану и снижению выхода по току для катионов Pb(II). Оптимальная концентрация добавки ТОА – 0.1 М.

Полученные результаты показали перспективность метода электродиализа с жидкими мембранами для извлечения ионов Pb²⁺ из азотнокислых растворов с одновременным электроосаждением свинца из разбавленных растворов HClO₄.

1. T. Zh. Sadyrbaeva // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 648. Is. 2. P. 105.

Экстракционно-вольтамперометрическое определение дигидроксibenзолов в водных средах

Лисицкая Р.П., Харитоновна Л.А., Мокина Н.Я.

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,

г. Воронеж, Россия

lisitskaya_raisa@mail.ru

Дигидроксibenзолы (ДГБ) являются распространенными загрязнителями природных и сточных вод. Сточные воды коксохимических, фармацевтических предприятий, заводов по производству органических красителей, фотоматериалов, содержат ДГБ, потребляющие при окислении значительное количество кислорода [1, 2]. Экспериментально доказано мутагенное и канцерогенное действие ДГБ на живые организмы [3, 4].

Надежное определение ДГБ в водных средах на уровне ПДК (0,1–0,2 мг/дм³) [1] включает стадию предварительного концентрирования. ДГБ присутствуют в окружающей среде в ничтожно малых количествах, поэтому актуальным представляется применение комбинированных методов анализа, включающих различные способы предварительного концентрирования.

Разработка приемов, направленных на отдельное вольтамперометрическое определение ДГБ в экстрактах для аналитической практики представляет как научный, так и практический интерес.

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

Изучена экстракция пирокатехина, резорцина и гидрохинона толуольными растворами триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триоктиламинооксида (ТОО). Межфазное распределение ДГБ в области концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ изучали при $20 \pm 0,1$ °С в кислой среде (рН=2–3).

Определение ДГБ в равновесной органической фазе проводили вольтамперометрически с предварительным разбавлением анализируемого экстракта ацетонитрилом в объемном соотношении 1:1 и добавлением в качестве фонового электролита насыщенного раствора перхлората натрия в изопропиловом спирте. Ячейка детектирования – трехэлектродная (ВЭД-1): рабочий электрод – вращающийся микродисковый стеклоглеродный электрод (СУЭ), вспомогательный – стеклоглеродная ячейка, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Вольтамперограммы регистрировали при скорости наложения потенциала 200 мВ/мин.

Изучена возможность применения толуольных растворов ТОО для извлечения и концентрирования ДГБ из водных сред. Получены данные об экстракционном концентрировании пирокатехина, резорцина и гидрохинона в сопоставимых условиях толуольными растворами ТОО при соотношении объемов водной и органической фаз 100:2. Достигнуты максимальные значения коэффициентов распределения (K_p) орто-, мета- и пара-изомера соответственно 1600 ± 50 , 1300 ± 25 и 1000 ± 20 , обеспечивающие 95–97 %-ное извлечение ДГБ при 50-кратном концентрировании и одноразовой экстракции.

Содержание ДГБ в органической фазе находили методом градуировочного графика, построенного по стандартным растворам препаратов квалификации «х.ч.» в толуольно-ацетонитрильном растворе в соотношении 1:1.

Полученные результаты экстракционного концентрирования ДГБ применены для разработки способа определения их микроколичеств в водных средах с вольтамперометрическим детектированием в органической фазе.

При вольтамперометрическом детектировании ДГБ в толуольно-ацетонитрильном растворе получены четкие и хорошо воспроизводимые вольтамперные кривые, отражающие кинетику окисления аналитов на вращающемся микродисковом СУЭ.

Установлено, что потенциалы полуволн $E_{1/2}$ окисления пирокатехина и гидрохинона на СУЭ отличаются на 0,100 В и составляют 0,8 В и 0,7 В соответственно, $E_{1/2}$ для резорцина составляет 1,15 В. Полученные данные могут быть использованы для количественного вольтамперометрического определения суммы ДГБ в водных средах, каждого из изомеров в индивидуальных растворах или в бинарных смесях пирокатехин-резорцин и гидрохинон-резорцин. Улучшить разделение пиков гидрохинона и пирокатехина на их вольтамперных кривых окисления на поверхности СУЭ не удалось. Увеличить расстояние между пиками подбором рН фоновых электролитов практически невозможно, так как потенциалы пиков окисления-восстановления изученных изомеров изменяются пропорционально рН с одинаковым интервалом.

Для количественного определения ДГБ в индивидуальных и бинарных растворах получена зависимость высоты волны (диффузионного тока) от концентрации изомеров диоксибензола в органической фазе $h=f(C)$, которая описывается уравнениями регрессии с достаточно высокой достоверностью аппроксимации ($R^2=0,9995$). Диапазон линейности градуировочных графиков на СУЭ составляет $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, что отвечает требованиям по предполагаемому содержанию ДГБ в экстракте. Результаты хорошо воспроизводимы, систематическая погрешность отсутствует. Предел обнаружения ДГБ в органической фазе $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

По результатам эксперимента разработан способ определения микроколичеств ДГБ ($10^{-7}-10^{-5}$ моль/дм³) в водных пробах, который включает предварительное концентрирование ДГБ толуольными растворами ТОФО или ТОАО (0,5– 0,7 моль/дм³), вольтамперометрическое детектирование в экстракте со стеклоуглеродным электродом при добавлении ацетонотрила (в соотношении с экстрактом 1:1) на фоне насыщенного раствора перхлората натрия в изопропиловом спирте. Проведено экстракционно-вольтамперометрическое определение ДГБ в водных растворах, правильность полученных результатов оценена методом «введено-найдено». Уровень надежного определения концентраций ДГБ 0,5 –1 ПДК, относительная погрешность определения не превышает 5 %.

1. Я.М. Грушко Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия. 1982. 215 с.
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. / Под ред. Т. В. Гусевой. М.: Форум. 2007. 192 с.
3. Е.А. Карпухина // Токсикология новых промышленных химических веществ. Вып. 15. 1979. С. 136.
4. В. J. Dean // J. Mutat. Res. 1985. V. 154. № 3. P. 153.

Влияние гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты на аналитические характеристики сульфат-селективных электродов

Матвейчук Ю.В.

Белорусский государственный университет, Минск

Yu.Matveychuk@mail.ru

Существует несколько точек зрения на механизм взаимодействия гептилового (или гексилового) эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК) с анионами. Согласно [1], энергетически выгоднее взаимодействие анионов (на примере CH_3COO^-) с ГЭ *n*-ТФАБК по механизму водородной связи. Изначально ГЭ *n*-ТФАБК использовался как сольватирующая добавка в мембранах пленочных CO_3^{2-} -селективных электродов (ИСЭ). Гептиловый эфир *n*-ТФАБК активно используется в разработке SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SeO_4^{2-} -СЭ, что приводит к значительному улучшению характеристик ИСЭ. На примере SO_4^{2-} -СЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), в мембранах которых содержится ГЭ *n*-ТФАБК, было замечено, что их аналитические характеристики остаются постоянными в течение двух недель и заметно ухудшаются после трех-четырёх недель эксплуатации. По истечении указанного времени на поверхности мембран образуется белое кристаллическое вещество – гидрат ГЭ *n*-ТФАБК. В связи с этим актуальным является изучение влияния гидратации ГЭ *n*-ТФАБК на аналитические характеристики SO_4^{2-} -СЭ.

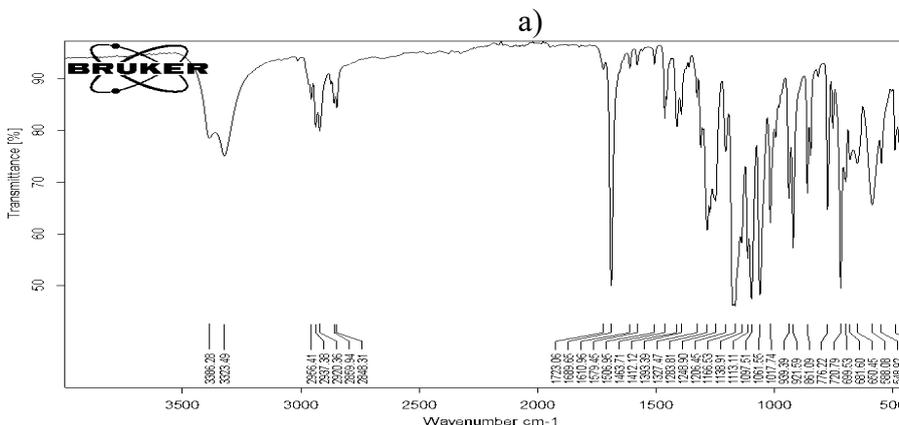
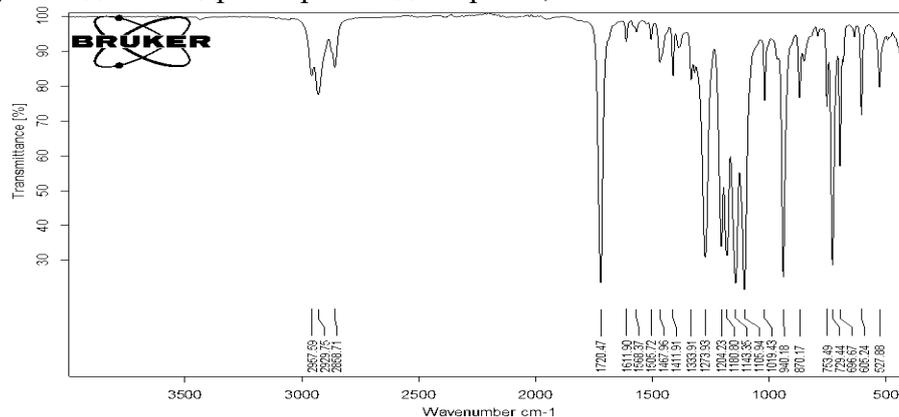
Гептиловый эфир *n*-ТФАБК, используемый в данной работе, синтезирован на кафедре аналитической химии БГУ Окаевым Е.Б. Следует отметить, что в литературе отсутствует спектральная характеристика ГЭ *n*-ТФАБК. Для идентификации и установления чистоты синтезированного ГЭ *n*-ТФАБК записывали его масс-спектр (хромато-масс-спектрометр HP 5890 SII) и с помощью библиотеки NIST08 и базы данных Wiley Subscription Services, Inc. провели его идентификацию. ГЭ *n*-ТФАБК и гидрат ГЭ *n*-ТФАБК были охарактеризованы методами ИК-Фурье-спектрометрии (спектрометр Bruker ALPHA ATR Di) и ЯМР ^1H (мультиядерный Фурье-ЯМР-спектрометр AVANCE-500с).

Спектр ГЭ *n*-ТФАБК: мультиплетный сигнал $\delta=0,86$ м.д. соответствует группе $-\text{CH}_3$, $\delta=1,28$ м.д. – группе $-(\text{CH}_2)_4-$, $\delta=1,76$ м.д. – группе $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, триплет $\delta=4,33$ м.д. – группе $-\text{OCH}_2-$, дуплеты $\delta=8,10$ м.д. и $\delta=8,15$ м.д. – группе $-\text{C}_6\text{H}_4-$. Спектр гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК: мультиплетный сигнал $\delta=0,90$ м.д. соответствует группе $-\text{CH}_3$, $\delta=1,30$ м.д. – группе $-(\text{CH}_2)_4-$, $\delta=1,72$ м.д. – группе $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, синглет $\delta=4,06$ м.д. – группе $-\text{OH}$ (или H_2O), мультиплет $\delta=4,29$ м.д. – группе $-\text{OCH}_2-$, дуплеты $\delta=7,75$ м.д. и $\delta=7,95$ м.д. – группе $-\text{C}_6\text{H}_4-$. В обоих спектрах при $\delta=7,26$ м.д. проявлялся остаточный сигнал растворителя CDCl_3 . Спектр гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК включает сигналы как исходного ГЭ *n*-ТФАБК, так и появившийся синглет от OH -группы, что указывает на нахождение в равновесии обеих форм вещества.

В ИК-спектрах ГЭ *n*-ТФАБК (рисунок а) и его гидрата (рисунок б) наблюдается принципиальное отличие: для гидратной формы в ИК-спектре появляется высокоинтенсивная полоса около 1689 см^{-1} , относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы около 1720 см^{-1} , относящейся к $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы, что связано с

превращением карбонильной группы в исходном гептиловом эфире в гем-диольную группировку.

Гидрат также охарактеризован методом рентгенографии (дифрактометр ДРОН-3.0, CoK α -излучение). Термический анализ гидрата ГЭ *n*-ТФАБК выполняли на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter. Отщепление одной молекулы воды от гидрата происходит при 69,6⁰С.



SO_4^{2-} -СЭ были изготовлены с различным содержанием ГЭ *n*-ТФАБК от 0,3 до 25% масс. (содержание бромида 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмоний в мембранах 5% масс., пластификатор – 1-бромнафталин). Так, в течение первых двух недель эксплуатации значение $lgK_{\text{сел}}(SO_4^{2-}/Cl^-)$ составляло $(-1,9 \pm 0,2)$, после трех недель эксплуатации $lgK_{\text{сел}}(SO_4^{2-}/Cl^-) = -0,6 \pm 0,1$ (величина $lgK_{\text{сел}}$ после трех недель эксплуатации продолжала увеличиваться). Был поставлен параллельный эксперимент, когда в состав мембран SO_4^{2-} -СЭ вводили гидрат ГЭ *n*-ТФАБК (20% масс.) и также контролировали изменение во времени $lgK_{\text{сел}}(SO_4^{2-}/Cl^-)$, который оставался постоянным около двух недель $(-2,2 \pm 0,2)$. Все ИСЭ проявляли электродную функцию с наклоном 24–27 мВ/декада. При использовании в качестве растворителя мембранной композиции циклогексанона (ЦГ) вместо тетрагидрофурана (ТГФ) кристаллизация ГЭ *n*-ТФАБК замедляется. В этом случае SO_4^{2-} -СЭ, в мембранах которых содержится ГЭ *n*-ТФАБК и его гидрат, сохраняют постоянными характеристики в течение трех недель. Было обнаружено, что при введении в состав мембран гидрата ГЭ *n*-ТФАБК (растворитель ТГФ и ЦГ) в ИК-спектре отсутствует полоса около 1690 см⁻¹ (присутствует только полоса 1720 см⁻¹).

Окончательный вывод о том, какая форма ГЭ *n*-ТФАБК «работает» в мембране: карбонильная (за счет карбонильного углерода трифторацетильной группы) или гидратная (за счет образования водородной связи между кислородом SO_4^{2-} -ионов и водородом гем-диольных группировок) требует дополнительных исследований.

1. Nazarov V.A., Andronchik K.A., Egorov V.V., Matulis Vadim E., Ivashkevich O.A. // *Electroanalysis*. 2011. Vol. 23. №23. P. 1058.

Гидрофосфат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром

Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б., Рассадина Д.С.
Белорусский государственный университет, Минск
Yu_Matveychuk@mail.ru

Гидрофосфаты широко применяются в пищевой промышленности (добавка Е339), в медицине в качестве слабительного средства и др. Для определения гидрофосфатов (фосфатов в целом) применяют титриметрические, гравиметрические, спектрофотометрические методы, атомно-абсорбционную и плазменную эмиссионную спектроскопию и др. Однако, указанные методы отличаются сложностью в аппаратном оформлении, длительностью и многостадийностью, требуют широкого набора реагентов.

Разработки в области ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к HPO_4^{2-} , немногочисленны. Описаны HPO_4^{2-} -СЭ на основе каликс[4]арена [1], хирального макроциклического ионофора [2], каликс[6]арена [3] и др.

В данной работе представлены результаты разработки пленочных HPO_4^{2-} -СЭ на основе четвертичных аммониевых солей (ЧАС).

Для установления оптимального состава мембран электродов были апробированы следующие ЧАС в бромидной или хлоридной формах (5 масс.%): R-(оксиэтил)_nтриметиламмоний ((оксиэтил)_nТМ), где n=2, 3, 4 и R-5(1,2,3-трилаурилоксибензил); 4(3,4-дицетоксибензил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ); R-трибутиламмоний (ТБ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-триметиламмоний (ТМ), где R-3,4,5-трис(додецилокси)бензил-радикал; тринонилоктадециламмоний иодид (ТНОДА). Пластификаторы мембран – дибутилфталат (ДФБ), 1-бромнафталин (1-БН), o-нитрофенилдециловый эфир (o-НФДЭ), бис(2-этилгексил)себацинат (БЭГС) – 62% масс. в отсутствие в мембране сольватирующей добавки или 42% масс. в ее присутствии.

Гептиловый эфир n-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ, 20% масс.) использовался в качестве сольватирующей добавки. При работе с HPO_4^{2-} -СЭ во всех растворах поддерживался рН на уровне 9,6–10,2 (молярная доля ионов HPO_4^{2-} 100%).

Коэффициенты селективности определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов. Для всех HPO_4^{2-} -СЭ наклон электродных функций находился в пределах 25,7–33,6 мВ/декада.

Установлено, что в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ–(оксиэтил)_nТМ:

– происходит уменьшение нижнего предела обнаружения (НПО) на 1,1 порядка и логарифмов коэффициентов селективности (для мешающих SO_4^{2-} от 0,7 до 0,05, для Cl^- от 3,0 до 0,7, для NO_3^- от 8,1 до 3,6), т.е. аналитические характеристики улучшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС;

– введение сольватирующей добавки приводит к заметному улучшению селективности ИСЭ к потенциалопределяющим ионам HPO_4^{2-} в присутствии SO_4^{2-} до -0,9, Cl^- до -1,4, NO_3^- до 0,9 (для ИСЭ на основе (оксиэтил)₃ТМ, ДБФ).

Также установлено, что в ряду пластификаторов 1-БН–ДФБ–БЭГС–o-НФДЭ происходит уменьшение НПО на 1,35 порядка и суммарно $\lg K_{\text{сел}}$ на 0,9–1,7 порядка (на примере ИСЭ на основе ТМ и ГЭ).

При переходе от ТМ к (оксиэтил)₃ТМ суммарный эффект для $\lg K_{\text{сел}}$ достигает 1,5 порядка для мешающего NO_3^- , 0,7 порядка для Cl^- , 0,2 порядка для

SO_4^{2-} – мембраны без ГЭ. При введении ГЭ в мембраны ИСЭ суммарный эффект несколько нивелирован и достигает 0,3–0,6 порядка (таблица).

Таблица. Коэффициенты потенциометрической селективности для разработанных HPO_4^{2-} -СЭ

Состав мембран	$K_{\text{сеп}}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$	$K_{\text{сеп}}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{Cl})$	$K_{\text{сеп}}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-)$
ТМ, ГЭ, 1-БН	-0,3	-0,95	1,9
(оксиэтил) ₃ ТМ, ГЭ, 1-БН	-0,4	-1,15	0,9
ТМ, ГЭ, БЭГС	-0,5	-1,4	1,45
ТМ, гидрат ГЭ, ДБФ	-0,5	-1,6	1,3
ТМ, ГЭ, <i>o</i> -НФДЭ	-0,8	-2,0	0,8
(оксиэтил) ₃ ТМ, ГЭ, <i>o</i> -НФДЭ	-1,1	-2,6	0,1
ТНОДА, ДБФ	0,6	3	7,7
ТБ, ДБФ	0,6	2,8	7,5
ГЭ, ДБФ	0,3	2,0	5,9
ТМ, ДБФ	0,2	1,2	4,6
ДЦФБТМ, ДБФ	0,0	0,8	4,0
(оксиэтил) ₃ ТМ, ДБФ	0,05	0,5	3,3
ТНОДА, ГЭ, ДБФ	-0,2	-0,8	2,7
ТБ, ГЭ, ДБФ	-0,2	-0,9	2,6
ГЭ, ГЭ, ДБФ	-0,4	-1,3	1,9
ТМ, ГЭ, ДБФ	-0,6	-1,7	1,2
ДЦФБТМ, ГЭ, ДБФ	-0,9	-1,9	0,8
(оксиэтил) ₃ ТМ, ГЭ, ДБФ	-0,9	-2,3	0,4

Электроды, в мембранах которых содержится ГЭ, теряют первоначальные эксплуатационные характеристики через 9–10 суток, что связано с постепенным растворением ГЭ в щелочном растворе.

ИСЭ тестировали на модельных растворах. В качестве референтного использовали фотометрическое определение фосфатов в виде фосфорованадомолибдатного комплекса. Получено в контрольном растворе (0,00029 моль/л HPO_4^{2-}): (0,00027±0,00005) моль/л HPO_4^{2-} , $S_r=15,6\%$ (с помощью электрода на основе ТМ, ГЭ, 1-БН, метод градуировочного графика) и 0,00028±0,00004, $S_r=9,2\%$ (фотометрически).

1. Modi N.R., Patel B., Patel M.B., Menon S.K. // Talanta. 2011. Vol. 86. P. 121.
2. Kumar P., Kim D.M., Hyun M.H., Yoon-Bo Shim. // Talanta. 2010. Vol. 82. P. 1107.
3. Gupta V.K., Ludwig R., Agarwal S. // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 538. P. 213.

Совместное вольтамперометрическое определение микроколичеств элементов в объектах окружающей среды

Зыкова Е.Л.

Гомельский государственный медицинский университет, г. Гомель

alx.zykoff@gmail.com

Вольтамперометрический метод анализа получил очень широкое распространение благодаря высокой точности и простоте используемого оборудования. Возможность определения нескольких компонентов из одной пробы, быстрота анализа, небольшое количество исследуемого материала делают данный метод актуальным и в настоящее время. В процессе полярографирования практически не меняется состав раствора, и поэтому вольтамперометрические определения могут быть проведены без дополнительного отбора проб и многократно повторены в том же растворе.

Анализ природных объектов вызывает сложность из-за большого количества органических и неорганических компонентов, способных оказывать влияние на проведение анализа. Важным этапом полярографического анализа является выбор индифферентного электролита, так как в природе существует большое количество веществ, обладающих одинаковым потенциалом полуволны, который зависит от природы вещества и электролита, концентрации, процессов комплексообразования и гидротации.

Нами рассмотрена возможность определения микроколичеств элементов с использованием различных фоновых электролитов, а также дана оценка возможности использования данных методик для анализа высокоминерализованных растворов.

Количественное определение микроэлементов проводили полярографическим методом на полярографе ПУ-1 в трапецеидальном режиме развертки с применением ртутного капельного электрода; период капания $\tau=3,2$ с, скорость $V=4$ мВ/с, амплитуда 8 мВ. Анодом служила донная ртуть.

Исследование полярографического определения меди проводилось на нитратном и хлоридном фонах. При использовании в качестве фонового электролита 1М HNO_3 обнаружены пики меди при потенциале $-0,34$ В. На аммиачно-нитратном фоне с рН 2,5 была получена полярограмма меди с потенциалом пика $-0,38$ В, при увеличении рН до 7 чувствительность определения снижается. Определяемые концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Анализ содержания меди на хлоридном и хлоридно-аммиачном фонах показал, что на фоне 0,1М раствора соляной кислоты медь восстанавливается с отчетливым пиком на полярограмме при потенциале $-0,3$ В. Определяемые концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Введение в модельные растворы железа в соотношении 1:100 и цинка 1:1000 не искажает полярограмм меди и не влияет на чувствительность определения. При определении меди в виде аммиачных комплексов на хлоридно-аммиачном фоне с увеличением рН раствора чувствительность определения снижается до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Наиболее чувствительным для определения меди оказался оксалатный фон (0,1 М HCl + 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Но определению мешают ионы двух- и трехвалентного железа, которые восстанавливаются с ионами меди в виде одного пика с потенциалом $-0,34$ В. Линейная зависимость между силой тока и концентрацией наблюдается в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Возможность совместного определения меди и цинка изучалась на хлоридно-аммиачном фоне при рН = 5,2. Потенциал цинка относительно донной

ртути $-1,2\text{В}$. Предел обнаружения – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определению цинка не мешает присутствие ионов меди в концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Полученные результаты показывают, что катионы меди и цинка не мешают определению друг друга и могут совместно определяться в одной пробе на хлоридном и хлоридно-аммиачном фонах.

На хлоридно-аммиачном фоне также возможно проводить одновременное полярографическое определение цинка, кобальта и марганца. Для исследования возможности совместного определения этих элементов в качестве индифферентных электролитов использовали смесь $0,1 - 1,0 \text{ М NH}_4\text{OH}$ и $0,1 - 1,0 \text{ М HCl}$ при $\text{pH} = 3,5 - 9$. При данных условиях марганец дает отчетливо выраженный пик при потенциале $-1,69 \text{ В}$. С повышением концентрации фона чувствительность определения снижается.

Для совместного определения кобальта, цинка и марганца использован хлоридно-аммиачный фон, представляющий собой смесь $0,1 - 0,5 \text{ М HCl}$ и $0,1 - 0,5 \text{ М NH}_4\text{OH}$ при $\text{pH} 3 - 9$. Установлено, что на фоне $0,2 - 0,5 \text{ М HCl}$ в присутствии $0,5 \text{ М NH}_4\text{OH}$ пики цинка и кобальта сливаются. Использование децимолярного раствора соляной кислоты позволяет выделить на хлоридно-аммиачном фоне четко выраженные пики цинка, кобальта и марганца с хорошей разрешающей способностью при совместном и раздельном присутствии с потенциалами $-1,2$, $-1,38$ и $-1,69 \text{ В}$ соответственно.

Хлоридно-аммиачный фон был использован нами для определения содержания микроэлементов в высокоминерализованных растворах.

В зависимости от минерализации исследуемого образца пластовых вод для анализа отбирали $0,2-0,5 \text{ мл}$. Для повышения точности определения валового содержания исследуемых элементов анализируемую пробу воды подвергали различным видам кислотной и термической обработки, обеспечивающей полное разрушение содержащихся в ней комплексных соединений

Сухой остаток растворяли в $0,1 \text{ М}$ соляной кислоте. Высокоминерализованные растворы характеризовались повышенным содержанием магния и цинка, чтобы предотвратить соосаждение микроэлементов при высоких значениях pH , для предотвращения образования осадков добавляли 4%-ную аскорбиновую кислоту. Раствор нейтрализовали $0,1-0,5 \text{ М}$ аммиаком до $\text{pH}=5,2$ и полярографировали в интервале потенциалов от 0 до $-1,8 \text{ В}$. Полярограммы меди и цинка имели потенциал пика $-0,4$ и $-1,2 \text{ В}$, соответственно. При увеличении pH до $7,5 - 8$ снимали полярограммы кобальта и марганца при потенциале $-1,38$ и $-1,59 \text{ В}$.

Учитывая высокую минерализацию и большое количество неорганических компонентов в рассолах определение проводили методом добавок.

Исследования показали, что содержание микроэлементов в природных высокоминерализованных рассолах варьирует в широких пределах и составляет для меди $7 - 22$, цинка $- 13 - 30$, марганца $20 - 74$, железа $- 50 - 130 \text{ мг/л}$. Полученные результаты хорошо согласуются с данными атомно-абсорбционного анализа.

Ионоселективный электрод как химический сенсор для определения алкилдиметилбензиламмоний-хлорида в реальном объекте

Луганская О.В.

Запорожский национальный университет, г. Запорожье, Украина

290574olga@mail.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к основным компонентам, которые загрязняют гидросферу. Имеющиеся унифицированные методы определения ПАВ из-за малой чувствительности и большой трудоемкости практически не приемлемы к таким объектам, как природные и сточные воды [1].

Из-за их широкого использования и свойств, позволяющих осуществить транспорт между несмешивающимися фазами (масло/вода и вода/биологические мембраны), им дают широкую и очень важную роль в различных биотехнологических процессах. Эти ПАВ могут быть найдены в любом объекте окружающей среды. Хотя они не классифицируются как высокотоксичные вещества, некоторые из их метаболитов более токсичны, чем исходные соединения.

Таким образом, существует потребность в быстром и точном аналитическом контроле, чтобы определить их присутствие.

В последнее время особенно интенсивно развиваются исследования по применению ионоселективных электродов для определения различных органических соединений. [2].

Решение относится к аналитической химии, электрохимии и может быть использовано для производства сенсорных элементов ионоселективных электродов – химических сенсоров – для количественного определения концентрации ионов в водных растворах с применением материалов, имеющих низкую стоимость компонентов [3]. Состав мембраны ионоселективного электрода, содержащего поливинилхлорид, дибутилфталат, электродноактивное вещество на основе анионообменника тетрафенилбората, а именно ионный ассоциат катиона алкилдиметилбензиламмоний-хлорида с анионом натрий-тетрафенилбората в стехиометрическом соотношении 1:1, при таком соотношении компонентов, в мас. % :

ДБФ – 67-71;

ЕАВ – 6 - 8;

ПВХ – остальное.

Способ относится к аналитической и фармацевтической химии и может быть использован для количественного определения биологически активного вещества – алкилдиметилбензиламмоний хлорида (бензалконий хлорида) [4], которое является поверхностно-активным веществом, проявляет бактерицидную активность в отношении стафилококков, стрептококков, грамотрицательных бактерий (кишечной и синегнойной палочек, протей, клебсиеллы и др.), анаэробных бактерий, грибов и плесени. Способ включает приготовление навески препарата, количественный перенос ее в мерную колбу, доведение объема дистиллированной водой до метки, прямое потенциометрическое измерения ЭДС водного раствора алкилдиметилбензиламмоний-хлорида с помощью рН метра-милливольтметра и гальванического элемента с индикаторным ионоселективным электродом, обратимым относительно катионов алкилдиметилбензиламмоний-хлорида, и хлорсеребряного электрода сравнения; определение отрицательного десятичного логарифма концентрации катионов алкилдиметилбензиламмоний-

хлорида (pC) по графіку залежності $E - pC$; розрахунок по цьому показателю молярної концентрації катіонів алкілдиметилбензиламмоній-хлориду в водному розчині.

Іоноселективні електроди застосовують не тільки в хімічній промисловості, але і в медицині. Маючи ряд переваг, електроди не позбавлені недоліків, але мають ряд наступних неоспоримих переваг: не впливають на досліджувану розчин, портативні; придатні як для прямих потенціометричних визначень, так і як індикатори в титриметрії; недорогі.

1. І.А. Шевчук, Т.Н. Симонова // Іоноселективні електроди в аналізі природних і промислових об'єктів: навчальний посібник / Донецьк: Норд-комп'ютер, 2007. 206 с.

2. О.В. Луганська // Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективних електродів, оборотних до біологічно активних речовин / Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2011. 226 с.

3. О.В. Луганська, Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, Т.Г. Ніколаєва // Структура мембрани іоноселективного електрода / Пат. № у 2016 11707 від 21.11.2016, Україна.

4. О.В. Луганська, Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, Т.Г. Ніколаєва // Спосіб кількісного визначення алкілдиметилбензиламмоній хлориду у водному розчині / Пат № у 2016 11705 від 21.11.2016, Україна.

Влияние состава мембран на электрохимические свойства молибдат-селективных электродов

Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б., Станишевский Д.В.

Белорусский государственный университет, Минск

Yu_Matveychuk@mail.ru

Молибден и его соединения применяются в промышленности, поэтому увеличивается их содержание в сточных водах и природных объектах. Известны многочисленные методы фотометрического или экстракционно-фотометрического определения молибдена с применением реагентов, принадлежащих к различным классам органических соединений. Зачастую они непригодны для определения Mo(VI) в присутствии окрашенных ионов и W(VI), что предполагает введение дополнительных операций [1]. Из большого числа физико-химических методов анализа ионометрия относится к наиболее простым и доступным методам анализа. Известно [2], что состояние соединений молибдена в растворе является сложным, т.к. возможно образование различных изо- и полисоединений, что создает трудности для ионометрического определения ионов MoO_4^{2-} . Разработки в области MoO_4^{2-} -селективных электродов (СЭ) немногочисленны: на основе диаза-краун-эфира (18-краун-6) [3], на основе $\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в пленочном и твердоконтактном исполнении [4].

Цель работы – разработка пленочных MoO_4^{2-} -СЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) различного строения и изучение их аналитических характеристик.

Используемые в работе ЧАС в хлоридной или бромидной формах (5 % масс.): R-(оксиэтил)_nтриметиламмоний ((оксиэтил)_nТМ), где n=2, 3, 4 и R-5(1,2,3-трилаурилоксибензил); 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ); триниолоктадециламмоний иодид (ТНОДА); R-трибутиламмоний (ТБ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-триметиламмоний (ТМ), R-трилауриламмоний (ТЛ), R-триоктиламмоний (ТО), где R-3,4,5-трис(додецилокси)бензил-радикал. Пластификатор мембран – ДБФ, 62% масс. в отсутствие в мембране сольватирующей добавки или 42% масс. в ее присутствии.

Сольватирующая добавка – гептиловый эфир n-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ, 20% масс.). При работе с MoO_4^{2-} -СЭ pH поддерживали на уровне 9,7–10,2 (молярная доля ионов MoO_4^{2-} составляет 100%).

В таблицах 1 и 2 представлены значения логарифмов коэффициентов селективности и нижних пределов обнаружения (НПО) для всех ИСЭ.

Из данных представленных в таблицах 1 и 2 видно, что по мере улучшения стерической доступности обменного центра (независимо от того, введена сольватирующая добавка или нет), происходит увеличение селективности к потенциалопределяющим ионам и уменьшение значений НПО.

Введение в состав мембран сольватирующей добавки приводит к заметному (особенно для мешающих хлорид-, нитрат- и бромид-ионов) уменьшению $K_{\text{сел}}$, т.е. улучшению селективности. Однако несколько неожиданными выглядят полученные значения $\lg K_{\text{сел}}$ для мешающих оксалат-ионов, видимо, связанные с сильной сольватацией ГЭ самих мешающих $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов.

Таблица 1. Значения НПО и наклонов электродных функций для MoO_4^{2-} -СЭ

ЧАС	НПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	НПО, моль/л	Наклон, мВ/декада
	Без сольватирующей добавки		С сольватирующей добавкой	
ТНОДА	$5,0 \cdot 10^{-5}$	27	$1,8 \cdot 10^{-5}$	25
ТО	$1,0 \cdot 10^{-5}$	20	$1,0 \cdot 10^{-5}$	25
ТБ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	25–27	$7,7 \cdot 10^{-6}$	25–27
ГЭ	$1,1 \cdot 10^{-5}$		$3,2 \cdot 10^{-6}$	
ТМ	$8,9 \cdot 10^{-6}$		$2,6 \cdot 10^{-6}$	
ДЦФБТМ	$8,4 \cdot 10^{-6}$	25	$1,4 \cdot 10^{-6}$	26,5
(оксиэтил) _n ТМ	$6,3 \cdot 10^{-6}$	24	$1,0 \cdot 10^{-6}$	24

Таблица 2. Значения логарифмов коэффициентов селективности для MoO_4^{2-} -СЭ*

ЧАС	Мешающий ион					
	WO_4^{2-}	SO_4^{2-}	СГ	Br^-	NO_3^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
ТЛ	0,5/-0,1	0,7/-0,3	4,1/-0,4	–	–	0,55/-0,1
ТНОДА	0,5/-0,1	0,7/-0,3	4,1/-0,4	6,2/0,1	7,4/2,6	0,55/-0,1
ТО	0,5/-0,15	0,7/-0,3	4,0/-0,4	–	–	0,5/-0,1
ТБ	0,4/-0,2	0,6/-0,3	3,9/-0,45	5,9/0,1	7,0/2,5	0,5/-0,2
ГЭ	0,2/-0,4	0,3/-0,4	3,2/-0,6	5,0/-0,15	5,5/1,9	0,2/-0,2
ТМ	0,0/-0,5	0,0/-0,4	2,0/-0,8	3,8/-0,35	3,9/1,4	0,1/-0,3
ДЦФБТМ	-0,2/-0,7	0,0/-0,5	1,5/-1,0	3,0/-0,5	3,0/1,1	-0,1/-0,3
(оксиэтил) ₂ ТМ	-0,3/-0,8	-0,1/-0,6	0,8/-1,2	2,4/-0,6	2,2/0,8	-0,2/-0,4
(оксиэтил) ₃ ТМ	-0,3/-0,8	-0,1/-0,6	0,6/-1,2	2,1/-0,6	1,9/0,7	-0,2/-0,5
(оксиэтил) ₄ ТМ	-0,35/-0,8	-0,2/-0,7	0,5/-1,2	1,9/-0,6	1,7/0,7	-0,25/-0,5

* $K_{\text{сел}}$ определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов. Первое значение $\lg K_{\text{сел}}$ приведено для ИСЭ, в мембранах которых не содержится ГЭ, второе – для мембран с ГЭ.

НПО для MoO_4^{2-} -СЭ уменьшаются в ряду ТНОДА>ТБ>ГЭ>ТМ>ДЦФБТМ>(оксиэтил)_nТМ, что связано с особенностями ионной ассоциации молибдат-ионов с мешающими ионами.

ИСЭ, в мембранах которых содержится ГЭ, имеют недостаток – небольшой срок эксплуатации (около 10 дней), что связано с постепенным растворением ГЭ в щелочном растворе, а также, видимо, с медленным протеканием гидролитических и поликонденсационных процессов в растворе с образованием различных полиионов. По истечении 10 суток от начала эксплуатации наклон электродных функций становится равным 14–16 мВ/декада.

При отсутствии ГЭ в составе мембран срок эксплуатации ИСЭ составляет 1,5 месяца.

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 448.

2. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1977. С. 168.

3. Sethi B., Kumar S., Singh R., Gupta V.K., Singh L.P. // Int. J. Env. Sci. 2011, Vol.6. P. 1361.

4. Polyakov E.V., Manakova L.I., Maksimova L.G., Denisova T.A., Gyrdasova O.I. // J. Anal. Chem. 2002, Vol.57. №5. P. 452.

Численное моделирование динамики отклика высокоселективных электродов в растворах посторонних ионов: влияние параметров моделирования и граничных условий на результаты расчетов

Новаковский А.Д., Егоров В.В.

Белорусский государственный университет, г. Минск
Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
navakouski@outlook.com

В последнее время благодаря развитию компьютерной алгебры и совершенствованию вычислительной техники появились широкие возможности использования разработанного математического аппарата для виртуального исследования материальных систем. В частности, стало осуществимо численное моделирование отклика ионоселективных электродов (ИСЭ) в режиме реального времени.

Одной из наиболее часто используемых моделей для описания отклика ИСЭ является динамическая диффузионная модель, предложенная Морфом [1]. Данная модель основана на совместном решении уравнений диффузии Фика методом конечных разностей. Суть метода заключается в разбивке фазы мембраны и диффузионного слоя водного раствора на некоторое количество слоев конечной толщины, достаточно малой, чтобы градиент концентраций между точками расчета можно было считать линейным. Таким образом данный метод позволяет перейти от дифференциальной формы уравнений к разностной, и концентрация компонента в любом элементарном слое каждой из фаз, за исключением граничных слоев в произвольный момент времени $t + \Delta t$ может быть рассчитана из концентраций этого компонента в данном слое и соседних слоях в предыдущий момент времени по уравнению:

$$C_{A,n}(t + \Delta t) = C_{A,n}(t) + \left\{ C_{A,n-1}(t) - 2C_{A,n}(t) + C_{A,n+1}(t) \right\} \cdot \frac{D\Delta t}{\delta_{aq}^2} \quad (1)$$

При этом концентрация основного иона в поверхностном слое мембраны рассчитывается по уравнению ионообменного процесса между основным и посторонним ионом на межфазной границе, а для расчета концентрации в нулевом слое водного раствора применяется метод отражения границы, в котором мнимая часть нулевого слоя располагается в фазе мембраны [2].

Нами изучено влияние произвольно задаваемых численных значений параметров моделирования (инкремента времени, толщин элементарных слоев в обеих фазах) а также граничных условий (концентрации определяемого иона в объеме раствора и ее изменения со временем, концентрации определяемого иона в диффузионном слое раствора в начальный момент времени, толщины диффузионного слоя водного раствора), зависящих от конкретных условий эксперимента, на результаты моделирования.

Было показано, что инкремент времени не оказывает видимого влияния на результат моделирования в широких пределах, однако при превышении некоторого значения инкремента система дает сбой. Это связано с проявлением неустойчивости разностной схемы расчета для выбранного соотношения шагов по времени и пространству. Было установлено, что для надежного проведения расчетов необходимо выполнение следующего условия:

$$\Delta t_{\max} \leq 0.4\delta^2/D \quad (1)$$

где Δt_{\max} – максимально возможное значение инкремента времени; D – коэффициент диффузии выбранной фазы; δ – толщина элементарного слоя выбранной фазы. Данное условие фактически является критерием Куранта-Фридрихса-Леви для дифференциальных уравнений в частных производных.

Выбор инкремента времени оказывает существенное внимание на время выполнения расчетов, поэтому целесообразно использовать значения Δt близкие к максимальному. Так как коэффициент диффузии в фазе мембраны на 2-3 порядка меньше, чем в водной фазе, то при одинаковой толщине элементарного слоя в обеих фазах максимальное значение инкремента времени лимитируется именно водной фазой. Результаты моделирования показали, что линейный профиль концентраций в водном диффузионном слое устанавливается достаточно быстро (в пределах 1 секунды) поэтому увеличение толщины элементарных слоев в диффузионном слое раствора не оказывает значительного влияния на результат моделирования. С другой стороны, в связи с низкими значениями коэффициентов диффузии в фазе мембраны профиль концентраций компонентов в мембране всегда нелинеен. Поэтому необходимо использовать достаточно тонкие элементарные слои в фазе мембраны для уменьшения ошибки, вызванной интерполяцией данных между точками расчета. Было установлено, что интерполяция данных между точками расчета концентраций в фазе мембраны не оказывает существенного влияния на результаты моделирования при $\delta_m \leq 10$ мкм в случае $D_m = 5 \times 10^{-12}$ м²/с и при $\delta_m \leq 2$ мкм в случае $D_m = 5 \times 10^{-14}$ м²/с. Было показано, что использование сравнительно больших толщин элементарных слоев в водном диффузионном слое, малых – в фазе мембраны и максимально возможных значений Δt позволяет сочетать высокую скорость расчетов с приемлемым качеством моделирования.

Установлено, что при непродолжительных (до 1 часа) экспериментах, учет изменения концентрации основного иона в объеме раствора практически не влияет на получаемые результаты ввиду сравнительно небольшой скорости массопереноса через межфазную границу. Однако, при выполнении продолжительных исследований, например, теста Морфа для твердоконтактных ИСЭ, значения потенциала, рассчитанные с учетом и без учета изменения концентрации в объеме раствора, существенно различаются.

Варьирование толщины диффузионного слоя водного раствора оказывает существенное влияние на результаты моделирования. Поэтому выбор этого параметра следует осуществлять с учетом реальных условий эксперимента, прежде всего, интенсивности перемешивания исследуемого раствора.

1. W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // J. of Electroanal. Chem. 2007. V. 602. № 1. P. 43.

2. J. Crank. The mathematics of diffusion. London: Oxford University Press, 1975. P. 414.

Применение динамической диффузионной модели для изучения влияния процессов диффузии на отклик ионоселективных электродов в различных сценариях работы электрода: возможности и ограничения

Новаковский А.Д.^{1,2}, Здрачек Е.А.³, Егоров В.В.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск

³Университет Женевы, г. Женева

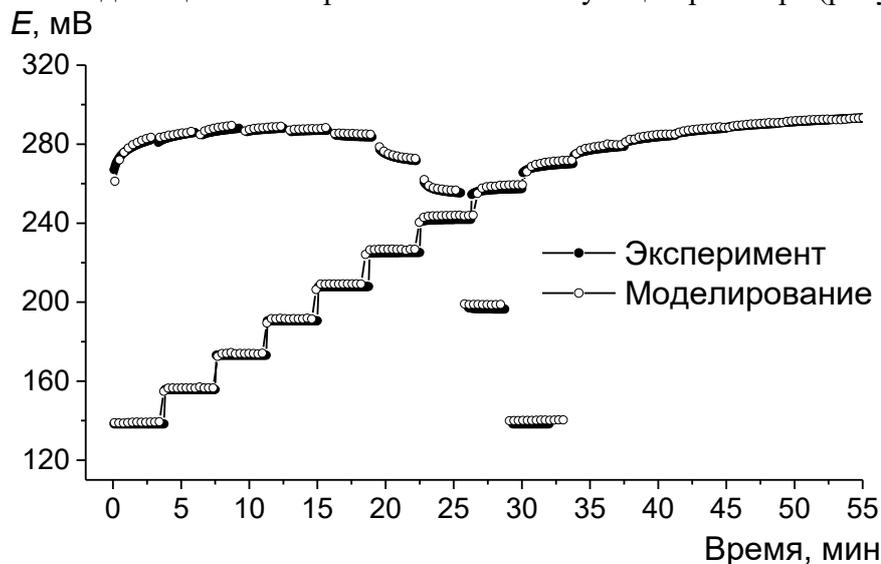
navakouski@outlook.com

В последнее время явно обозначился интерес к изучению процессов функционирования ионоселективных электродов (ИСЭ) методом математического моделирования. В большинстве случаев данный метод позволяет описывать отклик ИСЭ в растворах различного состава намного быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем. Предложено большое количество моделей различной сложности. Наиболее совершенной в теоретическом отношении является модель Нернста-Планка-Пуассона, учитывающая пространственное разделение зарядов и миграцию ионов под действием градиента электрохимического потенциала [1]. Однако возможности практического использования такой модели существенно ограничены в связи с неявной схемой решения системы дифференциальных уравнений и с необходимостью использования ряда труднодоступных параметров, в частности, констант скоростей гетерогенного переноса компонентов через межфазную границу. Поскольку же значения этих параметров неизвестны и методы их определения не разработаны, осуществление практических расчетов проводится при произвольно выбранных значениях параметров, что сводит на нет преимущества данной модели по сравнению с более простыми, например, динамической диффузионной моделью, предложенной Морфом [2]. В рамках данной модели расчет концентраций в элементарных слоях каждой из фаз осуществляли путем совместного решения уравнений диффузии Фика методом конечных разностей. Для расчета концентрации основного иона в поверхностном слое мембраны использовали уравнение локального ионообменного равновесия между основным и посторонним ионом на межфазной границе, а концентрацию основного иона в нулевом слое водного раствора рассчитывали исходя из его концентрации в этом слое в предыдущий момент времени с учетом разности потоков через границу мембраны в нулевой слой раствора и из нулевого в первый.

Для изучения применимости динамической диффузионной модели были получены зависимости потенциала пикрат-СЭ от времени в растворах пикрата и нитрата натрия различного состава. Пикрат-СЭ был выбран в качестве объекта исследования ввиду высокой селективности данного электрода в отношении постороннего иона (нитрата) и гарантированного отсутствия примесей основного иона в солях постороннего.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования проводили в реальных сценариях работы, соответствующих процедуре определения коэффициентов селективности рекомендуемыми ИЮПАК методами, а именно методом равных потенциалов и методом фиксированной концентрации постороннего иона. Показано, что в методе фиксированной концентрации постороннего иона полученная экспериментально динамика изменения потенциала пикрат-СЭ в смешанных растворах с переменной концентрацией

пикрата и постоянной нитрата (0,1 М) хорошо согласуется с теоретически предсказанными зависимостями как при калибровке от низких концентраций к высоким, так и наоборот. При этом результаты математического моделирования полностью отражают особенности изменения потенциала не только в целом, при переходе от одного раствора к другому, но и динамику изменения потенциала в пределах каждого цикла измерения в соответствующем растворе (рисунок).



В методе равных потенциалов, предполагающем построение градуировки по чистым растворам нитрата натрия, хорошее соответствие теории и эксперимента наблюдалось только в области умеренных концентраций (от 5×10^{-3} до 0.2 М). При более высоких концентрациях соответствие ухудшалось, что может быть связано, прежде всего, с несоответствием реальных коэффициентов активности пикрат-ионов при высокой ионной силе расчетным значениям. Кроме того, оказалось, что при построении градуировки методом двукратного разбавления (начиная с 1М концентрации), после 7-го разбавления, появляются осцилляции расчетных значений потенциала, а после 9-го разбавления система расчетов дает сбой. Таким образом, рассмотренная модель в ряде случаев дает хорошее согласие теории с экспериментом, однако пригодна не для всех сценариев работы электрода. Рассмотрение причин неадекватности модели в описанном выше случае является предметом отдельного исследования.

1. T. Sokalski, P. Lingenfelter, A. Lewenstam // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 2443.

2. W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // J. of Electroanal. Chem. 2007. V. 602. № 1. P. 43.

Модифицированная динамическая диффузионная модель и ее применение для теоретического описания отклика ионоселективных электродов на основе жидких ионообменников

Новаковский А.Д.^{1,2}, Здрачек Е.А.³, Егоров В.В.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск

³Университет Женевы, г. Женева

navakouski@outlook.com

Динамическая диффузионная модель межфазового потенциала, предложенная Морфом [1], в связи с относительной простотой расчетов и достаточной эффективностью, представляет существенный практический интерес для виртуального исследования влияния различных факторов на особенности отклика ионоселективных электродов (ИСЭ). Однако при исследовании работоспособности этой модели в различных сценариях работы электрода нами было обнаружено, что в некоторых случаях система расчетов дает сбой. Было установлено, что причиной этого сбоя является теоретическая необоснованность уравнения, описывающего изменение концентрации ионов в поверхностном (нулевом) слое раствора:

$$c_{i,0}(t + \Delta t) = c_{i,0}(t) + \left\{ \overline{c_{i,1}(t)} - \overline{c_{i,0}(t)} \right\} \frac{\overline{D}\Delta t}{\delta_m \delta_{aq}} - \left\{ c_{i,0}(t) - c_{i,1}(t) \right\} \frac{D\Delta t}{\delta_{aq}^2} \quad (1)$$

В соответствии с приведенным уравнением изменение концентрации ионов в нулевом слое раствора определяется суммой двух диффузионных потоков: из нулевого элементарного слоя водной фазы в первый и из первого слоя мембранной фазы в нулевой (при этом неявно предполагается перенос ионов через межфазную границу). Если описание диффузионного потока внутри водной фазы вполне корректно, то перенос через межфазную границу под действием только градиента концентраций в мембранной фазе, без учета наличия реальных условий для такого переноса, является необоснованным. В частности, нами было показано, что в некоторых реальных сценариях работы электрода, приводящих к образованию отрицательного градиента концентрации потенциалопределяющего иона в поверхностных слоях мембраны и малых значениях градиента концентрации этого иона в водной фазе (см. рисунок) расчет по уравнению (1) может привести к отрицательным значениям концентрации в поверхностном слое раствора.

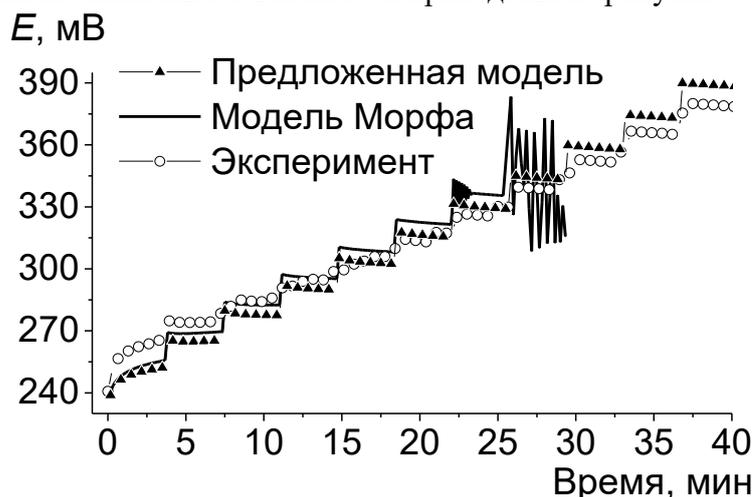
Ключевым отличием предлагаемой нами модели от модели Морфа является то, что изменение концентрации ионов по законам диффузии происходит только в пределах каждой из фаз, тогда как перенос ионов через межфазную границу осуществляется в результате ионного обмена. При этом концентрации ионов в тонких поверхностных слоях мембраны и раствора в любой момент времени рассчитываются в предположении установления локального равновесия, с учетом соблюдения условия материального баланса в системе, исходя из концентраций в этих слоях, установившихся в предыдущий момент времени в результате диффузии внутри каждой из фаз:

$$\Delta c_A(t) = \frac{1}{2(1-K_A^B)} \left(\left[\left\{ c_A(t) + K_A^B c_B(t) - \overline{q c_B(t)} - q K_A^B \overline{c_A(t)} \right\}^2 + 4qK_A^B (\overline{c_A(t)} + \overline{c_B(t)})(c_A(t) + c_B(t)) \right]^{1/2} - \left[c_A(t) + K_A^B c_B(t) + \overline{q c_B(t)} + q K_A^B \overline{c_A(t)} \right] \right) \quad (2)$$

где $\Delta c_A(t)$ – изменение концентрации основного иона в первом слое водного раствора в результате ионного обмена; $c_A(t)$, $c_B(t)$ – концентрации основного и постороннего иона, соответственно, в первом слое раствора; K_A^B – константа ионного обмена основного иона на посторонний; q – соотношение объемов первых элементарных слоев мембраны и раствора; макрон обозначает принадлежность концентрации к фазе мембраны.

Далее производится перерасчет концентраций ионов во всех элементарных слоях (включая поверхностные) в каждой из фаз, в соответствии с законами диффузии, после чего весь цикл расчетов повторяется.

Данная модель сохраняет работоспособность во всех сценариях работы ИСЭ, включая процедуры отмывки, кондиционирования электрода, выдерживания электрода вне раствора и измерения потенциала в растворах основного, постороннего ионов и в их смесях, при выполнении градуировки от низких концентраций к высоким и наоборот. Проверка прогностической способности модели проводилась путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных по динамике изменения потенциала тетрабутиламмоний-селективного и пикрат-селективного электродов в растворах, содержащих гидрофильные посторонние ионы (натрия и бромиды соответственно). Расчетные результаты во всех случаях хорошо согласуются с экспериментальными. Типичные зависимости приведены на рисунке.



1. W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // J. of Electroanal. Chem. 2007. V. 602. № 1. P. 43.

Модифицированная динамическая диффузионная модель и ее применение для теоретического описания отклика ионоселективных электродов на основе нейтральных переносчиков

Новаковский А.Д., Егоров В.В.

*Белорусский государственный университет, г. Минск
Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
navakouski@outlook.com*

Изучена возможность использования предложенной нами модифицированной динамической диффузионной модели для расчета отклика валиномицинового калий-селективного электрода в присутствии иона натрия. Основными постулатами используемой модели является то, что процессы диффузии лимитируют характер изменения профилей отдельных компонентов только в пределах каждой из фаз. Перенос же компонентов через межфазовую границу осуществляется быстро и их концентрации в поверхностных слоях раствора и мембраны в любой момент времени могут быть рассчитаны из концентраций в предыдущий момент времени и констант межфазового равновесия.

Для осуществления практических расчетов были приняты следующие основные допущения:

1. Подвижности всех компонентов в соответствующих фазах одинаковы.
2. Ионообменник и нейтральный переносчик полностью локализованы в фазе мембраны и не могут переходить в исследуемый раствор.
3. Концентрацией свободных катионов калия и натрия в мембране, по сравнению с концентрацией комплексных ионов, можно пренебречь.
4. Соли ионообменника с комплексными катионами полностью диссоциированы.

Была использована система уравнений (1) для перерасчета концентраций определяемого иона A , постороннего иона B , противоиона X , и нейтрального переносчика S в элементарных слоях, прилегающих к межфазной границе. Первые два уравнения описывают коэкстракцию AX и BX в фазу мембраны, стимулируемую образованием комплексов с нейтральным переносчиком. Третье, четвертое и пятое уравнения представляют собой условия материального баланса для основного, постороннего ионов и нейтрального переносчика. Шестое и седьмое уравнения являются условиями электронейтральности для фазы мембраны и раствора соответственно.

Расчет осуществлялся при следующих параметрах системы: константы коэкстракции – 6.3×10^{-2} и 6.3×10^{-6} для определяемого и постороннего иона соответственно; толщина мембраны – 300 мкм, толщина водного диффузионного слоя – 50 мкм; коэффициенты диффузии в мембране и растворе – 2×10^{-12} м²/с и 10^{-9} м²/с соответственно; толщина элементарных слоев в мембране – 5 мкм; поверхностных слоев – 1 мкм в мембране и 10 мкм в воде; скорость протока электролита – 40 мкл в час, площадь поверхности мембраны – 1 см², объем раствора – 20 мл.

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{\text{ex}}^{\text{A}} \cdot c_{\text{A},0}(t) \cdot c_{\text{X},0}(t) \cdot \overline{c_{\text{S},0}(t)} = \overline{c_{\text{AS},0}(t)} \cdot \overline{c_{\text{X},0}(t)} \\ K_{\text{ex}}^{\text{B}} \cdot c_{\text{B},0}(t) \cdot c_{\text{X},0}(t) \cdot \overline{c_{\text{S},0}(t)} = \overline{c_{\text{BS},0}(t)} \cdot \overline{c_{\text{X},0}(t)} \\ c_{\text{A},0}(t) = c_{\text{A},0}(t - \Delta t) + q \cdot \{ \overline{c_{\text{AS},0}(t - \Delta t)} - \overline{c_{\text{AS},0}(t)} \} \\ c_{\text{B},0}(t) = c_{\text{B},0}(t - \Delta t) + q \cdot \{ \overline{c_{\text{BS},0}(t - \Delta t)} - \overline{c_{\text{BS},0}(t)} \} \\ \overline{c_{\text{AS},0}(t)} + \overline{c_{\text{BS},0}(t)} + \overline{c_{\text{S},0}(t)} = \overline{c_{\text{S}}^{\text{tot}}} \\ \overline{c_{\text{AS},0}(t)} + \overline{c_{\text{BS},0}(t)} = \overline{c_{\text{R}}^{\text{tot}}} + \overline{c_{\text{X},0}(t)} \\ c_{\text{A},0}(t) + c_{\text{B},0}(t) = c_{\text{X},0}(t) \end{array} \right. \quad (1)$$

где S – свободный нейтральный переносчик; AS , BS – комплексы определяемого и постороннего иона с нейтральным переносчиком в фазе мембраны; $\overline{c_{\text{R}}^{\text{tot}}}$, $\overline{c_{\text{S}}^{\text{tot}}}$ – общие концентрации ионообменника и нейтрального переносчика в фазе мембраны; K_{ex}^{A} и K_{ex}^{B} – константы коэкстракции соответствующих ионов в фазу мембраны; Δt – инкремент времени (промежуток времени, через который ведутся расчеты); q – соотношение объемов первых элементарных слоев мембраны и раствора; макрон обозначает принадлежность концентрации к фазе мембраны; индексом «0» обозначены поверхностные слои контактирующих фаз.

Расчет может осуществляться либо аналитически решением системы первых двух уравнений (остальные можно подставить в первые два), либо итерационно, методом касательных, что гораздо быстрее (в системе Wolfram Mathematica). Стоит отметить, что получение общего решения системы уравнений в явном виде проблематично.

Было установлено, что данная модель применима для любых реальных сценариев работы электрода. В частности, теоретически предсказанная функция К-СЭ, рассчитанная с помощью модифицированной динамической диффузионной модели с использованием экспериментально полученных параметров, таких как константа коэкстракции KX в фазу мембраны, коэффициент селективности K_{K}^{Na} и с учетом протока электролита электрода сравнения через электролитический ключ полностью совпала с экспериментально наблюдаемой, включая значения нижнего и верхнего предела обнаружения электрода. Модель позволяет исследовать зависимость отклика ИСЭ от таких подающихся регулированию факторов как жесткость мембраны, состав внутреннего раствора сравнения, время измерения, скорость перемешивания раствора, что представляет интерес для оптимизации дизайна ИСЭ и условий его применения.

1. W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // J. of Electroanal. Chem. 2007. V. 602. № 1. P. 43.

2. J. J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek, A. Lewenstam // Anal. Chem. 2015. V. 87. № 17. P. 8665.

Виртуальное исследование влияния состава мембраны и алгоритма выполнения измерений на нижний предел обнаружения высокоселективных электродов

Новаковский А.Д., Егоров В.В.

*Белорусский государственный университет, г. Минск
Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
navakouski@outlook.com*

Нижний предел обнаружения (НПО), наряду с коэффициентом селективности, является одной из важнейших характеристик ионоселективных электродов (ИСЭ), поэтому проблема его снижения является одной из важнейших задач ионометрии. Теория НПО ИСЭ с жидкими и пластифицированными полимерными мембранами на основе ионообменников и их композиций с нейтральными переносчиками достаточно хорошо разработана. Установлены основные механизмы, ответственные за возникновение НПО, и предложены достаточно эффективные пути его снижения. В частности, показано, что для высокоселективных ИСЭ с ионообменными мембранами, не содержащими ионофоров, доминирующий вклад в величину НПО вносит вытеснение основного иона из мембраны в поверхностный слой раствора гидрофильными посторонними ионами, не учитываемое теорией Никольского.

В качестве возможных путей снижения НПО предложены: уменьшение концентрации ионообменника в мембране; снижение коэффициентов диффузии в мембранной фазе; увеличение интенсивности перемешивания раствора; создание условий для направленной диффузии основного иона от внешней границы мембраны к внутренней, достигаемых при введении в мембрану части ионообменника в виде соли с посторонним ионом либо в результате специального кондиционирования электрода.

Однако не для всех указанных приемов получены экспериментальные доказательства их эффективности, что связано с определенными трудностями постановки соответствующих экспериментов. В то же время разработанные математические модели межфазового потенциала в совокупности с возможностями современной вычислительной техники позволяют проводить исследование в виртуальной среде влияния различных факторов на отклик ИСЭ гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем. Эффективность такого подхода была доказана результатами сравнительного теоретического и экспериментального исследования динамики отклика высокоселективных ИСЭ в ряде реальных сценариев работы электрода.

Целью настоящей работы явилось теоретическое исследование влияния перечисленных выше факторов на НПО перхлорат-селективного электрода, определяемого в соответствии с рекомендациями ИЮПАК. Исследования проводились в рамках предложенной нами динамической диффузионной модели, предполагающей, что диффузионные потоки ионов в пределах каждой из фаз обусловлены законами Фика, тогда как перенос ионов через межфазовую границу происходит только по механизму ионного обмена. В качестве постороннего иона рассматривался хлорид-ион, вытекающий в раствор из электрода сравнения. Концентрация хлорид-иона в электролитическом ключе принималась равной 3 М, скорость потока 100 мкл/час, площадь мембраны 1 см², объем раствора 50 мл. Расчеты осуществлялись методом конечных разностей [1]. Изучалось влияние

перечисленных выше факторов, а также времени выполнения измерений на величину НПО.

Показано, что значение НПО сильнее всего зависит от концентрации ионообменника в мембране, однако этот фактор может варьироваться в сравнительно узких пределах. С практической точки зрения более интересным представляется снижение коэффициентов диффузии в фазе мембраны, которые могут изменяться в пределах 2 – 3 порядков, приводя к уменьшению НПО в 3 – 5 раз соответственно. Увеличение скорости перемешивания раствора ведет к незначительному снижению НПО, меньше чем в 2 раза при увеличении числа оборотов мешалки с 40 (очень медленное) до 500 (очень быстрое) в минуту. Значение НПО закономерно снижается при уменьшении времени измерения, что логично, с учетом накопления постороннего иона в исследуемом растворе, однако наблюдаемая зависимость гораздо слабее прямо пропорциональной, что связано с ослаблением интенсивности ионообменного процесса по мере расширения диффузионного слоя в мембранной фазе.

Пожалуй, наиболее интересные результаты были получены при моделировании влияния на НПО присутствия постороннего иона в фазе мембраны. Оказалось, что частичный перевод ионообменника в форму соли с посторонним ионом по-разному влияет на вид градуировочной кривой, в зависимости от вида профилей концентраций основного и постороннего ионов в мембране в начальный (до контакта с исследуемым раствором) момент времени.

В случае плоских профилей концентраций основного и постороннего ионов наблюдается возникновение сильных гипернернстовских наклонов в области концентраций перхлората выше НПО. Однако в случае линейных градиентных профилей, когда концентрация основного иона увеличивается от внешней границы мембраны к внутренней, а концентрация постороннего иона снижается, гипернернстовский наклон проявляется в меньшей степени и происходит расширение диапазона функционирования ИСЭ в область низких концентраций. Следует отметить, что полученный результат не согласуется с имеющимися рекомендациями, согласно которым с целью снижения НПО профиль концентраций ионов в мембране должен обеспечивать поток основного иона от внешней межфазовой границы к внутренней.

Применение описанного подхода в практических исследованиях довольно проблематично, поскольку вид и величина наблюдаемого эффекта зависят как от концентрации постороннего иона в растворе, так и от времени выполнения измерений. Тем не менее, тщательная оптимизация состава мембраны, прежде всего, ее внешней границы и примыкающих к ней слоев позволяет снизить значение НПО примерно на полпорядка. Такая оптимизация может быть достигнута не только традиционным вымачиванием, но и путем импульсной гальваностатической поляризации, чему в последнее время посвящено немало работ.

1. W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // J. of Electroanal. Chem. 2007. V. 602. № 1. P. 43.

Новые сульфат-селективные электроды на основе стерически незатрудненных ЧАС

Матвейчук Ю.В., Окаев Е.Б., Рахманько Е.М.
Белорусский государственный университет, Минск
Yu_Matveychuk@mail.ru

В предыдущих работах [1] показано, что аналитические характеристики SO_4^{2-} -селективных электродов (ИСЭ) зависят как от природы пластификатора, так и от стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Кроме того, введение сольватирующей добавки (гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты, ГЭ) приводит к значительному улучшению аналитических характеристик ИСЭ, главным образом, селективности и нижнего предела обнаружения.

Цель данной работы – апробация новых стерически незатрудненных ЧАС для изготовления пленочных SO_4^{2-} -СЭ и изучение их аналитических характеристик.

Используемые в работе ЧАС в хлоридной или бромидной формах (5% масс.): R-(оксиэтил)_nтриметиламмоний ((оксиэтил)_nТМ), где n=2, 3, 4 и R-5(1,2,3-трилаурилоксибензил); 4(3,4-дихетоксифенил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ); триниолоктадециламмоний иодид (ТНОДА); R-трибутиламмоний (ТБ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-триметиламмоний (ТМ), где R-3,4,5-трис(додецилокси)бензил-радикал. Пластификаторы мембран – дибутилфталат (ДБФ), дидецилфталат (ДДФ), 1-бромнафталин (1-БН), *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ), бис(2-этилгексил)себагинат (БЭГС). Сольватирующая добавка – гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты.

При работе с SO_4^{2-} -СЭ pH во всех растворах поддерживали на уровне $3,5 \pm 0,1$ с помощью H_3PO_4 с целью уменьшения мешающего влияния карбонатов и увеличения воспроизводимости результатов. Хлориды R-(оксиэтил)_nтриметиламмония для изготовления мембран ИСЭ апробируются впервые.

В таблице 1 представлены выборочные данные логарифмов коэффициентов селективности и нижних пределов обнаружения (НПО) для SO_4^{2-} -СЭ.

Наклон электродной функции для всех ИСЭ близок к теоретическому и составляет 26,0–29,5 мВ/декада. НПО и $\lg K_{\text{сел}}$ для SO_4^{2-} -СЭ уменьшаются в ряду ТНОДА>ТБ>ТЭ>ТМ>ДЦФБТМ>(оксиэтил)_nТМ, что связано с особенностями ионной ассоциации сульфат-ионов и однозарядных хлорид-, бромид- и нитрат-ионов. Суммарный эффект для $\lg K_{\text{сел}}$ от замены триметильной ЧАС на (оксиэтил)₄ТМ составляет 1–1,7 порядка для ИСЭ, не содержащих ГЭ, и 0,3–0,5 порядка для ИСЭ, содержащих ГЭ в составе мембран. Эффект от замены ТМ на (оксиэтил)₄ТМ для значений НПО составляет 0,5 порядка в обоих случаях.

НПО и $\lg K_{\text{сел}}$ для SO_4^{2-} -СЭ уменьшаются в ряду пластификаторов *o*-НФДЭ>ДБФ>ДДФ≈БЭГС>1-БН (таблица 2).

При переходе от (оксиэтил)₂ТМ к (оксиэтил)₄ТМ суммарный эффект для $\lg K_{\text{сел}}$ незначительный и составляет 0,1–0,2 порядка независимо от того, введена ли сольватирующая добавка или нет.

Концентрация сольватирующей добавки также влияет на селективность SO_4^{2-} -СЭ. С повышением концентрации ГЭ в мембране закономерно улучшается селективность SO_4^{2-} -СЭ к SO_4^{2-} -ионам по сравнению с однозарядными анионами, а величина эффекта зависит от их основности, которая определяет способность образовывать комплексы с ГЭ.

Таблица 1. Значения логарифмов коэффициентов потенциметрической селективности и НПО для SO_4^{2-} – СЭ*

ЧАС	НПО, моль/л		$\lg K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl})$	
	без ГЭ	с ГЭ	без ГЭ	с ГЭ
ТНОДА	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,1$
ТБ	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \pm 0,3$	$-0,9 \pm 0,2$
ТЭ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \pm 0,2$	$-1,0 \pm 0,2$
ТМ	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \pm 0,2$	$-1,3 \pm 0,3$
ДЦФБТМ	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,3$
(оксиэтил) ₂ ТМ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,3$
(оксиэтил) ₃ ТМ	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$0,3 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,4$
(оксиэтил) ₄ ТМ	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$0,3 \pm 0,1$	$-1,8 \pm 0,4$
ЧАС	$\lg K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Br})$		$\lg K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$	
	без ГЭ	с ГЭ	без ГЭ	с ГЭ
ТНОДА	$5,1 \pm 0,5$	$-0,3 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,3$
ТБ	$4,8 \pm 0,5$	$-0,4 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,3$
ТЭ	$4,0 \pm 0,4$	$-0,5 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,3$
ТМ	$2,7 \pm 0,4$	$-0,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$
ДЦФБТМ	$1,8 \pm 0,3$	$-0,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$
(оксиэтил) ₂ ТМ	$1,4 \pm 0,3$	$-1,1 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,05$
(оксиэтил) ₃ ТМ	$1,3 \pm 0,3$	$-1,2 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,05$
(оксиэтил) ₄ ТМ	$1,3 \pm 0,3$	$-1,3 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$0,0$

* $K_{\text{сел}}$ определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов. Содержание ГЭ в мембранах составляет 20% масс. Пластификатор – ДБФ.

Таблица 2. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики SO_4^{2-} – СЭ (ЧАС – ТМ)

Пластификатор	$K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl})$		$K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}/\text{Br})$		$K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-)$		нпо, моль/л	
	без ГЭ	с ГЭ	без ГЭ	с ГЭ	без ГЭ	с ГЭ	без ГЭ	с ГЭ
ДБФ	$1,2 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
ДДФ	$1,4 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$	$-1,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
БЭГС	$1,5 \pm 0,2$	$-1,4 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$-1,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
о-НФДЭ	$1,0 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	$-0,20 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
1-Бн	$1,5 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$	$-1,2 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,02$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что при введении в состав мембран ГЭ время жизни ИСЭ невысокое, видимо, обусловленное процессами гидратации сольватирующей добавки с образованием гем-диольной группировки и «выходом» гидратированной формы ГЭ на поверхность мембраны в виде белых кристаллов. Было замечено, что замена растворителя мембранной композиции тетрагидрофурана на циклогексанон приводит к увеличению времени жизни ИСЭ.

Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В. // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 1. С. 9.

Получение органо-модифицированных углеродсодержащих электродов методом инверсионной вольтамперометрии

Слепченко Г.Б.¹, Остапенко М.С.²

¹Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

²Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда
mashylichka.ost@mail.ru

Актуальность работы состоит в том, что разработка новых органо-модифицированных твёрдых углеродсодержащих электродов, модифицированных тозилатными солями арилдиазония с фенильными группами, позволят определять широкий ряд элементов с более высокой чувствительностью и селективностью.

На сегодняшний день посвящено множество исследований вольтамперометрическому определению различных неорганических элементов на ртутьсодержащих электродах. Недостатком таких электродов является токсичность ртути и трудность ее утилизации. Поэтому перед аналитиками стоит задача поиска новых электродов и модификаторов из нетоксичных материалов [1]

Известны работы по электрохимической и химической модификации углеродсодержащих электродов тозилатными солями арилдиазония, однако, не рассмотрен вопрос их применения для широкого спектра определяемых компонентов [2].

В работе в качестве рабочих электродов использовались графитовый и стеклоуглеродный электроды, которые выдерживались в растворах тозилатных солей арилдиазония с различными заместителями. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды.

Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации тозилатными солями арилдиазония с различными заместителями использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (0.5 М) в фоне 0.1 М КСl.

В ходе работы были получены данные, по которым можно сделать вывод о том, что выбор подложки рабочего электрода имеет большое значение, т.к. в зависимости от материала подложки аналитический сигнал $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ увеличивается в 2-2.5 раза при изменении подложки от графита до стеклоуглерода.

Помимо этого, можно сделать вывод о том, что стеклоуглеродная подложка электрода - наиболее подходящий материал для химической модификации тозилатной соли арилдиазония с различными радикалами (время выдерживания электрода в растворе модификатора 21 секунда) для катодных и анодных токов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Список использованной литературы:

1. В. И. Дерябина, Г. Б. Слепченко, Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь. Исследование вольтамперометрического поведения иода и селена на новых органо-модифицированных электродах. разработка методики их определения. Журнал аналитической химии, 2013, том 68, № 10, с. 991-994
2. Richard L. McCreery. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. Chem. Rev. 2008, том 108, с.2646–2687.

Определение рабочей области рН новых угольно-пастовых электродов, модифицированных дитиооксимирированным полисилоксаном, для определения ионов серебра (I) и палладия (II)

Свинцова Е.А.¹, Холмогорова А.С.¹, Неудачина Л.К.¹, Пузырев И.С.²

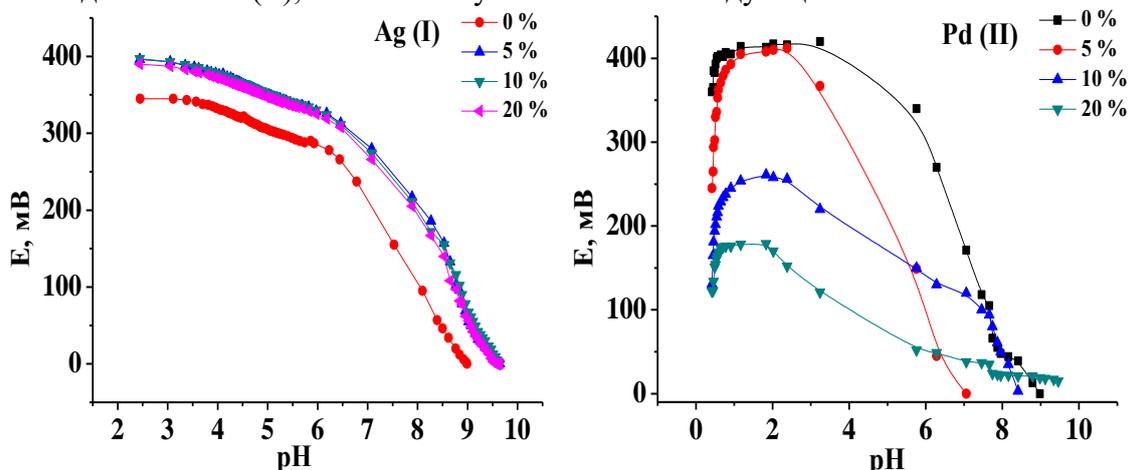
¹ Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,

² Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург,
evgeniya-1061993@mail.ru

Потенциометрические методы анализа занимают одно из ведущих мест в современной аналитической химии. Активное развитие данных методов требует улучшения качества ранее созданного оборудования. Угольно-пастовые электроды (УПЭ) обладают рядом достоинств, таких как механическая прочность, химическая стойкость, возможность полного обновления рабочей поверхности, доступное сырье для их изготовления. Благодаря указанным качествам УПЭ являются актуальными объектами для исследования.

Для улучшения электродных функций в угольную пасту вводят модифицирующий компонент, обладающий селективными свойствами к определяемым ионам. В настоящей работе при изготовлении УПЭ в качестве модификатора выбран дитиооксимирированный полисилоксан (ДТОАПС). Ранее [1] данный сорбент был успешно применен для сорбции ионов серебра (I) и палладия (II) из многокомпонентных растворов на фоне неблагородных металлов. Процентное содержание модифицирующего компонента в изготовленных электродах составило 0, 5, 10 и 15%.

Перед началом работы с УПЭ необходимо установить рабочую область рН, в которой потенциал электродной системы остается постоянным. При исследовании влияния активности ионов водорода значение ЭДС электродов в аммиачно-ацетатном буферном растворе, содержащем ионы серебра (I) и палладия (II), получены следующие зависимости:



По представленным зависимостям видно, что ЭДС электродов в растворе серебра (I) изменяется постоянно во всем интервале рН. В случае раствора палладия (II) на графиках зависимости наблюдается небольшой прямолинейный участок, в котором значения ЭДС электрода остаются постоянными при изменении кислотности раствора.

Таким образом угольно-пастовые электроды, модифицированные ДТОАПС, представляют интерес для определения ионов палладия (II).

1. Холмогорова А.С. Сорбционно-спектроскопическое определение палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксимирированного полисилоксана: дисс... канд. хим. наук / УрФУ. — Екатеринбург, 2016. — 173 с.

Сульфит-селективные электроды на основе высших ЧАС со стерически незатрудненным обменным центром

Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б., Семашко А.С.

Белорусский государственный университет, Минск

Yu_Matveychuk@mail.ru

Сульфиты широко применяются в кожевенной, химической, фармацевтической, легкой промышленности, в пищевой промышленности в качестве дезинфектанта, консерванта (Е221) и др. Для определения сульфитов применяют титриметрические, флуориметрические, гравиметрические, спектрофотометрические методики и др. Широкое распространение получили различные тест-наборы (тест-системы, тест-полоски) для определения сульфитов, которые предполагают проведение их ферментативного определения с помощью спектрофотометрии или использования обратного иодометрического титрования.

Ионометрическое определение сульфитов не относится к распространенным методам их анализа, хотя и является простым в аппаратурном плане и экспрессным. Известны немногочисленные SO_3^{2-} -СЭ на основе дитиокарбаматных комплексов ртути (II) [1, 2], на основе гуанидиния [3] и др.

Цель исследования – разработка пленочных SO_3^{2-} -селективных электродов (ИСЭ) на основе четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Для установления оптимального состава мембран электродов были апробированы следующие ЧАС в бромидной или хлоридной формах (5% от массы мембраны): R-(оксиэтил)_nтриметиламмоний ((оксиэтил)_nТМ), где n=2, 3, 4 и R-5(1,2,3-трилаурилоксибензил); 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ); R-трибутиламмоний (ТБ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-триметиламмоний (ТМ), где R-3,4,5-трис(додецилокси)бензил-радикал; триниолоктадециламмоний иодид (ТНОДА).

Пластификатор мембран – дибутилфталат (ДБФ, 62% масс. в отсутствие в мембране сольватирующей добавки или 42% масс. в ее присутствии). Гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ, 20% масс.) использовался в качестве сольватирующей добавки, в качестве стабилизатора использовали аскорбиновую кислоту. При работе с SO_3^{2-} -СЭ pH поддерживали на уровне 7,46–7,58 (рассчитанная мольная доля SO_3^{2-} от 86 до 67% в зависимости от исходной концентрации раствора сульфита натрия).

В ряду ТНОДА>ТБ>ТЭ>ТМ>ДЦФБТМ>(оксиэтил)_nТМ происходит уменьшение нижнего предела обнаружения (НПО) на 0,6 порядка и логарифмов коэффициентов селективности (в присутствии мешающих SO_4^{2-} от 1,05 до 0,3, Cl^- от 4,1 до 1,7, NO_3^- от 8,5 до 3,9), т.е. аналитические характеристики улучшаются по мере увеличения стерической доступности обменного центра ЧАС (таблица).

Введение ГЭ приводит к заметному улучшению селективности ИСЭ к потенциалопределяющим ионам (таблица) в присутствии мешающих SO_4^{2-} -ионов от -0,6 до -0,9, Cl^- -ионов от -0,2 до -0,5, NO_3^- -ионов от 4,7 до 2,8. При переходе от ТМ к (оксиэтил)₂ТМ суммарный эффект для $\text{lg}K_{\text{сел}}$ составляет 0,2–0,8 порядка независимо от того, введена ли сольватирующая добавка или нет (наибольший эффект проявляется для мешающих нитрат-ионов). Для всех ИСЭ наклон электродной функции составляет 26,4–32,6 мВ/декада, за исключением ИСЭ на основе ТЭ – 40,7 мВ/декада, ТНОДА, ГЭ – 34,4 мВ/декада.

Разработанные ИСЭ применяли для определения сульфитов в сухофруктах (курага, светло-желтый изюм) методом градуировочного графика, в качестве референтной методики использовали обратное иодометрическое титрование.

На рисунке представлены электродные функции SO_3^{2-} -СЭ.

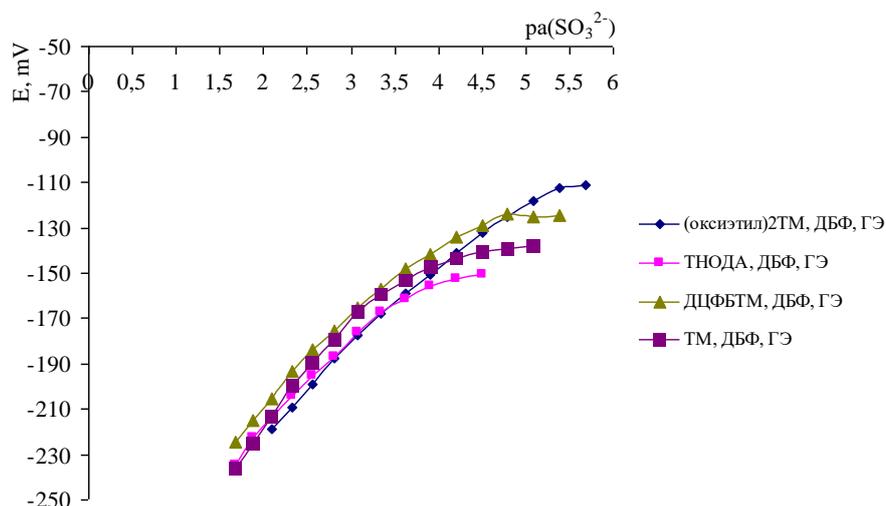


Таблица. Значения $\lg K_{\text{сел}}(\text{SO}_3^{2-}, j)$ для $\text{SO}_3^{2-}-\text{СЭ}^*$

Состав мембран	НПО, моль/л	Наклон, мВ/декада	$\lg K_{\text{сел}}(\text{SO}_3^{2-}, j)$		
			SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ТНОДА	$1 \cdot 10^{-4}$	26,4	1,05	4,1	8,5
ТБ	$1 \cdot 10^{-4}$	29,3	1,1	3,9	8,2
ГЭ	$7,1 \cdot 10^{-5}$	40,7	0,85	3	5,9
ТМ	$6,3 \cdot 10^{-5}$	31,1	0,55	2,3	4,6
ДЦФБТМ	$5,0 \cdot 10^{-5}$	32,6	0,5	1,9	4,2
(оксиэтил) ₂ ТМ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	27,9	0,3	1,7	3,9
ТНОДА, ГЭ	$7,1 \cdot 10^{-5}$	34,4	-0,6	-0,2	4,7
ТМ, с ГЭ	$6,3 \cdot 10^{-5}$	30,4	-0,7	-0,3	3,6
ДЦФБТМ, с ГЭ	$1,7 \cdot 10^{-5}$	30,3	-0,8	-0,4	3,1
(оксиэтил) ₂ ТМ, ГЭ	$5 \cdot 10^{-6}$	29,0	-0,9	-0,5	2,8

* $K_{\text{сел}}$ определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов.

Найдено: в кураге 1280 ± 120 мг/кг ($\text{Sr}=8,7\%$, ионометрически) и 1200 ± 50 мг/кг ($\text{Sr}=3,6\%$, иодометрически); в изюме 1600 ± 120 мг/кг ($\text{Sr}=6,8\%$, ионометрически) и 1880 ± 70 мг/кг ($\text{Sr}=2,9\%$, иодометрически). Согласно [4] максимально допустимый уровень содержания сернистых соединений в сухофруктах (в зависимости от вида) составляет 500–2000 мг/кг.

1. Badr I.H.A., Meyerhoff M.E., Hassan S.S.M. // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 310. P. 211.
2. Pranitis D.M., Meyerhoff M.E. // Anal. Chim. Acta. 1989. Vol. 217. P. 123.
3. Hutchlins R.S., Molina P., Alajarin M., Vidal A., Bachas L.G. // Anal. Chem. 1994. Vol. 64. P.3188.
4. Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. М.: ДеЛи принт. 2003. 436 с.

Селективное вольтамперометрическое определение дофамина и аскорбиновой кислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полимерной пленкой из поли-(3,4-этилендиокситиофена)

*Демина В.Д., Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
viktori6994@mail.ru*

Электропроводящие полимеры - новый класс полимеров, появившихся сравнительно недавно. Среди электропроводящих полимеров особое место занимает – поли-(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ). В электрохимии ПЭДОТ широко используются в качестве модификатора поверхности рабочего электрода. Пленки из ПЭДОТ обладают высокой стабильностью и каталитической активностью, их можно электрохимически наносить непосредственно на поверхности электродов из водных или органических растворах мономера.

В настоящее время предметом интенсивных исследований является разработка методов определения дофамина (ДА) в биологических жидкостях. Поскольку ДА является электроактивным соединением, то для его количественного определения используют электрохимический метод. Но электрохимическое окисление ДА на немодифицированных электродах затруднено из-за мешающего влияния аскорбиновой кислоты (АК), электроокисление которой происходит в одной области потенциалов с ДА. Поэтому разработка способов определения ДА в присутствии АК является актуальной задачей.

Были изучены электрокаталитические свойства полимерной пленки ПЭДОТ, электрополимеризованной на поверхности СУ, с целью разработки высокочувствительного и селективного способа вольтамперометрического определения ДА и АК при совместном присутствии.

Полимерную пленку ПЭДОТ получали электрополимеризацией в потенциодинамическом режиме из ацетонитрильного раствора. Преимуществом такой полимерной пленки по сравнению с пленками из полипиррола и полианилина является сохранение электрохимической активности и высокой стабильности вольтамперных характеристик в нейтральных растворах, например в фосфатном буферном растворе с рН 6.86.

Установлено, что иммобилизованная на поверхности СУ пленка из ПЭДОТ проявляет каталитическую активность при электроокислении ДА и АК в растворах с рН 6.86. Каталитический эффект выражается в многократном увеличении каталитического тока окисления субстратов по отношению к току модификатора. Предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры электроокисления ДА и АК на СУ, модифицированной пленкой ПЭДОТ. Каталитический эффект при окислении АК и ДА проявляется при разных потенциалах (причем разность потенциалов составляет 200 мВ), что позволило разработать способ селективного вольтамперометрического определения ДА и АК при их совместном присутствии.

Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний ДА и АК составляет 5×10^{-6} М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5 %.

Вольтамперометрическое определение холестерина на электроде, модифицированном частицами кобальта

*Абзалова И.А., Челнокова И.А., Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
ilvina1603@mail.ru*

В ходе диагностики заболеваний сердечно-сосудистой системы, атеросклероза и заболеваний печени необходимо контролировать содержание холестерина. Для количественного обнаружения холестерина используют биосенсоры, недостатком которых является отсутствие стабильности отклика из-за возможного изменения активности фермента во времени, что влияет на метрологические характеристики биосенсора. Поэтому актуальной задачей является создание неферментативных сенсоров со стабильным и чувствительным откликом на холестерин.

В настоящей работе была рассмотрена возможность неферментного электрохимического количественного определения холестерина на стеклоуглеродном электроде (СУ), модифицированного частицами кобальта.

Холестерин не окисляется на немодифицированном СУ в исследуемой области потенциалов. Установлено, что частицы кобальта, электроосажденные на поверхность СУ, проявляют каталитическую активность по отношению к холестерину. На вольтамперограмме окисления холестерина на рассматриваемом модифицированном электроде на анодной ветви наблюдается один пик при потенциале E 1.50 В, высота которого зависит от концентрации аналита. Использование модифицированного электрода ведет к уменьшению перенапряжения окисления холестерина и увеличению тока его окисления по отношению к току окисления модификатора. Каталитический эффект, рассчитанный как отношение каталитического тока окисления холестерина к току окисления модификатора, равен 40. Зависимость тока пика от скорости изменения потенциала указывает на кинетический характер окисления холестерина. Таким образом, при окислении холестерина на СУ, модифицированном частицами кобальта, наблюдается катализ по току и потенциалу.

На основании полученных результатов разработан вольтамперометрический способ определения холестерина по электрокаталитическому отклику СУ, модифицированного частицами кобальта. Линейная зависимость величины электрокаталитического отклика этого модифицированного электрода от концентрации холестерина наблюдается в интервале от 5×10^{-6} до 5×10^{-3} М. Правильность методики оценена методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Амперометрический иммуносенсор для определения зеараленона

*Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Хайбуллина А.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
rvarlamo@mail.ru*

Микотоксины составляют одну из наиболее опасных групп токсичных соединений, обладающие мутагенными (в том числе канцерогенными) свойствами. Содержание микотоксинов в пищевых продуктах и кормах варьируется в широких пределах и может достигать сотен мкг/кг. Микотоксины обладают токсическим эффектом даже в чрезвычайно малых дозах.

Среди микотоксинов своими канцерогенными, эстрогенными и тератогенными свойствами, а также широкой распространенностью выделяется зеараленон. Микотоксин зеараленон (синтезируется грибами из рода *Fusarium* (*F. graminearum*, *F. tricinctum*)) в основном заражает зерновые культуры и может накапливаться в зерновых до сбора урожая. Потребление продуктов питания и кормов, загрязненных зеараленоном, приводит к острым и хроническим отравлениям, раковым заболеваниям.

Поскольку микотоксины могут находиться во многих продуктах питания, обоснован интерес исследователей к разработке новых более усовершенствованных способов их определения, позволяющих упростить процедуру анализа и сократить время анализа, снизить матричный эффект анализируемых объектов. К числу таких методов относятся иммунохимические, которые характеризуются простотой, экспрессностью, относительно невысокой стоимостью, а также возможностью исследовать как единичные пробы, так и десятки (до 90) одновременно.

Следует отметить, что примеры разработок иммуноферментных сенсоров (ИФС) для определения микотоксинов пока не так многочисленны. Причем используется ограниченный круг ферментов. Поэтому необходимо изучение действия микотоксинов на каталитическую активность различных ферментных препаратов. Эти данные могут быть весьма полезны для разработки иммуноферментных сенсоров.

Представляло интерес оценить возможность использования пероксидазы хрена в качестве метки для создания иммуносенсора для определения микотоксинов. Изучение действия зеараленона на пероксидазу хрена показало, что этот микотоксин не вызывает ингибирующего эффекта на используемый ферментный препарат, в то же время это является положительным фактором для разработки иммуноферментного сенсора для определения зеараленона.

Разработанный ИФС представляет собой графитовый печатный электрод, на поверхности которого проводили соиммобилизацию пероксидазы хрена и иммунореагента (Ат против зеараленона).

Фенол может окисляться в реакциях пероксидазного окисления, катализируемых пероксидазой хрена. Из литературных данных известно, что субстрат пероксидазы хрена - фенол подвергается электрохимическому окислению, а под действием пероксидазы хрена и в присутствии пероксида водорода фенол подвергается биокаталитическому гидролизу (гидроксилазная активность). В подобранных условия функционирования разработанного иммуносенсора: фосфатный буферный раствор, рН = 7.5, концентрация субстрата - фенола 1×10^{-3} М и концентрация пероксида водорода 1×10^{-5} М наблюдается пик при потенциале + 0.75 В, отвечающий образованию в качестве продукта

ферментативной реакции хинона (оксидазная активность). Ток при этом потенциале был выбран в качестве аналитического сигнала.

Установлено, что при соиммобилизации Ат с пероксидазой хрена в присутствии зеараленона наблюдается уменьшение аналитического сигнала в области концентраций 1×10^{-6} – 1×10^{-10} М, что, возможно, связано с образованием комплекса Ат – Аг, который оказывает стерические препятствия при подходе субстрата к активному центру фермента. Это приводит к тому, что в ферментативном процессе участвует меньшее количество молекул субстрата по отношению к контрольному опыту, и величина аналитического сигнала снижается. Нельзя исключить и то, что иммунный комплекс может оказывать аллостерическую регуляцию каталитической активности фермента.

Наибольшего эффекта, и, следовательно, возможности проводить регистрацию аналитического сигнала с меньшей погрешностью, удалось достичь при использовании Ат в разведении 1:50, диапазон определяемых концентраций составил 1×10^{-6} – 1×10^{-10} М, степень ингибирования (92.2 ± 0.5) до (75.0 ± 0.5) %. Разведение антител 1:1, 1:10, 1:20, 1:100 обеспечивало более узкий интервал определяемых концентраций и соответственно более низкие степени ингибирования. Вследствие лучших аналитических характеристик, которые демонстрировал ИФС, основанный на разведении Ат 1:50, именно данная концентрация Ат была выбрана для проведения последующих иммуноопределений.

Модификация поверхности первичных преобразователей как основы иммуносенсоров является в настоящее время весьма перспективным направлением развития электроаналитической химии. В связи с этим были предприняты попытки изменить поверхность печатных графитовых электродов путем использования различных графитовых наноматериалов и наночастиц металлов.

Применение одного из используемых модификаторов поверхности электродов нанокompозита фуллерен / наночастицы золота позволило расширить диапазон определяемых концентраций по сравнению с немодифицированными аналогами до 1×10^{-11} М, снизить нижнюю границу определяемых содержаний до уровня 3×10^{-11} М, улучшить коэффициент корреляции.

Оценен процент перекрестных реакций, который составил для патулина 25 %, для дезоксинилваленола менее 13 %.

Разработаны методики определения зеараленона с помощью иммуносенсора на основе пероксидазы хрена в пищевых продуктах (кукурузной, ячневой крупах, кукурузных хлебцах), позволяющие определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с S_f не более 0.057.

Органическая вольтамперометрия: состояние и оценка перспектив развития

Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Ziyatdinovag@mail.ru

Вольтамперометрия органических соединений является одной из наиболее динамично развивающихся областей современного электроанализа. Среди аналитов следует выделить широкий круг биологически активных соединений, экотоксикантов, пищевых добавок и т.д. Контроль содержания этих соединений в реальных объектах является важной социально значимой задачей, для решения которой можно успешно применять вольтамперометрию.

Разрабатываемые вольтамперометрические методы должны учитывать разнообразие объектов анализа и специфику их состава по целевым аналитам и обеспечивать при этом преимущество по селективности и чувствительности их определения, а также надежности получаемых результатов в сочетании с минимальной пробоподготовкой по сравнению с другими способами. В настоящее время эти требования реализуются главным образом за счет применения новых электродных материалов, в том числе и химически модифицированных электродов (ХМЭ), позволяющих создавать амперометрические сенсоры.

Среди традиционных углеродистых материалов следует выделить допированные бором алмазные электроды, к которым стали уделять внимание в последнее десятилетие. Они обладают рядом преимуществ по сравнению классическими углеродными материалами, в частности, очень низкими и устойчивыми фоновыми токами, высокой электрохимической устойчивостью в щелочных и кислых средах, что позволяет работать в широком электрохимическом “окне” потенциалов. Кроме того, допированные бором алмазные электроды характеризуются высокой чувствительностью, быстрым временем отклика на аналит и слабой адсорбцией матричных компонентов на рабочей поверхности, а также нечувствительны к присутствию растворенного кислорода, что приводит к низким пределам обнаружения аналитов и расширению аналитических диапазонов.

В случае ХМЭ иммобилизация модификатора на их поверхности изменяет ее свойства, в результате чего достигается увеличение скорости переноса электрона и массопереноса вещества к поверхности сенсора, а также может осуществляться предварительное концентрирование аналита на его поверхности за счет химической реакции с компонентом модификатора. Кроме того, такой подход в ряде случаев позволяет исключить матричные эффекты, что особенно актуально при анализе продуктов питания и биообъектов. Подбор подходящего модификатора позволяет управлять аналитическим сигналом, его селективностью и чувствительностью, а, следовательно, и аналитическими характеристиками определения аналитов. Модифицирование поверхности электродов осуществляют различными способами воздействия на его токопроводящую часть с применением химических реагентов или биоматериалов.

Основными преимуществами применения ХМЭ являются снижение потенциалов окисления/восстановления аналитов, повышение селективности и чувствительности их определения за счет каталитического эффекта, расположения активных центров на поверхности и других особенностей механизма, часто приводящих к относительному снижению так называемых “химических шумов”. Это приобретает значение при определении органических

аналитов в объектах сложного состава. Применение ХМЭ в некоторых случаях позволяет достичь пределов обнаружения на уровне пМ в условиях импульсных вариантов вольтамперометрии в сочетании с предварительным концентрированием аналита. Кроме того, с помощью ХМЭ возможно прямое вольтамперометрическое определение структурно родственных соединений, в том числе изомеров, при совместном присутствии.

Рассмотрены основные типы модификаторов электродной поверхности (углеродные наноматериалы, наночастицы металлов и их оксидов, ионные жидкости, самоассоциирующиеся монослои, макроциклические органические соединения, полимерные пленки, а также их комбинации), их преимущества и недостатки, а также возможности применения в вольтамперометрии органических соединений в формате амперометрических сенсоров.

Обсуждены перспективы дальнейшего развития органической вольтамперометрии, среди которых можно выделить исследование и разработку новых ХМЭ с высокими аналитическими и операционными характеристиками, позволяющими проводить определение нескольких структурно родственных аналитов, в том числе изомеров и энантиомеров, разработку батарей амперометрических сенсоров для оценки общего “портрета” объекта на принципах хемотроники, миниатюризацию электрохимических систем путем создания портативных устройств для быстрого скрининга тех или иных параметров объекта, основанных на использовании печатных электродов, а также разработку новых способов вольтамперометрического определения органических соединений в компонентах живых систем (клетках, органах, тканях).

ПАВ-модифицированные электроды в вольтамперометрии антиоксидантов

Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Ziyatdinovag@mail.ru

Одним из путей улучшения аналитических характеристик определения в современной вольтамперометрии является использование химически модифицированных электродов. Подбор подходящего модификатора позволяет управлять аналитическим сигналом, его селективностью и чувствительностью, а, следовательно, и аналитическими характеристиками определения аналитов.

В последнее десятилетие для решения такого рода задач стали использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ), что обусловлено их способностью адсорбироваться на поверхности электрода, изменяя его свойства, а, следовательно, и скорость и направление электрохимических реакций. Важную роль при этом играет природа как определяемого соединения, так и ПАВ. Кроме того, ПАВ-модифицированные электроды в ряде случаев позволяют исключить влияние матричных эффектов, что особенно актуально при анализе продуктов питания и лекарственных средств. Модифицирование поверхности электродов ПАВ может привести к концентрированию молекул аналитов либо за счет электростатического взаимодействия ионогенных групп ПАВ и соответствующих функциональных групп аналита, либо при гидрофобном взаимодействии углеводородных фрагментов в структуре ПАВ с гидрофобными молекулами аналита. Для дальнейшего повышения чувствительности и селективности определения используют сочетание модификаторов, в частности, углеродных наноматериалов (нанотрубок, нановолокон, графена) и ПАВ различной природы. Такой подход был успешно применен к широкому кругу лекарственных веществ и нейромедиаторам. Представляет интерес применение таких электродов в анализе антиоксидантов.

Можно выделить два подхода к модификации поверхности электрода углеродными наноматериалами и ПАВ. Во-первых, это послойное нанесение модификаторов методом капельного испарения. Во-вторых, ПАВ нашли широкое применение в качестве диспергирующих добавок при получении суспензий наноматериалов. Нанесение такой суспензии на поверхность электрода приводит к его модификации со-иммобилизованными углеродными наноматериалами и ПАВ.

Разработан электрод с послойно иммобилизованными карбоксилированными одностеночными углеродными нанотрубками и катионным ПАВ цетилпиридиний бромидом для определения природного фенольного антиоксиданта морина. Полученные аналитические характеристики (диапазон определяемых содержаний 0.1-100 и 100-750 мкМ с пределом обнаружения 28.9 нМ) сопоставимы, а в ряде случаев лучше, чем полученные ранее с использованием других электродов и режимов вольтамперометрии, в том числе с адсорбционным накоплением.

Созданы амперометрические сенсоры на основе со-иммобилизованных углеродных наноматериалов и ПАВ для определения природных (ванилина и сиреневого альдегида) и синтетических (*трет*-бутилгидрохинона и *трет*-бутилгидроксианизола) фенольных антиоксидантов, аналитические характеристики которых существенно превосходят существующие электрохимические аналоги. Пределы обнаружения составляют 0.14, 0.19, 0.26 и 0.15 мкМ для ванилина, сиреневого альдегида, *трет*-бутилгидрохинона и *трет*-

бутилгидроксианизола, соответственно. Диапазоны определяемых содержаний составляют 3-4 порядка. Разработанные подходы применены для определения ванилина и пространственно-затрудненных фенолов в продуктах питания. Форма вольтамперограмм и разность потенциалов окисления позволяет проводить количественное определение структурно родственных ванилина и сиреневого альдегида, а также *трет*-бутилгидрохинона и *трет*-бутилгидроксианизола при совместном присутствии в широком интервале концентраций.

Электрод, модифицированный многостеночными углеродными нанотрубками, диспергированными в 1% додецилсульфате натрия, позволяет проводить определение флавоноидов и фенольных кислот с пределами обнаружения 0.005-6.0 мкМ. На основе полученных данных предложены способы электрохимической оценки антиоксидантной емкости чая и кофе.

Поверхность электродов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии и электрохимического импеданса.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование ПАВ-модифицированных электродов в вольтамперометрии антиоксидантов улучшает аналитические характеристики их определения, в частности, понижает пределы обнаружения и расширяет диапазон определяемых концентраций. Сочетание ПАВ с углеродными наноматериалами придает электрокаталитические свойства и способствует концентрированию аналита на его поверхности. В целом, применение ПАВ в электроанализе антиоксидантов расширяет возможности электрохимических методов при решении медико-биологических задач, а также оценке качества пищевых продуктов.

Амперометрическое определение дофамина на планарном электроде, модифицированном биметаллом золото-кобальт, в проточно-инжекционной и последовательной инжекционной системах

Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Ильина М.А., Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
leksina_yulia@mail.ru*

Дофамин (ДА) играет важную роль в организме человека. Высококочувствительное определение ДА в биологических жидкостях очень важно для лечения и диагностики заболеваний, таких как шизофрения и болезнь Паркинсона. В связи с этим поиск приемов повышения чувствительности и селективности определения этого соединения остается актуальной задачей на сегодняшний день.

Для количественного определения ДА используют титриметрические, спектрофотометрические, флуорисцентные и хроматографические методы. При проведении анализа данными методами возникают трудности, связанные с малой чувствительностью и отсутствием селективности, сложностью пробоподготовки и длительностью проведения анализа или высокой стоимостью оборудования. Эти недостатки удается устранить при использовании вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (ХМЭ) с каталитическими свойствами. Преимуществами данного метода являются высокая чувствительность, простота проведения анализа и невысокая стоимость оборудования. Сочетание методологии проточного анализа с каталитическими свойствами ХМЭ позволяет значительно расширить аналитические возможности вольтамперометрических методов: повысить чувствительность, селективность, воспроизводимость и экспрессность определения.

В настоящей работе установлена каталитическая активность биметалла Au-Co, электроосажденного на планарный углеродный электрод (Au-Co-ПЭ), по отношению к ДА. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления ДА на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Поэтому каталитический отклик электрода Au-Co-ПЭ использовали для амперометрического определения ДА в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) и последовательного инжекционного анализа (ПослИА).

Среди факторов, влияющих на чувствительность амперометрического детектирования в системах ПИА и ПослИА, следует отметить скорость потока, объем инжектируемой пробы, потенциал детектирования. Оценено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы на величину аналитического сигнала в условиях ПИА и ПослИА. Анализ полученных результатов показывает, что преимуществами ПИА по сравнению со стационарными условиями регистрации сигнала являются высокая степень автоматизации, высокая производительность и низкий расход пробы, а ПослИА по сравнению с ПИА – автоматизация ввода пробы, уменьшение расхода реагентов, рост воспроизводимости и экспрессности метода анализа. При этом линейная зависимость тока пика от концентрации ДА наблюдается в интервале от 1×10^{-8} до 1×10^{-3} М в системе ПИА и 1×10^{-9} до 1×10^{-3} М в системе ПослИА.

Выбор наноструктурированных модификаторов поверхности электродов при разработке амперометрических биосенсоров на примере определения отдельных лекарственных веществ

*Брусницын Д.В., Мухаметишина А.Р., Газизуллина Э.Р., Медянцева Э.П.,
Будников Г.К.*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
emedyant@gmail.com*

При совмещении биосенсорных технологий и современных наносистем и наноматериалов для разработки биосенсоров открываются новые возможности для совершенствования аналитических характеристик соответствующих устройств при определении лекарственных веществ практически без пробоподготовки. Поскольку число людей, принимающих антидепрессанты (АД) во всем мире постоянно растет, а АД относятся к лекарственным препаратам строго учета, разработка способов определения именно этих лекарственных веществ является в настоящее время актуальной задачей.

Предложены новые амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры для определения отдельных АД на основе печатных графитовых электродов, модифицированных различными наноматериалами по их ингибирующему действию на иммобилизованную моноаминоксидазу. Для модификации поверхности электродов используют различные углеродные графитовые наноматериалы. Восстановленный оксид графена - современный наномодификатор, который имеет на своей поверхности большое число функциональных групп, что обеспечивает возможность более прочного закрепления его на поверхности электродов как основы биосенсоров и получения устойчивых дисперсий в различных растворителях, включая гиперразветвленные полимеры. Для дальнейшего совершенствования аналитических характеристик перспективно и расширение круга используемых наночастиц металлов для модификации электродов.

Скрининг наноматериалов позволил на данном этапе исследований выбрать в качестве модификаторов поверхности печатных графитовых электродов дисперсии в хитозане восстановленного оксида графена и наночастицы Со (А) и графена в полиэфирополиоле Voltorn H20 и наночастиц Со (Б). Размер наночастиц Со (данные атомно-силовой микроскопии) изменяется от 40 до 78 нм. Нанокompозиты на основе графена и наночастиц Со (А), согласно спектроскопии электрохимического импеданса, обладают наименьшим сопротивлением переносу электрона. Использование моноаминоксидазных биосенсоров на основе разработанных модифицированных электродов позволяет снизить нижнюю границу определяемых концентраций до $(7-9) \times 10^{-10}$ моль/л, сопоставить аналитические возможности предложенных биосенсоров с полученными ранее. Показана возможность определения отдельных АД в моче в более широком концентрационном диапазоне - 1×10^{-4} - 5×10^{-9} моль/л по сравнению с немодифицированными аналогами, что необходимо для контроля содержания АД в биологических жидкостях и в лекарственных препаратах особенно при медико-криминалистических и судебно-медицинских экспертизах.

Аналитические возможности определения антидепрессантов моноаминоксидазными биосенсорами на основе электродов модифицированных нанокompозитами

*Медянцева Э.П., Брусницын Д.В., Абдрахманова Л.З., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
emedyant@gmail.com*

Современное состояние исследований в области биосенсорики показывает, что проблемы организации мониторинга за содержанием лекарственных веществ в фармацевтических препаратах и биологических объектах могут быть в определенной степени решены с помощью соответствующих биосенсоров. Роль высокочувствительного определения лекарственных веществ для контроля их качества и выявления фальсифицированной продукции особенно возрастает в настоящее время в отношении антидепрессантов (АД), в связи с постоянно растущим спросом на данные лекарственные препараты.

Разработаны новые амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры для определения лекарственных веществ с антидепрессивным действием на основе модифицированных печатных графитовых электродов, в основе функционирования которых лежит сочетание ферментативной реакции окислительного дезаминирования моноаминов и соответствующей реакции электроокисления пероксида водорода как одного из продуктов этой реакции.

В качестве модификаторов печатных графитовых электродов использовали нанокompозиты – А: на основе фуллерена C_{60} в хитозане в сочетании с наночастицами Cu в полиэфирополиоле Boltorn H40; Б: фуллерена C_{60} и углеродных нанотрубок в хитозане в сочетании с наночастицами Cu в полиэфирополиоле Boltorn H40. Именно такие сочетания, согласно спектроскопии электрохимического импеданса, обладают наименьшим сопротивлением переноса электрона, что приводит к увеличению аналитического сигнала моноаминоксидазных биосенсоров. По данным атомно – силовой микроскопии размер наночастиц Cu в полиэфирополиоле Boltorn H40 изменялся от 28 до 36 нм.

Наилучшие аналитические возможности наблюдаются для биосенсоров на основе электродов, модифицированных нанокompозитом Б. Область рабочих концентраций в этих случаях на 1-1.5 порядка шире, чем для немодифицированных вариантов биосенсоров и составляет 1×10^{-4} – $(5-7) \times 10^{-9}$ моль/л. Использование моноаминоксидазных биосенсоров на основе модифицированных электродов позволяет снизить нижнюю границу определяемых концентраций до $(5-8) \times 10^{-10}$ моль/л.

Разработаны методики определения лекарственных веществ в препаратах «Амитриптилин», «Сонапакс», «Флуоксетин» и в биологических жидкостях (урина) с помощью предложенных биосенсоров. Показана возможность определения АД в присутствии антибиотика норфлоксацина, а также других лекарственных препаратов при соотношении компонентов 1:100. Полученные результаты могут быть использованы для контроля качества фармацевтических препаратов, для оценки эффективности терапевтических назначений, а также при организации лекарственного мониторинга.

Нитрат-селективные жидкостной и твердотельный электроды на основе порфиразина кобальта (II)

Откидач К.Н.¹, Аракелян С.А.¹, Тараканов П.А.², Плетнев И.В.¹, Шведене Н.В.¹
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва

²Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка
kateotk@gmail.com

Применение ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения различных ионов в водных растворах широко распространено в современной практической аналитической химии. Для создания ИСЭ, чувствительных к тем или иным ионам, необходимо подобрать электродноактивный компонент (ЭАК) или их комбинацию, которые будут способны селективно и обратимо связывать определяемые ионы. Переход от пластифицированной матрицы к твердотельному ИСЭ позволяет добиться в ряде случаев уникальной селективности.

В настоящей работе в качестве электродноактивных компонентов жидкостных и твердотельных (на основе печатных планарных электродов) ИСЭ, обратимых к нитрату, изучены порфиразин кобальта (II) и ионная жидкость (ИЖ) гексадецил имидазолия нитрат ($T_{пл.}=69^{\circ}\text{C}$). Ионные жидкости, благодаря способности к ионному обмену, ионной проводимости и гидрофобности, благоприятно влияют на электрохимические характеристики жидкостных ИСЭ. Кроме того, ИЖ твердые при комнатной температуре могут служить матрицей для размещения и закрепления основного ЭАК в конструкции твердотельного сенсора, также обеспечивая ионную проводимость и ионный обмен.

Металлопорфиразины как класс соединений, уже были изучены нами ранее в качестве ЭАК мембран, чувствительных к различным анионам, и хорошо зарекомендовали себя в этой роли [1, 2]. Способность этих соединений связывать анионы путем дополнительной координации экстралиганда или лигандного обмена в ряде случаев приводит к кардинальному нарушению ряда селективности Гофмейстера, что свидетельствует о проявлении специфических взаимодействий аналита с ЭАК.

Изучены и сопоставлены характеристики потенциометрического отклика по отношению к нитрат-ионам жидкостных электродов с пластифицированной мембраной и твердотельных сенсоров на основе ионной жидкости гексадецил имидазолия нитрат, а также порфиразина кобальта (II) с добавкой ИЖ. Все датчики демонстрируют близкую к теоретической крутизну электродной функции (56 мВ/дек) и малое время отклика. Сравнение потенциометрической селективности жидкостных и твердотельных ИСЭ показало, что в случае твердотельных мембран мешающее влияние таких липофильных анионов как салицилат, перхлорат, тиоционат, лаурилсаркозинат, додецилсульфат и бис(2-этилгексил)сульфосукцинат значительно ниже или отсутствует совсем.

1. Н.В. Шведене, К.Н. Откидач, М.Р. Гумеров, П.А. Тараканов, И.В. Плетнев // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 63.

2. К.Н. Откидач, Н.В. Шведене, П.А. Тараканов, Л.Г. Томилова, И.В. Плетнев // Вестн. МГУ. Сер. 2. 2016. Т.57. № 4. С. 284.

H⁺-селективные электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера для определения рН в сильноокислых средах

Семенов А.В.¹, Окаев Е.Б.¹, Новаковский А.Д.^{1,2}, Рахманько Е.М.¹, Егоров В.В.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

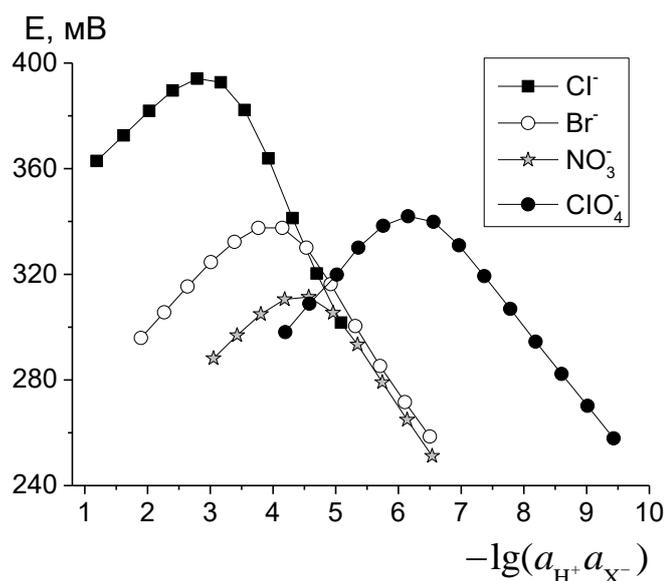
²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск
ands831@gmail.com

Ионоселективные электроды на основе ионофоров, чувствительные к ионам H⁺, обладают рядом преимуществ по сравнению со стеклянными: на 2 – 3 порядка более низкое сопротивление, безопасность при проведении измерений “in vivo”, работоспособность в растворах плавиковой кислоты, возможность миниатюризации. В то же время рН-диапазон функционирования таких электродов в целом несколько уже, чем у стеклянных, и сильно зависит от состава электролитного фона исследуемого раствора. Коммерчески доступные H⁺-селективные электроды в отсутствие липофильных катионов и анионов в исследуемом растворе характеризуются диапазоном функционирования в области умеренных значений рН: от 5 до 12 (электроды на основе *трис*(додецил)амина, H⁺-ионофора I) и от 1 до 9 (электроды на основе 4-нонадецилпиридина, H⁺-ионофора II). Поэтому разработка электродов для определения рН в сильноокислых либо в сильнощелочных средах представляет существенный практический интерес. В настоящем сообщении представлены результаты выполненного нами исследования, посвященного разработке электродов для определения значений рН ниже 1.

В соответствии с теорией функционирования H⁺-селективных электродов на основе ионофоров [1, 2], основной причиной отклонения электродной функции от теоретической нернстовской зависимости в кислых средах является смещение протолитического равновесия в мембранной фазе, обусловленное экстракцией кислоты из водного раствора, происходящей с участием молекулярной (в случае ионофоров аминного характера) либо ионизированной (в случае ионофоров кислотного характера типа каликс[4-аренов]) формы ионофора, в результате чего происходит изменение активности ионов водорода в фазе мембраны. При этом зависимость потенциала от рН проходит через максимум и функция меняет знак. Область рабочего рН-диапазона напрямую связана с основностью ионофора: увеличение основности ведет к смещению рабочего рН-диапазона ИСЭ в щелочную область, а уменьшение – в кислую. Поэтому наиболее эффективным путем смещения рабочего диапазона рН в нужную сторону является направленное изменение основности ионофора.

Нами было изучено функционирование в кислой области четырех H⁺-СЭ с поливинилхлоридными мембранами на основе коммерческих H⁺ I и H⁺ II ионофоров, а также на основе специально синтезированных *трис*-(2,3,4-додецилокси)бензилбензилэтиламина (S I) и *трис*-(2,3,4-додецилокси)бензилфенилэтиламина (S II). В качестве ионообменника использовали *тетра*кис(4-хлорфенил)борат калия, в качестве пластификатора – *орто*-нитрофенилоктиловый эфир. В соответствии с теорией влияния заместителей на основность аминов можно было ожидать, что в стандартных условиях (на фоне фиксированной концентрации одного и того же аниона) значения рН, соответствующие верхнему пределу обнаружения электродов (рН_{ВПО}) должны изменяться в ряду: H⁺ I > S I > H⁺ II > S II. С практической точки зрения наибольший интерес представляет определение рН_{ВПО} электродов на фоне

наиболее распространенных ионов, прежде всего, хлорида. Однако хлорид-ион является довольно гидрофильным и $pH_{ВПО}$ для H^+ -СЭ на основе S II на фоне хлорида достигается только в очень кислых средах, когда значение диффузионного потенциала составляет десятки милливольт и сильно искажает электродную функцию. Поэтому, с целью нахождения истинного значения $pH_{ВПО}$ для этого электрода была использована оригинальная методика, основанная на измерении ЭДС в равнопереносящих растворах смешанного электролита, состоящего из кислоты и ее натриевой соли, при различных разбавлениях раствора при фиксированном соотношении концентрации кислоты и соли. Было установлено, что для электродов на основе коммерческих ионофоров и S I зависимости $E - \lg(a_{H^+} \cdot a_{X^-})$ проходят через максимум, положение которого закономерно смещается в сторону более высоких концентраций по мере уменьшения липофильности анионов в ряду: $ClO_4^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$ (типичные зависимости для ИСЭ на основе S I приведены на рисунке). Смещение максимума



для смеси $HCl - NaCl$ относительно $HClO_4 - NaClO_4$ составляет примерно три логарифмических единицы и сохраняется практически постоянным, независимо от природы ионофора. Это открывает простую возможность оценки исходя из положения максимума для смеси $HClO_4 - NaClO_4$ значения $pH_{ВПО}$ для H^+ -СЭ на основе S II на фоне хлорида, которое не может быть определено экспериментально вследствие ограниченной растворимости $NaCl$. Экспериментально определенное значение $\lg(a_{H^+} \cdot a_{ClO_4^-})$, соответствующее максимуму на кривой, составило 1,1, откуда соответствующее значение для хлорида равно $-1,9$, что соответствует, с учетом коэффициентов активности, $4,5$ М раствору соляной кислоты.

1. V. V. Egorov, Yu. V. Sin'kevich // Talanta. 1999. Vol.48. № 1. P. 23.
2. V. V. Egorov, Ya. F. Lushchik, Yu. V. Sin'kevich // Russ. J. of Electrochem. 1998. Vol.34. № 12. P. 1336.

Адсорбция и количественное определение тяжелых металлов на поверхности электрода

Казак Т.А.

Институт химии Академии наук Молдовы
Кишинев, Республика Молдова.
cazactatiana@gmail.com

Работа была сфокусирована на электрохимическом поведении тяжелых металлов на поверхности электрода в присутствии ряда лигандов. Показано, что восстановление ионов тяжелых металлов на поверхности ртути сопровождается адсорбцией лигандов и образованием комплексов металлов с данными лигандами.

Катодная адсорбционная вольтамперометрия является одним из наиболее чувствительных методов анализа тяжелых металлов в присутствии разных органических лигандов: 2,3-дигидроксibenзальдегид (2,3-DHBA), тиосемикарбазид диуксусной кислоты (TSCDA), семикарбазон 8-хинолинальдегид (SCQA), 4-фенилтиосемикарбазид (4-FTSC), которые могут служить накапливающими агентами для адсорбционной катодной вольтамперометрии. Таким образом были изучены процессы возникшие на поверхности электрода для разных металлов: V (V), Cu (II), Pb (II), Cd (II) [1-6].

Время накопления анализируемых комплексов на висящей ртутной капле зависит от природы ионов металлов и лигандами, она может быть в интервале от 10 до 180 сек. Потенциал накопления был оптимизирован в соответствии с характером реагента и металла.

Комплексные соединения образованы металлами и органическими реагентами, которые адсорбируются на капельном и стационарном ртутных электродах. В качестве агента накопления для определения Cd (II) использовалась инверсионная катодная вольтамперометрия в присутствии 5-трет-бутил-2-(трет-бутил-тио)бензол-1,3-диальдегид-S-метил-изотиосемикарбазона. С этим реагентом металл образует комплекс который, адсорбируется на поверхности капельно-ртутного электрода. Накопление кадмиевого комплекса проводилось при потенциале -0,71 В (по сравнению с насыщенным каломельным электродом) в растворе с pH = 5,5, в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-трет-бутил-2-(трет-бутил-тио)изофтал-альдегид-бис-(S-метилизотиосемикарбазон) и 0,1 М KCl как электролит. Рис.1

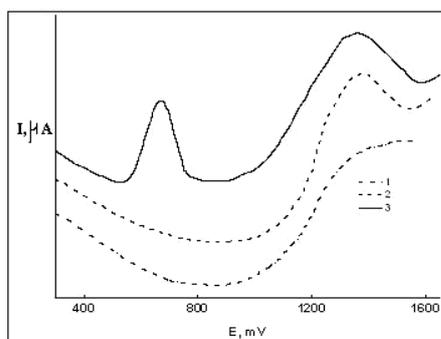


Рис.1. Вольтамограммы

1. Электролит 0,1М KCl
2. 0,1М KCl и $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-трет-бутил-2-(трет-бутил-тио) бензол-1,3-диальдегид S-метил-изотиосемикарбазона
3. 0,1М KCl и $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-трет-бутил-2-(трет-бутил-тио) бензол-1,3-диальдегид S-метил-изотиосемикарбазона с $2 \cdot 10^{-7}$ М Cd при 60 сек. Накопления.

Для всех комплексов металлов с органическими лигандами были определены соотношения металла и лиганда в растворах, а так же были определены метрологические параметры для количественного определения тяжелых металлов.

Разработанные методы были применены для определения тяжелых металлов в водах реки Прут.

1. T. Cazac, E. Coropceanu, R. Săndulescu, L. Croitor, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Ser. Chem.* 4 (2011) 29-37.
2. I. Povar, T. Cazac, L. Chiriac, R. Sandulescu, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 275-279.
3. T. Cazac, L. Chiriac, M. Revenco, I. Povar, *Water: chemistry and ecology.* 9 (2011) 67-71.
4. L. Chiriac, T. Cazac, I. Povar, M. Revenco, *Chem. J. Mold.* 6 (2011) 52-56.
5. T. Cazac, M. Revenco, *J. Anal. Chem.* 64 (2009) 181-184.
6. L. Kiriyak, T. Cazac, M. Revenco, N. Cecoi, *Chem. J. Mold.* 4 (2009) 23-27.

Количественное определение нафазолина с использованием ионоселективного электрода

Юрeня А.В.¹, Егоров В.В.^{2,3}

¹Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск

²Белорусский государственный университет, г. Минск

³Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
yurenya.alexandr@gmail.com

Нафазолин (2-(нафталин-1-илметил)-4,5-дигидро-1Н-имидазол) гидрохлорид – лекарственное средство, обладающее сосудосуживающим действием, выпускается в виде спрея и капель. Количественное определение нафазолина в лекарственных формах производится различными методами, чаще всего ВЭЖХ или УФ-спектрофотометрии. Поскольку нафазолин является достаточно гидрофобным амином, перспективным методом его определения является потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ). В литературе описаны нафазолин-селективные электроды (Npz-СЭ с мембранами, содержащими тетрафенилборат (ТФБ) в качестве ионообменника. Недостатком этих электродов является невысокая липофильность ТФБ и его низкая химическая устойчивость в кислых средах. Нами исследовались Npz-СЭ с поливинилхлоридными мембранами, пластифицированными орто-нитрофенилоктиловым эфиром (НФОЭ), дибутилфталатом (ДФФ) и динониладипинатом (ДНА), содержащие *тетракис*(4-хлорфенил)борат калия в качестве катионообменника. Аналитические характеристики изученных ИСЭ приведены в таблице:

Характеристики ИСЭ:	Условия эксперимента	НФОЭ	ДНА	ДФФ
pH	2–12	2–10	2–10	2–10
S, мВ	Н ₂ О _{дист.}	58,3	57,9	57,5
НПО, моль/л		$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$
Линейный диапазон (pC)		2 – 6,6	2 – 6,0	2 – 5,7
Воспроизводимость потенциала, мВ	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	±0,2	±0,6	±0,2
	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	±0,1	±0,5	±0,1
$K_{Npz.j}^{Pot}$	Na ⁺ 0,1 М	$2,57 \cdot 10^{-8}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$
$K_{Npz.j}^{Pot}$	K ⁺ 0,1 М	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	-

Все ИСЭ обладают близким к теоретическому наклоном электродной функции и низким пределом обнаружения. Лучшей селективностью по отношению к катионам щелочных металлов обладают ИСЭ на основе о-НФОЭ. Воспроизводимость потенциала всех исследованных ИСЭ находится на приемлемом уровне. По совокупности характеристик из всех исследуемых ИСЭ наилучшими аналитическими характеристиками обладают ИСЭ на основе о-НФОЭ. С помощью данного ИСЭ проведено количественное определение нафазолина ($\alpha = 0,05$; $n = 3$) в модельных растворах (содержание 1 мг/мл) и в каплях "Нафазолин" производства РУП "Белмедпрепараты" (содержание 1 мг/мл). Определение проводили по методу ограничивающих растворов. Найденное содержание нафазолина в модельном растворе: $0,993 \pm 0,024$ мг/мл, в каплях $1,015 \pm 0,006$ мг/мл.

Количественное определение трописетрона с использованием ионоселективного электрода

Юрениа А.В.¹, Егоров В.В.^{2,3}

¹Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск

²Белорусский государственный университет, г. Минск

³Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
yurenya.alexandr@gmail.com

Трописетрон – {8-метил-8-азабицикло-[3,2,1]-окт-3а-иловый эфир} 1Н-индол-3-карбоновой кислоты, производится в виде гидрохлорида. Обладает противорвотным действием, эффективен при рвоте, вызванной химиотерапией. Определение трописетрона в лекарственных формах обычно осуществляется методом ВЭЖХ, что связано с использованием дорогостоящих расходных материалов и сложного оборудования. При определении гидрофобных физиологически активных аминов в лекарственных формах удобной альтернативой хроматографическому методу является потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ). Однако трописетрон-селективные электроды (Тр-СЭ) в литературе не описаны. Нами определены аналитические характеристики Тр-СЭ с ионообменными поливинилхлоридными мембранами, пластифицированными орто-нитрофенилоктиловым эфиром (НФОЭ), дибутилфталатом (ДБФ) и динониладипинатом (ДНА). В качестве ионообменника использовали *тетраakis(4-хлорфенил)борат* калия. Аналитические характеристики изученных ИСЭ представлены в таблице:

Характеристики ИСЭ:	Условия эксперимента	НФОЭ	ДНА	ДБФ
рН-диапазон	2–12	2–9	2–9	2–9
S, мВ		56,5	53,7	55,7
НПО, моль/л	Растворитель - H ₂ O _{дист.}	9,54·10 ⁻⁸	2,54·10 ⁻⁷	1,67·10 ⁻⁷
Линейный диапазон (рС)		3 – 6,6	3 – 6,3	3 – 6,6
Воспроизводимость потенциала, мВ	1·10 ⁻⁴ моль/л	±0,6	±0,2	±0,8
	1·10 ⁻³ моль/л	±0,7	±0,1	±1,0
$K_{Tr,j}^{Pot}$	Na ⁺ 0,1 М	7,94·10 ⁻⁸	1,86·10 ⁻⁴	2,24·10 ⁻⁶
$K_{Tr,j}^{Pot}$	K ⁺ 0,1 М	4,46·10 ⁻⁶	1,07·10 ⁻³	-

Все ИСЭ обладают близким к теоретическому наклоном электродной функции и низким пределом обнаружения. Лучшей селективностью по отношению к катионам щелочных металлов (которые могут присутствовать в лекарственных формах) обладают ИСЭ на основе НФОЭ. Лучшей воспроизводимостью потенциала обладают ИСЭ на основе ДНА. С помощью Тр-СЭ на основе НФОЭ и ДНА проведено количественное определение трописетрона в модельных растворах и в капсулах производства РУП "Белмедпрепараты" ($\alpha = 0,05$; $n = 3$). Относительная ошибка не превышает 1%.

Пластификатор	Метод ограничивающих растворов		Метод ограничивающих растворов	
	Капсулы 5 мг	S _r , %	Модельный раствор 5 мг	S _r , %
НФОЭ	5,05 ± 0,03	0,66	5,00 ± 0,05	0,94
ДНА	5,06 ± 0,03	0,54	4,98 ± 0,04	0,83

Твердоконтактные Н⁺-селективные электроды на основе ионофоров: влияние подложки на основные аналитические параметры

Егоров В.В.^{1,2}, Новаковский А.Д.^{1,2}, Кашевский В.Н.¹, Рогачев А.А.³,
Савицкий А.А.¹, Гаевская Т.В.², Цыбульская Л.В.², Шендюков В.С.²

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск

³Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» Национальной академии наук Беларуси, г. Минск
egorvv@bsu.by

Интерес к рН-чувствительным электродам на основе нейтральных переносчиков аминного характера обусловлен их определенными преимуществами перед стеклянными: на несколько порядков более низким омическим сопротивлением мембраны, возможностью применения в анализе “in vivo”, когда стеклянные электроды не применимы по причине их хрупкости, способностью функционировать в растворах плавиковой кислоты [1]. В традиционном варианте конструкции таких электродов Н⁺-селективная мембрана разделяет исследуемый раствор и внутренний раствор сравнения, однако в последнее время повышенное внимание уделяется попыткам создания твердоконтактных (без внутреннего раствора сравнения) электродов, очевидным достоинством которых является возможность их миниатюризации и изготовления с использованием хорошо разработанных и дешевых планарных технологий, например, методом трафаретной печати. Основным недостатком таких электродов является недостаточная стабильность потенциала, которая сильно зависит от природы токопроводящей подложки, на которую нанесена мембрана.

Нами проведено сравнительное исследование аналитических характеристик традиционных с жидкостным заполнением (Ж) и твердоконтактных Н⁺-селективных электродов с поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами, пластифицированными *o*-нитро-фенилоктиловым эфиром (НФОЭ) и содержащими 3,4,5-трис(додецилокси)-бензилбензилэтиламин в качестве нейтрального переносчика (НП) и тетраакс(4-хлорфенил)борат (ТХФБ) в качестве катионообменника. Содержание ПВХ и НФОЭ в изученных мембранах составляло 33 и 66 массовых процента соответственно, мольное соотношение НП:ТХФБ – 3:1. В качестве токопроводящих подложек исследовались: Cu – обработанные механически и протравленные в смеси H₃PO₄ – NH₄NO₃ медные пластинки, Cu–NiB – медные пластинки, покрытые электрохимически осажденным NiB (12 мкм), Cu–NiB–Au – медные пластинки, последовательно покрытые электрохимически осажденными NiB (12 мкм) и Au (0,4 мкм), а также перечисленные выше пластинки, покрытые промежуточным слоем токопроводящей пасты, представляющей собой дисперсию стеклоуглеродных микросфер (СУМ), 2 – 12 мкм, в ПВХ матрице, пластифицированной НФОЭ, либо покрытые полианилином, нанесенным методом осаждения из активной газовой фазы [2].

Основными исследуемыми параметрами были динамический диапазон функционирования, наклон электродной функции в интервале рН 2 – 12, долговременная стабильность и кратковременная воспроизводимость потенциала.

Оказалось, что электроды с подложкой, покрытой полианилином, обладают очень высоким сопротивлением, вследствие чего не дают отклика по

отношению к ионам водорода. Все остальные электроды проявляют линейную электродную функцию в диапазоне pH от 2 до 12 с наклоном (S) близким к нернстовскому. Как в области более высоких, так и более низких значений pH для всех электродов, независимо от типа подложки, происходит уменьшение наклона электродной функции. Как диапазон функционирования, так и наклон электродной функции существенно не изменялись в течение всего времени наблюдений (от 1 до 28 дней) для всех типов изучаемых электродов. При этом твердоконтактные электроды в целом характеризуются несколько более высоким наклоном электродной функции по сравнению с традиционными.

Природа подложки заметно влияет на абсолютные значения потенциала, средние значения которых закономерно уменьшаются в ряду: Cu > Cu-NiB > Cu-NiB-Au. Аналогичная картина наблюдается и для электродов с промежуточным слоем СУМ. Долговременная стабильность потенциала, характеризуемая параметром $\pm\Delta E$, определенным как максимальное отклонение от среднего значения (E_{cp}) за все время наблюдений, для твердоконтактных электродов хуже, чем для традиционных. Аналогичная ситуация имеет место и для электродов с промежуточным стеклоуглеродным слоем. При этом изменение потенциала твердоконтактных электродов ото дня ко дню во всех случаях носит случайный характер, что свидетельствует об отсутствии термодинамически обусловленного перехода от ионной проводимости мембраны к электронной проводимости подложки. В то же время кратковременная воспроизводимость потенциала (в течение ~30 минут) находится в пределах 1 – 2 мВ и вполне приемлема для выполнения практических измерений.

Основные полученные результаты приведены в таблице.

Тип электрода	u		Cu-NiB	Cu-NiB-Au	Cu, СУМ	Cu-NiB, СУМ	Cu-NiB-Au, СУМ
S1*	4,1	1,2	59,2	60,7	58,6	58,2	57,4
S28**	4,2	1,9	56,2	59,2	56,8	56,1	56,2
S _{cp} ***	3,6	0,0	57,7	59,5	58,8	57,3	56,4
E1(pH=2)*	18,2	39,2	220,0	260,0	368,3	344,4	271,3
E28(pH=2)**	98,3	25,3	250,9	212,2	241,6	216,9	220,3
E _{cp} ±ΔE, мВ	06,7	20,0	247,5	217,4	311,4	273,7	235,2
	12	19	±42	±43	±70	±83	±86

*) Значение параметра в 1-й день исследования;

**) Значение параметра в 28-й день исследования;

***) Среднее значение параметра за все время наблюдений.

1. E. A. Zdrachek, A. G. Karotkaya, V. A. Nazarov, K. A. Andronchuk, L. S. Stanishevskii, V. V. Egorov, M. G. Taryba, D. Snihirova, M. Kopylovich, S. V. Lamaka // Sensors and Actuators, B: Chemical. 2015. V. 207 (PB). P. 967.

2. A. V. Rogachev, M. A. Yarmolenko, A. A. Rogachev, D. L. Gorbachev // Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. V.82. № 9. P. 1655.

О механизме рН-зависимости анион-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей

Смирнова М.С.^{1,2}, Бакуменко А.С.¹, Окаев Е.Б.¹, Жилко В.В.¹, Егоров В.В.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, г. Минск,

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
smirnovams90@gmail.com

Рабочий диапазон рН является одной из важнейших характеристик ионоселективных электродов (ИСЭ), во многом определяющей возможности их практического применения. Поэтому определение рабочего рН-диапазона является необходимой процедурой при разработке новых ИСЭ. Обычно изменение потенциала ИСЭ в зависимости от рН связывают с протолитическими процессами в растворе (в случае катионов и анионов, образованных сравнительно слабыми основаниями и кислотами), либо образованием гидрокомплексов (в случае катионов металлов), а также с мешающим влиянием ионов водорода либо гидроксила согласно ионообменной теории Никольского (в случае катион-селективных либо анион-селективных электродов соответственно).

Нами было обнаружено, что отклонение в щелочной среде потенциала анион-СЭ с ионообменными поливинилхлоридными мембранами, содержащими соли тетрадециламмония в качестве анионообменника, в ряде случаев происходит при сравнительно низких значениях рН, когда концентрация гидроксил-ионов явно недостаточна, чтобы наблюдаемое снижение потенциала можно было объяснить непосредственным влиянием гидроксид-ионов. При этом величина отклонения сильно зависит от природы пластификатора: для мембран, пластифицированных *орто*-нитрофенилоктиловым эфиром наблюдается наименьшее отклонение потенциала; для мембран, пластифицированных дибутилфталатом, отклонение увеличивается и наибольшее отклонение наблюдается для мембран, пластифицированных *бис*(2-этилгексил)себацинатом. Отклонение закономерно усиливается по мере снижения концентрации определяемого иона в исследуемом растворе. Величина эффекта зависит также от липофильности определяемого иона, уменьшаясь в ряду: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых эффектов является частичный гидролиз пластификатора в фазе мембраны с образованием монозамещенного эфира дикарбоновой кислоты, способного в щелочной среде переходить в водную фазу в виде аниона по механизму диссоциативной экстракции. Поскольку такие анионы являются достаточно липофильными, появление их в растворе должно приводить к снижению потенциала, в соответствии с теорией Никольского. Косвенным подтверждением справедливости предложенного механизма является существенное уменьшение эффекта после экстракционной очистки используемых пластификаторов от примесей монозамещенных эфиров. Исходя из общетеоретических соображений, одним из путей снижения данного эффекта может быть увеличение концентрации ионообменника в мембране.

**МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ,
ВЫДЕЛЕНИЯ И
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ВЕЩЕСТВ**

Исследование микроструктуры импрегнированных сорбентов на основе PAD400

Даминова Ш.Ш.^{1,2}, Кадирова З.Ч.^{1,2}, Рахматов И.Х.¹, Махмудов Х.Э.², Шарипов Х.Т.¹

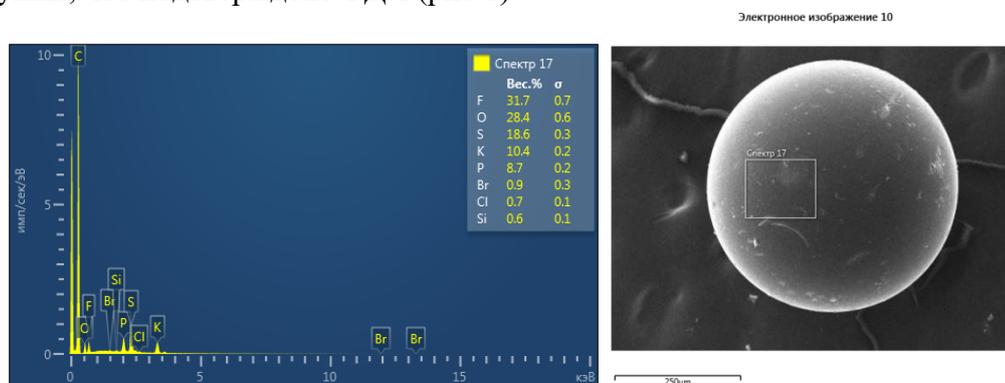
¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

²Узбекско-японский инновационный центр молодежи, г. Ташкент, Узбекистан

zuhra_kadirova@yahoo.com

Для разделения и концентрирования элементов удобнее использовать сорбенты с нековалентно иммобилизованными комплексобразующими реагентами. Нековалентное закрепление реагентов привлекательно, в первую очередь, из-за простоты получения сорбентов – не требуется проводить многостадийный и часто затратный органический синтез; выбор реагентов и матриц для закрепления шире, чем при синтезе сорбентов с привитыми группировками, поэтому потенциально возможно решение большего числа задач.

В работе представлен способ получения импрегнированных сорбентов на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (PAD400), обладающих развитой пористой структурой. PAD400 являются неионогенным пористым сорбентом, получаемым суспензионной полимеризацией дивинилбензола в присутствии порообразователя, с последующим кондиционированием для придания гидрофильности его поверхности. В качестве импрегнантов использовали диэтилдитиофосфорную кислоту (DEDT). Для того чтобы получить импрегнированные сорбенты в стеклянную пробирку, содержащую навеску сухого сорбента PAD400 добавляли аликвоту раствора реагента DEDT в полярном органическом растворителе (этаноле) и оставляли на воздухе до полного испарения растворителя. Полученный импрегнированный сорбент промывали несколько раз спиртом, сушили на воздухе. Сухой сорбент помещали в колонку из оргстекла и использовали для дальнейших исследований. При помощи электронной микроскопии рассмотрено распределение импрегнирующих хелатов на поверхности PAD400. На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа можно заключить, на сорбентах PAD-400, импрегнированных DEDT, происходит изменение микроструктуры сорбента, в частности, на поверхности сорбента и внутри гранулы до сорбции металлов зафиксированы многочисленные PSS группы, что подтверждено ЭДХ (рис.1).



Таким образом, на основании экспериментальных данных показана эффективное импрегнирование дивинилбензол-стирольных полимерных матриц с помощью диалкилдитиофосфорных кислот

Фотокаталитические сорбционные материалы на основе сульфидов и ванадатов висмута

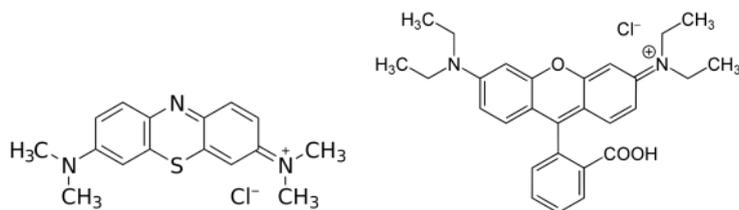
Хужамбердиев М.¹, Махмудов Х.Э.¹, Кадирова З.Ч.^{1,2}, Шарипов Х.Т.^{1,2}
¹Узбекско-японский инновационный центр молодежи, г. Ташкент, Узбекистан
²Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан
zuhra_kadirova@yahoo.com

Преимущества с точки зрения создания новых систем для очистки воды на основе фотокатализа существуют благодаря отсутствию необходимости применения перекиси водорода, низкой степени выщелачивания Fe, нейтрального pH в конце фотодеградационного процесса, отсутствия образования осадков, возможности переработки и циклическое использование. Полученные сорбенты-фотокатализаторы могут быть использованы в процессе очистки воды от органических загрязнителей.

Фотодеградация красителей с помощью образцов BiVO_4 и сфалеритового концентрата Алмалыкского ГМК оценивалась с помощью кажущейся константы скорости фотодеградации (k), вычисленной из кинетической модели Лэнгмюра-Хиншельвуда и количества фотодеградированного и адсорбированного в темноте красителя. Путем сопоставления данных UV-Vis спектроскопии и анализа ТОС (общий органический углерод) контролировали фотодеградацию красителя в растворе при фотокаталитической реакции.

Так как наблюдается хорошая линейная взаимосвязь между $\ln(C/C_0)$ и временем (t) в течение первых 15-30 минут облучения светом, где C_0 равна начальной концентрации, которая в свою очередь равна равновесной концентрации после адсорбции в темноте; константа скорости (k) в этом случае вычисляется на основании прямолинейной зависимости. Уравнение скорости в большинстве случаев используется в моделировании кинетических уравнений первого порядка, даже если несколько процессов могут способствовать полному преобразованию красителя, притом, что степень и вклад каждого из процессов еще полностью не поняты. Например, если наблюдается адсорбция на поверхности образца, при гетерогенном или гомогенном окислении, радикальном окислении при прямом фотолизе или прямом фотолизе промежуточных продуктов и т.д.

В качестве красителей применяли метиленовый синий (МС) и родамин В (RhB):



МС

RhB

Гетерогенный процесс разложения красителя на материалах, содержащих BiVO_4 и ZnS под действием УФ-видимого облучения, происходит медленнее, чем в случае более эффективных и дешевых железосодержащих катализаторов на основе шлака сталелитейной промышленности. Таблица показывает данные по адсорбции и фоторазложению красителей с помощью образца гетерогенного катализатора BiVO_4 и сфалеритового концентрата Алмалыкского ГМК.

Таблица. Адсорбция и фотодегградации красителей

Краситель	C_0 , ммоль л ⁻¹	Адсорбция, %	Фотодегградация, %	k, л/мин
BiVO ₄				
MC	0.02	3.80	96.20	0.05
RhB		2.60	97.40	0.04
ZnS				
MC	0.02	1.50	95.50	0.03

Таким образом, приготовленный образец сорбента в ходе первичных испытаний показал сорбционную и фотокаталитическую активность в тестовых экспериментах и требуется изучение дальнейшего детальное изучение сорбционной и фотокаталитической активности и параметров влияющих на них и способности к деградации для полученных образцов.

Количественные аспекты теории буферного действия почвенных минералов

Повар И.Г., Спыну О.О.

Институт Химии Академии Наук Молдовы, г. Кишинэу, Республика Молдова,
ipovar@yahoo.ca

В связи с усилением антропогенного воздействия на почвенный покров возрастает обеспокоенность по поводу появления необратимых и нежелательных для человека его изменений. Встают задачи как прогнозирования и оценки качества почв, так и определения их устойчивости к тем или иным антропогенным воздействиям в почвообразовании, поскольку способность их к самовосстановлению не беспредельна. В нашей работе используется термодинамическое и компьютерное моделирование в гетерогенных многокомпонентных системах «минерал – почвенный раствор» [1,2]. В ней изложены теоретические основы и практические примеры решения конкретных задач. Были предложены методы решения задачи перехода от химико-аналитической, описательной характеристики систем к количественному изучению химических равновесий в анализируемых системах путем их термодинамического и компьютерного моделирования. К таким процессам относятся реакции гетерогенного взаимодействия минералов и почвенного раствора, гомогенные реакции гидролиза и комплексообразования, а также формирование важнейших кислотно-щелочных, окислительно-восстановительных, буферных и других свойств почв.

Буферность почв является важным фактором, обеспечивающим способность почвы компенсировать внешние влияния. Буферность почвы проявляется по отношению к химическому и биологическому загрязнению, а также и механическому воздействию. Химической буферностью почвы называют способность жидкой (почвенного раствора) и твердой фаз почвы противостоять изменению состава среды при взаимодействии почвы с вводимыми веществами, или при разбавлении почвенной суспензии. Частным случаем химической буферности почв является кислотно-основная буферность. Буферную способность почв следует учитывать при химической мелиорации: нейтрализации их кислотности или щелочности, а также при внесении химических удобрений. В то же время буферность почв является интегральным показателем, отражающим качественное и количественное состояние почвы, одним из факторов её устойчивости. Почвенные растворы в равновесии с минеральными фазами не только геохимически аккумулируют компоненты загрязнений, но и выступают как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений, и обладающий способностью снижать негативное влияние загрязняющих веществ на растительные и животные организмы.

В общем случае образования малорастворимых окси-гидроксидов стехиометрического состава $M(OH)_{n(S)}$, $MOOH_{(S)}$ либо $1/2 M_2O_{n(S)}$, нами получено следующее соотношение:

$$\frac{\beta_H^S}{n^2} = \frac{\beta_M^S}{1^2} \quad (1)$$

где β_i^S - буферные емкости по отношению к компоненту “i”.

В случае образования малорастворимой соли стехиометрического состава $M_mA_{n(S)}$, были выведены следующие уравнения для оценки интенсивности буферного действия по отношению к протону, иону металла и аниону:

$$\beta_H^S = \varphi_2 - \frac{\varphi_1^2}{\varphi_3} \quad (2)$$

$$\beta_A^S = \frac{n^2}{m^2} \varphi_3 - \frac{n^2}{m^2} \frac{\varphi_1^2}{\varphi_2} = \frac{n^2}{m^2} \left(\varphi_3 - \frac{\varphi_1^2}{\varphi_2} \right) = \frac{n^2}{m^2} \beta_M^S$$

или

$$\frac{\beta_A^S}{n^2} = \frac{\beta_M^S}{m^2} \quad (3)$$

где через φ_1 , φ_2 и φ_3 обозначены концентрационные функции:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^m ij[M_i(OH)_j] + \frac{m}{n} \sum_{l=1}^m l[H_l A] - \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m r[MH_r A_q] + \frac{m}{n} \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m rq[MH_r A_q] \\ \varphi_2 &= [H] + [OH] + \sum_{l=1}^m l^2[H_l A] + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^m j^2[M_i(OH)_j] + \sum_{q=1}^m \sum_{r=1}^m r^2[MH_r A_q] \quad (4) \\ \varphi_3 &= \frac{m^2}{n^2} \sum_{l=0}^m [H_l A] + \sum_{q=1}^m \left(\frac{m^2 q^2}{n^2} - 2 \frac{mq}{n} + 1 \right) \sum_{r=0}^m [MH_r A_q] + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^m i^2 [M_i(OH)_j]. \end{aligned}$$

Вывод соотношений (1-4) приведен в работе [3].

На основе полученных уравнений можно сделать очень важное заключение: буферные емкости по отношению к разным компонентам являются взаимно пропорциональными, причем буферные емкости по отношению к ионам твердой фазы взаимосвязаны посредством ее стехиометрических коэффициентов. Было установлено, что буферные свойства по отношению к компонентам твердой фазы усиливаются с увеличением растворимости вследствие протекания, помимо процесса осаждения – растворения твердой фазы, ряда побочных реакций в почвенном (насыщенном) растворе. Буферность гетерогенных систем «минерал – насыщенный раствор» зависит от химического состава водного раствора, а также от состава и свойств минеральных фаз. Для количественного описания распределения растворимых и нерастворимых неорганических и органических, мономерных и полимерных форм в растворах почвы в широком диапазоне значений pH был использован новый тип диаграмм, построенных на основе термодинамических, графических и компьютеризированных методов, где минеральная фаза выражена в явном виде. Использование результатов данного исследования позволит прогнозировать изменения состава и реакции среды почв при увеличении техногенной нагрузки. Полученные выражения могут быть успешно использованы для оценки долгосрочных химических изменений в почве и почвенном растворе в ответ на изменения в атмосферных осадках и воздействия загрязнителей.

1. И. Г. Повар, О. О. Спыну // Термодинамика комплексных химических равновесий в мультикомпонентных гетерогенных смесях. Из-во Академии Наук Молдовы, Кишинэу, 2014, 452с.

2. И. Г. Повар и др. // Природные и антропогенные факторы воздействия на качество почв и водных ресурсов Республики Молдова. Из-во Академии Наук Молдовы, Кишинэу, 2014, 268 с.

3. I. G. Povar, O. O. Spinu // Chemistry Journal of Moldova. 2013. V.8. Is. 2. P. 67-72. dx.doi.org/10.19261/cjm.2013.08(2).07

Селективность сорбции ионов металлов сульфэтилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования 0.9 в динамических условиях

*Алифханова Л.М.к.¹, Марчук А.А.¹, Петрова Ю.С.¹,
Неудачина Л.К.¹, Пестов А.В.^{1,2}*

¹ Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург,
² Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург,
alifkhanova@rambler.ru

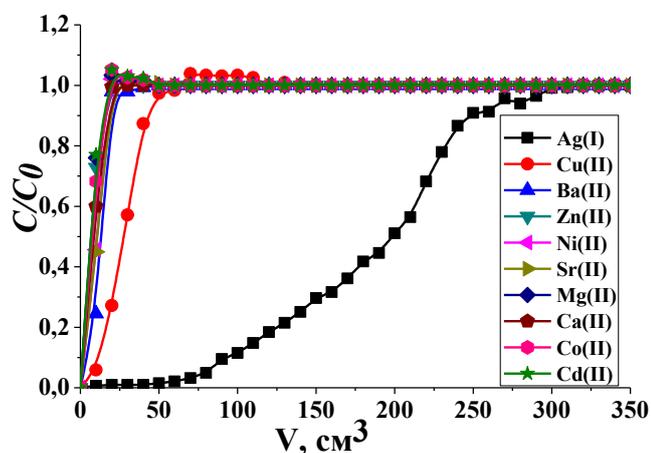
В настоящее время полимерные комплексообразующие сорбенты широко применяются в аналитической химии для разделения, выделения и концентрирования различных элементов и их соединений. На практике в большинстве случаев сорбционное концентрирование реализуется в динамическом режиме. Данный способ концентрирования легко поддается автоматизации. Кроме того, сорбция в динамическом режиме позволяет увеличить эффективность извлечения ионов металлов по сравнению со статическим методом концентрирования. Ранее [1] изучены свойства N-2-сульфэтилполиаминостиролов по отношению к ионам переходных и щелочноземельных металлов в статических условиях. Показано, что сорбенты селективно извлекают ионы серебра (I) и меди (II) из многокомпонентных растворов.

Целью данной работы являлось изучение селективности сорбции ионов металлов серебра(I), меди(II), кадмия(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), кальция(II), стронция(II), магния(II), бария(II) сульфэтилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования 0.9 (СЭПАС 0.9) в динамических условиях при их совместном присутствии в растворе.

Синтез сорбента описан в [1]. Для исследования динамики сорбции ионов металлов СЭПАС 0.9 выбрано значение pH 6.0, соответствующее наибольшему коэффициенту селективности $K_{Ag/Cu}$ в статических условиях [1]. Сорбционный эксперимент проводили путем пропускания аммиачно-ацетатного буферного раствора с концентрацией ионов переходных и щелочноземельных металлов $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ через патрон, содержащий 100 мг сорбента. Скорость пропускания раствора составляла 2 см³/мин. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10.0 см³. Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500.

Ниже на рисунке представлены динамические выходные кривые сорбции ионов металлов на СЭПАС 0.9 при их совместном присутствии в растворе. В результате проведенных исследований установлено, что сульфэтилированный полиаминостирол селективно извлекает ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава в динамических условиях. Сорбция сопутствующих ионов переходных и щелочноземельных металлов незначительна.

По полученным динамическим выходным кривым рассчитаны значения динамической обменной емкости (ДОЕ) сорбента по ионам серебра (I) и меди (II), составившие 759 и 87 мкмоль/г, соответственно. ДОЕ по остальным ионам металлов не превышают 38 мкмоль/г.



По сравнению с изученными ранее материалами на основе сульфозетилированного полиаминостирола с меньшими степенями модифицирования, равными 0.5 и 0.7 (СЭПАС 0.5 и СЭПАС 0.7, соответственно), СЭПАС 0.9 обладает значительно большей ДОЕ по серебру (I). В частности, возрастание степени сульфозетилирования от 0.5 до 0.9 приводит к увеличению ДОЕ по серебру (I) от 459 до 759 мкмоль/г. ДОЕ по меди (II) при этом изменяется незначительно. Таким образом, показано, что увеличение степени сульфозетилирования полиаминостирола приводит к значительному возрастанию селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II).

Проведена математическая обработка динамических выходных кривых сорбции серебра (I) и меди (II) моделями Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона. Значения констант сорбции меди (II) и серебра (I) из уравнения Томаса составили 10.63 и 0.85 см³/(мг·мин), соответственно. Определенные в результате моделирования значения ДОЕ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что наилучшим образом полученные динамические выходные кривые сорбции описываются моделями Томаса и Юна-Нельсона. Соответствующие значения коэффициентов корреляции для меди (II) и серебра (I) составили 0.996 и 0.992.

В динамических условиях также исследована десорбция ионов металлов с поверхности СЭПАС 0.9. Для этого после проведения сорбции через патрон с сорбентом пропускали 70.0 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты. По результатам эксперимента установлено, что ионы меди (II) и серебра (I) количественно десорбируются с поверхности СЭПАС (степень десорбции составила 96.6 и 99.8 %, соответственно).

Таким образом, показано, что модифицирование полиаминостирола сульфозетильными группами позволяет значительно повысить как степень, так и селективность извлечения серебра (I) из растворов сложного состава в динамических условиях.

1. Ю.С. Петрова, Л.М.к. Алифханова, Л.К. Неудачина и др. // Журнал прикладной химии. 2016, Т. 89. № 9. С. 1211.

Концентрирование переходных металлов на полиамфолитных комплексообразующих ионитах для хроматофокусирования

Иванов А.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, г. Москва;
sandro-i@yandex.ru

Метод хроматофокусирования переходных металлов, разработанный на кафедре аналитической химии МГУ, основан на применении полиамфолитных неподвижных фаз, проявляющих ионообменные и комплексообразующие свойства. Благодаря полиамфолитным свойствам в слое ионита внутри хроматографической колонки можно создавать плавный, практически линейный, градиент с нисходящими значениями рН. Разделение металлов происходит за счет комплексообразования с функциональными группами ионитов при более высоком исходном рН и постепенным разрушением комплексов при градиентном элюировании. Преимущества подхода связаны с возможностью концентрирования ионов переходных металлов из нейтральной или слабокислой среды в статическом или динамическом режиме с последующим разделением на том же сорбенте.

Анионообменные полибуферные сорбенты для хроматофокусирования представлены коммерческим ионитом РВЕ-94 и кремнеземами с привитыми олигоэтиленаминами, синтезированными на кафедре П.Н.Нестеренко; катионообменные – коммерческими сорбентами СМ-52, Ольвагель-СООН и MN с карбоксиметильными или карбоксильными группами. Изучена селективность полиамфолитных ионитов (pH_{50}) по отношению к ряду переходных металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}); найдены условия количественной сорбции и десорбции в статическом и динамическом режиме. Содержание ионов металлов в жидкой фазе после сорбции или десорбции контролировали фотометрически при 540 нм по реакции с ПАР. Наибольшую селективность проявляют Dien-SiO₂, Tetren-SiO₂ и Ольвагель-СООН. При рН 7-7,5, 18-20 °С и времени контакта фаз 5-15 мин достигается максимальное извлечение ионов переходных металлов (для Fe^{3+} pH_{max} ниже 6). Наиболее высокие коэффициенты концентрирования на всех изученных сорбентах получены для Ni^{2+} (до 1180), Co^{2+} (до 780) и Cu^{2+} (до 620).

Сорбент	Коэффициенты концентрирования, $\times 10^{-2}$						
	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}
РВЕ-94	7,8	4,5	6,3	1,8	1,1	-	0,7
En-SiO ₂	0,8	0,3	4,1	0,5	0,4	0,2	0,2
Dien-SiO ₂	0,6	0,4	4,1	0,4	0,5	0,3	0,3
Tetren-SiO ₂	2,3	1,2	11,8	0,9	0,8	0,5	0,6
СМ-52	1,6	0,8	6,6	0,7	0,9	0,7	0,7
Ольвагель-СООН	4,8	6,2	8,3	4,1	3,9	2,9	3,8

На колонках для ВЭЖХ, заполненных сорбентами MN и Ольвагель-СООН, изучено концентрирование Cu^{2+} в динамических условиях с последующим элюированием 0,5-1 мМ раствором лимонной кислоты. В этом случае достигаются коэффициенты концентрирования на уровне 70-120.

Трифенилметановые красители - реагенты сорбционно-фотометрического определения перхлоратов

Лозинская Е.Ф., Аниканова Е.А.

*ГОУ ВО Курский государственный университет, Россия, г. Курск,
lozinskaya.ed@mail.ru*

Рядом авторов предложены методы определения перхлоратов, основанные на образовании и последующем извлечении ионных ассоциатов ClO_4^- с катионами органических красителей в фазу неполярного растворителя или на нитроцеллюлозный мембранный фильтр или пластинку пенополиуретана[1,3].

Пенополиуретаны (ППУ) – пористые сорбенты с мембранной структурой, гидрофобная полимерная матрица которых содержит такие полярные группы, как уретановая, амидная, сложноэфирная, простая эфирная, мочевиная, что и позволяет использовать их для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных молекул. Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемого вещества внутрь сорбента. Извлечение соединений происходит не только за счет адсорбции (поглощения поверхностью), но и в результате абсорбции (поглощения всем объемом полимера), в связи с чем емкость этих сорбентов, то есть максимальное количество сконцентрированного компонента на единицу массы сорбента, оказывается большой (от 0,5 до 1,5 моль/кг). По существу, пенополиуретаны сорбируют, растворяя сорбируемые молекулы в своих мембранах[4]. В настоящее время предложены методы определения перхлорат-ионов в растворах, предусматривающие сорбцию ионных ассоциатов метиленового голубого и тионина с ClO_4^- на ППУ[2].

Целью нашей работы было изучить аналитические возможности избирательного извлечения ППУ ионных ассоциатов перхлорат-ионов с катионами бриллиантового зеленого и кристаллического фиолетового. Аналитическим сигналом в предлагаемых методах может служить изменение оптической плотности в максимумах светопогашения растворов красителей: для бриллиантового зеленого – 590 нм, для кристаллического фиолетового – 623 нм, интенсивность окраски пластинки пенополиуретана, полученной в результате сорбции, которую можно оценить с помощью спектроскопии диффузного отражения или при обработке изображения с помощью компьютерных программ цифровой обработки.

Подбор условий оптимального рН для сорбции ионных ассоциатов на ППУ производили используя ацето-аммонийные буферные растворы в диапазоне рН от 3 до 9, рН выше и ниже создавали добавлением соответствующего количества гидроксида натрия или соляной кислоты в раствор хлорида натрия. Сорбцию красителя на пластинку ППУ массой 1 г производили из 25 см³ раствора в течение 20 минут при перемешивании раствора на магнитной мешалке. Оптическую плотность растворов до и после сорбции измеряли при толщине светопоглощающего слоя 1 см относительно воды на спектрофотометре Shimadzu UV Spectrophotometer UV-1800. Для изучения сорбции использовали перекристаллизованный перхлорат калия квалификации ч.д.а., бриллиантовый зеленый в форме сульфата, кристаллический фиолетовый - хлорида, использовали 0,1 %-ные водные растворы трифенилметановых красителей и раствор KClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Для проведения сорбции готовили рабочие растворы перхлората и красителей разбавлением исходных дистиллированной водой.

Подбор оптимальных по рН раствора условий ведения аналитических реакций вели так, чтобы при выбранном рН наблюдалась максимальная сорбция

ионного ассоциата при минимальной сорбции красителя в отсутствие перхлорат-ионов: оптимальный рН для бриллиантового зеленого – 2,8, для кристаллического фиолетового – 6,4. При указанных значения рН раствора изучали термодинамику сорбции красителя в диапазоне концентраций для бриллиантового зеленого $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Моль/дм³, для кристаллического фиолетового – $3 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ Моль/дм³, а также красителей в том же диапазоне концентраций в присутствии перхлорат-иона с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ Моль/дм³ из 25 см³ раствора пластинкой ППУ с точно известной массой от 0,06 до 0,08 г. Полученные изотермы хорошо аппроксимируются в рамках модели Ленгмюра, результаты изучения термодинамики сорбции представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные термодинамические характеристики сорбции на ППУ бриллиантового зеленого и кристаллического фиолетового, а также их ИА с ClO_4^-

	$A_{\text{пр}}$, ммоль/дм ³	K_L
Кристаллический фиолетовый (хлорид)	0,71	332,24
Ионный ассоциат кристаллического фиолетового с ClO_4^-	4,42	222,32
Бриллиантовый зеленый (сульфат)	6,67	35,339
Ионный ассоциат бриллиантового зеленого с ClO_4^-	65,19	9,403

$A_{\text{пр}}$ при сорбции красителя в виде ионного ассоциата превышает $A_{\text{пр}}$ для красителя в виде хлорида для кристаллического фиолетового в 6,3 раза, бриллиантового зеленого в виде сульфата – в 9,8 раз. Константы Ленгмюра при сорбции ионных ассоциатов меньше – что свидетельствует о предполагаемом многими авторами экстракционном механизме сорбции ионных ассоциатов [2, 3, 4].

Для серий градуировочных растворов, содержащих перхлорат-ион в диапазоне от 2,5 до 30 мкг для бриллиантового зеленого $C=1 \cdot 10^{-4}$ Моль/дм³, для кристаллического фиолетового с $C=2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ – в диапазоне от 2,5 до 17,5 мкг в 25 см³ раствора получены линейные градуировочные графики в координатах $m(\text{ClO}_4^-)$ – ΔA . Коэффициент чувствительности немного больше для кристаллического фиолетового из-за большего молярного коэффициента светопогашения, однако градуировочный график с бриллиантовым зеленым охватывает в два раза больший диапазон концентраций перхлората.

Данные аналитические реакции можно использовать для определения перхлоратов в травильном растворе при производстве поверхностных пластин свинцовых аккумуляторов, т.к. присутствующие хлорид, сульфат – ионы в количествах превышающих содержание перхлората в 100 раз не мешают определению.

1. Н. Пурреза, Х. Заввар Мусави // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 9. – С. 921–923.

2. С.В. Химченко, Л.П. Экспериандова // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т.4, №2. – С.108

3. А.В. Семенов, М.В. Дьяков, Е.В. Веселова, В.Л. Збарский // Успехи в химии и в химической технологии. – 2010. – Т.24. – С. 62-68.

4. С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри. Пенополиуретан. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. - М: Краснодар.- 2009. - С.8-12.

Спектральные приборы на основе офисного планшетного сканера для практикума по аналитической химии

Осколок К.В., Шульц Э.В., Моногарова О.В., Чапленко А.А.

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

oskolok@analyt.chem.msu.ru, k_oskolok@mail.ru

Успех в изучении основ инструментальных методов анализа студентами-химиками высших учебных заведений в значительной степени зависит от эффективности структурной и технической организации практикума по аналитической химии. Подготовка квалифицированного химика-аналитика немаловажна без освоения им современного спектрометрического, электрохимического и хроматографического оборудования. К сожалению, приобретение необходимых аналитических приборов в достаточном количестве для многих вузов на постсоветском пространстве является трудной, а иногда и невыполнимой задачей, вследствие ограниченного бюджетного финансирования. С другой стороны, коммерческие приборы имеют сложную и закрытую архитектуру, характеризуются высоким уровнем автоматизации процесса измерений и ориентированы производителем на использование, прежде всего, для серийных анализов в аккредитованных лабораториях, а отнюдь не для учебного процесса. В результате, для многих студентов химических и смежных специальностей аналитический прибор остаётся, как правило, лишь «чёрным ящиком», безликим и непонятным дополнением к компьютеру.

В связи с этим, весьма актуальна разработка простых и доступных приборов для практикума по аналитической химии. Важными особенностями таких адаптированных средств измерения должны стать открытость и наглядность архитектуры, очевидность принципов функционирования, модульность конструкции, взаимозаменяемость функциональных узлов и предельно низкая стоимость.

В настоящей работе представлен прототип аппаратно-программного комплекса (АПК), в состав которого входит набор приставок к офисному планшетному сканеру, позволяющих выполнять анализ жидких проб методами оптической молекулярной спектрометрии. Отличительными особенностями АПК являются:

- измерение аналитического сигнала в широком диапазоне значений влияющих экспериментальных факторов за один проход каретки сканера;
- ручной или автоматизированный выбор оптимальных условий формирования аналитического сигнала из заведомо избыточного массива данных;
- возможность измерения абсорбционного спектра (при работе в режиме регистрирующего фотоколориметра);
- использование бесплатного программного обеспечения (графический редактор, табличный процессор) для обработки цифровой информации;
- низкая стоимость каждой приставки (не более 1-2 тыс. руб.).

Эффективность предложенного конструктивного решения продемонстрирована в докладе на примере выполнения ряда классических задач практикума:

- цветометрическое определение салициловой кислоты в аспирине;
- фотометрическое определение аналитической концентрации красителя метилового оранжевого в водных растворах различной кислотности;
- нефелометрическое определение сульфат-ионов в водных растворах;
- флуориметрическое определение рибофлавина в инъекционных растворах.

Тонкослойная хроматография, как метод анализа смесей органических и теллурорганических соединений

Лактюхин К.А., Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П.Королёва, г. Самара,
xiredn@mail.ru*

Халконы являются важным классом органических соединений. Некоторые из них содержатся в растениях и обладают высокой биологической активностью. Синтетические халконы получают реакцией альдольной конденсации, катализируемой кислотами или щелочами. В данных условиях реакция конденсации является обратимой, и, часто, проходит с низкими выходами. Альтернативными катализаторами для реакции альдольной конденсации могут служить диарилтеллуриды.

Несмотря на то, что для анализа многих халконов успешно применяются методы тонкослойной хроматографии [1] или высокоэффективной жидкостной хроматографии [2], содержание в реакционных смесях высокорективных теллурорганических соединений во многом осложняют разделение и анализ халконов. Теллурорганические соединения для анализа требуют использования специфических подвижных фаз, так как способны вступать в реакции с компонентами подвижной фазы, в значительной степени изменяя структуру и свойства. Именно поэтому исследование способов разделения и анализа смесей, содержащих одновременно сложные органические и теллурорганические соединения является актуальным.

В данной работе исследовалось хроматографическое поведение исходных соединений и продуктов реакции альдольной конденсации в присутствии в качестве катализаторов ди(4-метоксифенил)теллурида и ди(4-диметиламинофенил)теллурида. Было показано, что определять компоненты реакционных смесей целесообразно в режиме обращенно-фазовой тонкослойной хроматографии при использовании подвижных фаз состава ацетонитрил – вода – трифторуксусная кислота или ацетонитрил – метанол – вода – трифторуксусная кислота.

1. S.A.J. Zaat, C.A. Wijffelman, H.P. Spaink, A.A.N. van Brussel, R.J.H. Okker, B.J.J. Lugtenberg // *Journal of Bacteriology*. 1987. V. 169(1). P. 198.

2. 40. L. Jayasinghe, B.A.I.S. Balasooriya, W. Chintha Padmini, N. Hara, Y. Fujimoto // *Phytochemistry*. 2004. V. 65. P. 1287.

Модифицирование ионообменника амберлита нитрозо-R-солью для концентрирования и извлечения меди (II)

Максумова А.М.¹, Тамаева С.Д.¹.

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», химический факультет, кафедра аналитической и фармацевтической химии, Махачкала, Российская федерация
abay.maksumova2016@yandex.ru

В настоящее время интенсивно развиваются методы с использованием иммобилизованных органических реагентов на различных типах носителей для определения тяжелых металлов. Новое научное направление, связанное с применением в химическом анализе реагентов, иммобилизованных на поверхности различных носителей, является весьма перспективным. Такие реагенты повышают чувствительность и избирательность определения многих элементов. Снижение предела обнаружения достигается концентрированием определяемых ингредиентов из относительно большого объема раствора в фазе сорбента. В отличие от экстракционного концентрирования, сорбционные методы не требуют использования органических растворителей, а потому безопасны для здоровья.[1]. Сами сорбенты нетоксичны и легко отделяются от раствора фильтрованием, что делает анализ более экспрессным. Существует практически неограниченное количество возможностей для направленного изменения химико-аналитических свойств сорбентов посредством модифицирования их органическими реагентами [2].

Целью данной работы является получение нового сорбента путем модификации анионообменного сорбента амберлит IRA-400 нитрозо-R-солью и изучение возможности его применения для концентрирования и извлечения микроколичеств меди.

В качестве сорбента выбран анионит высокоосновный Амберлит IRA-400. Высокоосновный анионит полистирольного типа получают методом полимеризации, содержит четвертичную аммоновую группировку. В качестве модификатора использовали нитрозо-R соль с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Изучение спектров поглощения раствора нитрозо-R-соль в зависимости от кислотности показывает, что кривые имеют постоянный максимум при $\lambda=370$ нм. Расчёт равновесной концентрации НРС проводили по градуировочной зависимости, обработанной программой *MicrosoftOfficeExcel* 2010 и описываемой уравнением $y=0,0449x-0,0062$ и величиной достоверности аппроксимации $R^2=0,9983$.

Установление оптимальных условий сорбции начали с подбора рН, при котором наблюдали наибольшую сорбцию. По полученным данным можно сделать вывод, что оптимальной кислотностью среды для сорбции нитрозо-R-соли на амберлите является интервал рН 2,0-3,0.

При выбранном значении кислотности изучили время достижения сорбционного равновесия. Оптимальное время контакта фаз в системе НРС-АМБ составило 40 мин. По истечении 40 мин, значение степени сорбции практически не менялась.

Статическая емкость сорбента по реагенту составила 158 мг/г. Для определения диапазона определяемых концентраций меди (II) модифицированным анионитом получены спектры диффузного отражения для всех компонентов систем. В случае сорбции меди важнейшую роль играет кислотность раствора. Так как в сильнощелочной среде ионы меди гидролизуются, поэтому сорбцию проводили в кислой и нейтральной средах

Максимальную сорбцию меди модифицированным сорбентом наблюдали при рН 6,0. Оптимальное время сорбции ионов Cu^{2+} составило 20 мин. По достижении этого времени сорбция остается постоянной.

В статическом режиме определена ёмкость модифицированного сорбента по отношению к ионам меди. По точке перегиба кривой насыщения нашли статическую емкость по ионам меди. Статическая емкость меди составила 15,36 мг/г.

Выводы

1. По спектрам нитрозо-R-соли при различной кислотности определена область максимального поглощения модификатора $\lambda=380$ нм.
2. В статическом режиме изучены условия сорбции: кислотность среды (рН), время контакта фаз ($\tau_{\text{мин}}$), емкость анионита по отношению к модификатору (СЕС_R);
3. Установили оптимальные условия сорбции нитрозо-R-соли на анионите АМБ IRA-400 (рН 3,0; $t=40$ мин.; $\text{СОЕ}=158$ мг/г).
4. Методом твердофазной спектроскопии изучены условия сорбции меди АМБ-НРС. Установлено, что ионы меди образуют полимерное комплексное соединение с МС при рН 6,0; $t=20$ мин; $\text{СОЕ}=15,36$ мг/г.

Список использованной литературы:

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М.// Химические тест методы анализа // М., 2002. С.304
2. Рамазанов А.Ш., Магомедов К.Э., Татаева С.Д.// Аналитика и контроль. 2012. т. 16. №4.с.1.

Экстракция наркотических веществ органическими растворителями из их водных растворов

Лецев С.М.¹, Михнюк О.Н.², Панова Е. И.¹

¹Белорусский Государственный Университет, г. Минск

²Учреждение образования ГИПК и ПК таможенных органов Республики

Беларусь, г. Минск,

mikhniuk.volha@yahoo.com

В настоящее время в Республике Беларусь, как и во всем мире, обостряется проблема наркомании и незаконного оборота подконтрольных веществ. Ситуация усугубляется стремительным появлением новых неизученных соединений с очень малыми активными дозами и крайне высокой токсичностью. Поэтому актуальным является разработка методик надежного определения такого рода веществ в различных матрицах (таблетки, марки и т.д.).

Известно, что одним из самых эффективных методов идентификации и определения наркотических веществ в смесях с различными наполнителями (модифицированный крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, лактоза, сахароза, камеди и т.д.) является метод газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. Между тем, в виду сложности состава матриц применение данного метода может существенно осложниться и в ряде случаев становиться невозможным из-за мешающего влияния наполнителей (ложные пики, высокий фон и т.д.). Поэтому необходимо отделить матричные компоненты от аналитов, содержание которых может быть крайне низким. Известно, что эффективным способом разделения, выделения и концентрирования различных веществ является жидкостная экстракция. Экстракция наркотических веществ в различных экстракционных системах изучена недостаточно.

Нами было систематически изучено распределение ряда наркотических веществ (дифеноксилат, метадон, диазепам, клобазам, метилфенидат, золпидем, альпразолам, клобазам, метилфенидат, кодеин, альпразолам) в системах гексан-вода, хлороформ-вода, а также гексан и хлороформ-водные растворы карбоната калия. Рассчитаны константы распределения (P) изученных веществ между гексановой и водной фазами, значения P составили от 10^{-4} до 500. Для системы гексан-вода проведено сопоставление экспериментальных и рассчитанных при помощи метода групповых инкрементов констант распределения. Обсуждены причины отклонений экспериментальных данных от расчетных.

На основании полученных величин P , закономерностей их изменения в зависимости от природы органической фазы, а также содержания соли в водном растворе предложены варианты методик пробоподготовки различных объектов при их хроматографическом анализе на содержание исследованных наркотических веществ. В частности, наиболее гидрофобные вещества (дифеноксилат, метадон, диазепам) следует экстрагировать гексаном из водного раствора матрицы. Умеренно гидрофобные (клобазам, метилфенидат, золпидем, альпразолам, лорметазапам, кодеин) вещества следует извлекать хлороформом из водного раствора матрицы. Наиболее гидрофильные вещества (эфедрин, оксикодон) следует извлекать хлороформом из насыщенного водного раствора карбоната калия. При этом реализуется эффективное удаление матричных компонентов и получение надежных и достоверных результатов.

Сорбционное концентрирование молибденовых гетерополикислот фосфора и кремния и последующее их определение различными инструментальными методами

Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова; 119991, г. Москва, Ленинские горы, д., стр.3
tikhomirova-tatyana@yandex.ru*

Важной задачей экологического контроля природных водоемов является наблюдение за содержанием в воде биогенных элементов, к числу которых относятся фосфор и кремний. Эти элементы играют существенную роль в метаболизме растительных и животных организмов водоемов. Особенно необходим контроль за содержанием фосфора, концентрация которого в особо чистых закрытых водоемах не превышает значения 2 мкг/л. Наиболее распространенными формами, в виде которых концентрируют и определяют фосфор и кремний, являются гетерополикислоты (ГПК): молибдофосфорная (МФК), молибдованадофосфорная (МВФК) и молибдокремниевая (МКК). Для одновременного определения кремния и фосфора перспективно использовать рентгенофлуоресцентную спектроскопию и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Для определения низких содержаний этих элементов требуется предварительное концентрирование. Удобно использовать сорбционное концентрирование, которое обеспечивает хорошую селективность, высокие значения коэффициентов концентрирования, технологично, хорошо сочетается с методами последующего определения.

Для выбора наиболее эффективного сорбента и условий извлечения МФК, МВФК и МКК из водных растворов изучена сорбция ГПК на сорбентах: Amberlite XAD-7, Amberlite XAD-8, пенополиуретане (ППУ 5-30), а также ионных ассоциатов ГПК с три-н-октиламином (ТОА) на парафинизированных целлюлозных фильтрах. Предложены методики для определения фосфора и кремния в различных типах вод. Методика, основанная на предварительном концентрировании МФК и МКК на сорбенте Amberlite XAD-8 в динамическом режиме, десорбции ацетонитрилом и дальнейшем определении ГПК в концентрате методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием, позволяет определять фосфат- и силикат-ионы в природных водах с пределом обнаружения 0,5 и 0,02 мкг/л для кремния и фосфора, соответственно.

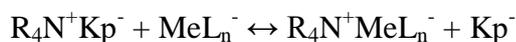
Разработана простая, экспрессная методика определения фосфора в виде МВФК на фоне 100-кратных количеств кремния методом спектроскопии диффузного отражения с предварительным сорбционным концентрированием на пенополиуретане. Методика использована для определения фосфат-ионов в морской воде. Предел обнаружения составил 10 мкг/л. Найдены условия совместного концентрирования фосфора и кремния в виде ионных ассоциатов ГПК с ТОА на фильтрах и их последующего рентгенофлуоресцентного определения. Методика предложена для анализа питьевых вод. Предел обнаружения составил 20 мкг/л и 40 мкг/л для фосфора и кремния соответственно.

Математическое моделирование экстракционного разделения металлов

Гулевич А.Л., Дорменева Е.Е., Рахманько Е.М.
Белорусский государственный университет, г.Минск
a.l.gulevich@mail.ru

Анионообменная экстракция металлокомплексов может быть эффективно использована для выделения, концентрирования и разделения металлов. В водных растворах металл – лиганд, в зависимости от химической природы металла и лиганда возможно образование до 8 комплексов, из которых только несколько являются анионными. Из этих анионных комплексов, как правило, экстрагируются только металлокомплексы одного вида. В большинстве случаев это однозарядные комплексы, как это наблюдается для галогенидных комплексов ртути (2), висмута (3), золота (1) и (3), таллия (3). Превалирующая экстракция двухзарядных комплексов встречается значительно реже и здесь можно привести примеры экстракции бромидных комплексов кадмия (2), тиоцианатных комплексов цинка, кадмия и ртути (2).

Реакцию анионообменного экстракционного извлечения однозарядного анионного металлокомплекса можно записать в виде:



Зная условную или концентрационную константы обмена металлокомплекса можно всегда рассчитать степень экстракции металла R_{Me} . Степень экстракции металла является сложной функцией от многих параметров. Она зависит от pH раствора, равновесной концентрации лиганда, соотношения объемов фаз. Поэтому расчет оптимальных параметров экстракции каждого металла является сложной задачей, которая может быть эффективно решена методами математической оптимизации средствами системы компьютерной математики Mathematica.

Задача расчета оптимального состава водной фазы усложняется еще и протеканием ряда побочных реакций: распределением незаряженных комплексов MeL_n^0 между водной и органической фазами, а также соэкстракцией анионов лиганда по анионообменному механизму.

В данной работе приведены результаты математического моделирования экстракции тиоцианатных комплексов Zn, Cd, Hg, Co. Моделирование проведено методами численной нелинейной оптимизации с использованием ряда специальных функций Mathematica, а также разработан графический вывод оптимальных параметров экстракционной системы.

Используя полученные ранее значения условных и концентрационных констант обмена металлокомплексов, смоделированы оптимальные условия разделения некоторых пар металлов в виде их тиоцианатных комплексов.

Экстракция анионов липоевой кислоты высшими четвертичными аммониевыми солями

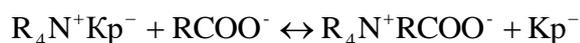
Гулевич А.Л.¹, Зинькова Т.Н.², Рахманько Е.М.¹

¹Белорусский государственный университет, г.Минск

²Белорусский государственный технологический университет, г.Минск
a.l.gulevich@mail.ru

Липоевая кислота интенсивно используется для лечения некоторых заболеваний печени, различных отравлений, глаукомы и др. В настоящее время для ее количественного определения используются преимущественно спектрофотометрические, потенциометрические и хроматографические методы. Альтернативным методом количественного определения липоатов может являться экстракционная фотометрия, сочетающая высокую селективность определения и простоту аналитического определения.

Для определения липоат-анионов предлагается использовать анионообменную реакцию:



где $R_4N^+Kp^-$ - четвертичная аммониевая соль в форме кислотного красителя.

Исследована анионообменная экстракция аниона липоевой кислоты толуольными растворами 2,4-динитрофенолята тринонилоктадециламмония, определена концентрационная константа обмена $K_{днф}^{лк^-} = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ и установлено положение аниона липоевой кислоты в анионообменном экстракционном ряду.

Исследовано влияние природы растворителя ЧАС на экстрагируемость липоевой кислоты. Установлено, что 1,0 молярные растворы октанола-1 и хлороформа увеличивают константу обмена $K_{днф}^{лк^-}$ на 2,0 и 0,7 порядка соответственно.

Исследовано влияние сольватирующих добавок – производных трифторацетофенона на экстрагируемость аниона липоевой кислоты. Установлено, что все исследованные сольватирующие добавки резко увеличивают экстрагируемость анионов липоевой кислоты (на 1,5 – 2,8 порядка при концентрации добавок $10^{-3}M$) и величина эффекта пропорциональна содержанию добавки в фазе экстрагента.

Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения липоевой кислоты, которая апробирована при анализе лекарственного препарата «Диалипон». В анализируемом препарате найдено $29,6 \pm 1,4$ мг/мл липоевой кислоты при заявленном содержании 30 мг/мл, что подтверждает правильность разработанной методики.

Сорбционные свойства торфа диспергированного

Косолапова Н. И., Плаксина И. Н., Мирошниченко О. В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Курский государственный университет», г. Курск, Россия
olvlmiroshnichenko@gmail.com

В настоящее время активно развивается направление, связанное с разработкой многофункциональных биологически активных препаратов на основе природного сырья. Благодаря сложному составу торф считается перспективным источником биологически-активных компонентов (гуминовых веществ, лигнина, целлюлозы и т.д.), строение и свойства которых обуславливают возможность использования торфа после соответствующей обработки в качестве препарата, обладающего энтеросорбционными свойствами [1]. При разработке и стандартизации новых видов детоксикаутов необходимо определить их сорбционную емкость и сравнить ее с уже зарегистрированными аналогами [2].

В качестве изучаемого энтеросорбента выступил торф месторождения «Дедово поле» Вологодской области, диспергированный в водной среде до размеров частиц 40-60 нм с использованием технологии ультразвукового кавитационного диспергирования при высоком статическом давлении, разработанной ООО ТПК «КАВИТА», представляющий собой черно-коричневую пастообразную массу. Фракционный состав (табл. 1) органического торфа диспергированного определяли по методу Бамбалова Н.Н., Беленькой Т.Я. [3].

Таблица 1.

Фракционно-групповой состав органической составляющей торфа диспергированного

Определяемый параметр*			Фактическое значение результатов испытаний, % $x \pm \Delta$
Общее содержание органического вещества (ОВ)			90,0 \pm 3,4
Массовая доля ОВ фракции Б			6,5 \pm 0,7
Массовая доля ОВ	щелочной фракции	ГК	50,1 \pm 2,6
		ФК	3,3 \pm 0,3
Массовая доля ОВ фракции ВР и ЛГ			22,9 \pm 0,9
Массовая доля ОВ фракции ТГ			3,5 \pm 0,3
Массовая доля ОВ фракции НО			3,7 \pm 0,2

Б – битумы, ГВ – гуминовые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, ВР – водорастворимые вещества, ЛГ – легкогидролизующие вещества, ТГ – трудногидролизующие вещества (целлюлозы), НО – негидролизующий остаток (лигнин)

* расчет массовых долей ОВ каждой фракции произведен на абсолютно-сухое вещество образцов

В качестве препаратов сравнения использовали зарегистрированные лекарственные препараты: Уголь активированный (угольные энтеросорбенты), Фильтрум-СТИ и Полифепан (энтеросорбенты на основе лигнина гидролизного).

Сорбцию проводили из модельных растворов имитирующих среду двенадцатиперстной кишки с рН 7,5 (0,9% раствор NaCl, рН которого доведен с помощью гидрокарбоната натрия до значения 7,5). Время контакта навески сорбента с веществом – маркером 30 мин.

Показано, что для изученных систем «метиленовый синий – сорбент» характерны изотермы лэнгмюровского типа, так как обратная величина удельной

адсорбции в значительной области концентраций есть линейная функция обратной величины равновесной концентрации метиленового синего в растворе.

Для изученных препаратов из уравнения Лэнгмюра найдены значения коэффициента распределения (D) и сорбционная емкость по метиленовому синему (CE). По результатам проведенных исследований с учетом рекомендаций представленных в ГОСТ 13144-79 [4] была рассчитана удельная поверхность ($S_{уд}$) в m^2/g исследуемых образцов по адсорбции метиленового синего. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные параметры сорбции метиленового синего

Образец	$CE, mg/g$	$S_{уд}, m^2/g$	D
Торф диспергированный	357,14	712,78	50,64
Уголь активированный	588,24	1173,83	2,77
Полифепан	56,82	113,38	11,28
Фильтрум-СТИ	89,29	178,17	9,38

В ходе исследования было выявлено, что торф диспергированный (ТД) проявляет энтеросорбционные свойства, активность которых по метиленовому синему превышает активность препаратов на основе лигнина – значения сорбционной емкости ТД в 6 раз больше, чем у Полифепана и в 4 раза, чем у Фильтрум-СТИ. Значение сорбционной емкости ТД меньше, чем у Угля активированного в 1,6 раза, однако значение коэффициента распределения выше в 18 раз, что может свидетельствовать о хороших кинетических характеристиках сорбционного процесса.

Использование торфа диспергированного в качестве энтеросорбента является обоснованным и перспективным.

1. Инишева Л.И., Юдина Н.В., Соколова И.В., Ларина Г.В., Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов [Текст] // Л.И. Инишева, Н.В. Юдина, И.В. Соколова, Г.В. Ларина – Химия растительного сырья – АлтГУ: - 2013 - №4 - С. 5.
2. Исмаилов М.Г., Махаматов Х.М., Исмаилов П.Л. Высокоэффективный углеродный сорбент медицинского назначения из хлопкового лигнина [Текст] // Химико-фармацевтический журнал. – 2000. – №12, Т.34. С. 38–40.
3. Дементьева Т.В. Физикохимия и биология торфа. Руководство по методам изучения трансформации органического вещества торфов: методическое пособие [Текст] // Т.В. Дементьева, О.Ю. Богданова, Н.А. Шинкеева. – Томск: Томский ЦНТИ, 2011. С. 46–56.
4. ГОСТ 13144-79 Графит. Методы определения удельной поверхности. [Текст] // 01.01.1981 – М.: ИПК изд-во стандартов.- 1981. – 7 с.

Методология применения жидкостной экстракции для пробоподготовки воды, почвы и различных видов сельскохозяйственных и пищевых продуктов при контроле их экологической безопасности хроматографическими методами

Заяц М.Ф.¹, Лецев С.М.²

¹*РУП «Институт защиты растений», Минский район, а/г Прилуки*

²*Белорусский государственный университет, г. Минск*

mikhail_zayats@tut.by

Вопросы контроля качества и безопасности сельскохозяйственной продукции и объектов окружающей среды по показателям содержания в них характеристических и чужеродных компонентов в настоящее время чрезвычайно актуальны. Несмотря на широкие возможности хроматографии, наиболее часто используемой для решения указанной проблемы, использование этого метода затруднено или даже невозможно без предварительной пробоподготовки анализируемого объекта.

Одним из наиболее простых и в то же время эффективных методов пробоподготовки, предусматривающих разделение матричного и примесного компонентов, является жидкостная экстракция. Однако до сих пор не сформулирован алгоритм выбора подходящей экстракционной системы и условий проведения процесса экстракции.

Предлагается методология выбора оптимальной экстракционной системы, основанная на систематическом изучении экстракции модельных веществ, матричных и примесных компонентов в различных экстракционных системах и обобщении полученных данных на основе принципа аддитивности энергии Гиббса распределения, или метода групповых инкрементов. Групповые инкременты характеризуют свойства экстракционных систем по отношению к веществам, содержащим эти группы. Зависимости групповых инкрементов от природы и состава фаз экстракционных систем используются для оценки констант распределения веществ и выбора оптимальной экстракционной системы.

В частности, замена системы гексан – вода на систему низшие спирты – насыщенный водный раствор K_2CO_3 приводит к росту инкремента метиленовой группы с 0,63 до 1,51, а инкремента гидроксильной группы с -3,8 до -1,0. Это дает возможность эффективно извлекать из водных растворов чрезвычайно гидрофильные вещества, такие как спирты и даже полиолы. Замена воды на ацетонитрил приводит к падению инкремента метиленовой группы до 0,13, что, несмотря на рост инкрементов полярных групп, обеспечивает высокую степень извлечения гидрофобных веществ из углеводородных растворов.

Изучена экстракция молекулярных форм различных классов органических веществ в экстракционных системах органический растворитель – вода и растворы солей, углеводород – полярные органические растворители и водно-органические смеси, а также диссоциативная экстракция органических кислот и оснований в указанных системах. Найдено, что в зависимости от природы фаз экстракционной системы и природы вещества диапазон варьирования констант и коэффициентов распределения составляет от $<10^{-9}$ до $>10^9$, а экспериментальные и рассчитанные с использованием инкрементов константы распределения в большинстве случаев хорошо согласуются.

Данная методология позволила разработать эффективные методики пробоподготовки почвы, овощей, фруктов, алкогольных и безалкогольных напитков, растительных масел и т.д. при их хроматографическом анализе на

содержание как гидрофильных (спирты, гликоли, некоторые пестициды), так и гидрофобных примесей (в основном пестицидов). Методики отличаются простотой исполнения, а также позволяют резко снизить пределы обнаружения аналитов.

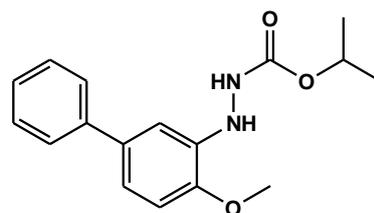
Экстракционная пробоподготовка яблок и огурцов для определения остаточных количеств инсектицида бифеназата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Заяц М.Ф., Кивачицкая М.М., Заяц М.А.

РУП «Институт защиты растений», Минский район, а/г Прилуки
mikhail_zayats@tut.by

Большинство применяемых в сельском хозяйстве пестицидов является довольно стойкими веществами и сохраняется в продукции вплоть до момента уборки урожая в неизменном виде. В то же время некоторые пестициды являются не устойчивыми к воздействию внешних факторов и быстро метаболизируют. Иногда вещества настолько неустойчивы, что их концентрацию не удается зафиксировать даже в экстрактах, получаемых при пробоподготовке анализируемой продукции. Одним из таких веществ является бифеназат (рис).

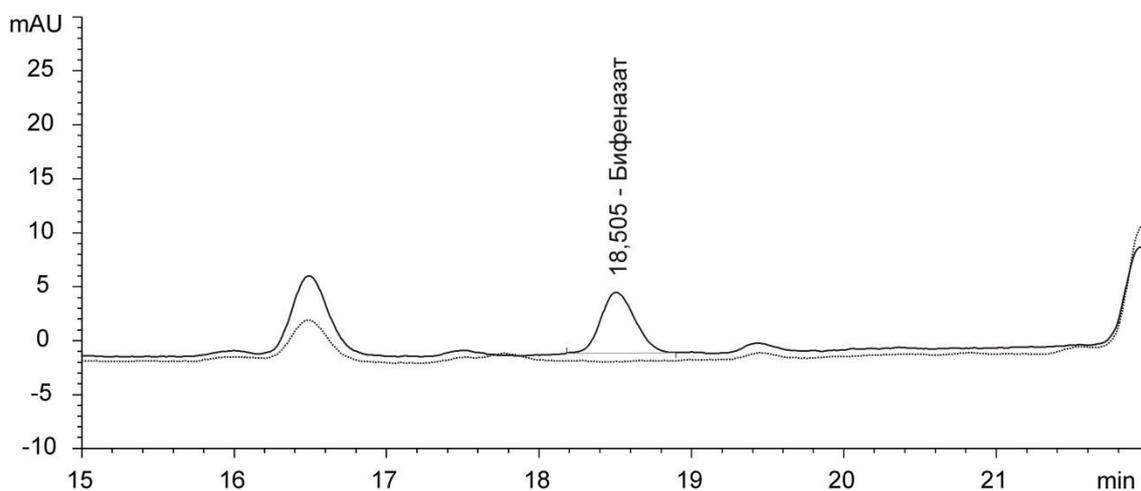
В структуру бифеназата входит гидразиновая группа, которая легко окисляется в диазеновую (дииминовую) даже под воздействием кислорода воздуха. Поэтому перед хроматографическим анализом приходится восстанавливать бифеназат-диазен в бифеназат, например, 1% раствором аскорбиновой кислоты.



На сегодняшний день известен ряд методик определения бифеназата. Все они основаны на использовании жидкостной хроматографии с высокоселективным детектированием (тандемный масс-спектрометрический, флуоресцентный и окислительный кулонометрический электрохимический детекторы). Такие приборы в Беларуси пока не нашли широкого распространения и часто используются для решения специфических научных задач. При этом стадия пробоподготовки, непосредственно предшествующая хроматографическому анализу, помимо восстановления бифеназат-диазена в бифеназат, включает экстракцию подкисленным или неподкисленным ацетонитрилом, очистку экстрактов с помощью дорогостоящих сорбентов в колоночном или дисперсионном варианте, очистку методом жидкостной экстракции и др. Поэтому разработка простой методики пробоподготовки яблок и огурцов для определения остаточных количеств бифеназата на доступном хроматографическом оборудовании представляется актуальной задачей.

На основании экспериментально определенных констант распределения (Р) нами показано, что для очистки ацетонитрильных экстрактов, полученных из растительного материала, может успешно использоваться экстракционная система гексан – смесь воды и ацетонитрила (4–1, по объему). При этом получаемые после очистки образцы достаточно чистые, чтобы можно было определять остаточные количества бифеназата ниже максимально допустимого уровня с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием.

Наложенные хроматограммы образцов яблок без добавки (пунктирная линия) и с добавкой 0,05 мг/кг бифеназата (сплошная линия), подготовленные по изложенной выше методике, приведены ниже на рисунке.



Метрологические параметры метода приведены в таблице.

Анали- зируемый объект	МДУ, мг/кг	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 6				
		Предел	Диапазон	Среднее значение определения	Стандартно е	Довер. интервал среднего, %
яблоки	0, 7	0,05	0,05 -1,0	78,1	3,0	± 2,4
огурцы	0, 5	0,05	0,05 -1,0	74,4	1,1	± 0,9

Таким образом, разработанная методика является очень простой, надежной, экспрессной, довольно дешевой, характеризуются хорошей точностью, повторяемостью результатов и низкими пределами определения, что позволяет определять бифеназат на уровне, равном или ниже максимально допустимого в яблоках и огурцах.

Разработанная методика была апробирована и успешно использована в лаборатории динамики пестицидов РУП «Институт защиты растений» для анализа образцов яблок и огурцов на содержание остаточных количеств бифеназата после применения препарата Биомайт, КС (240 г/л бифеназата) на данных культурах.

Усовершенствованная методика пробоподготовки при определении остаточных количеств 69 пестицидов в зерне озимой пшеницы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Заяц М.Ф.¹, Лецев С.М.², Заяц М.А.¹

¹*РУП «Институт защиты растений», Минский район, а/г Прилуки*

²*Белорусский государственный университет, г. Минск*

mikhail_zayats@tut.by

Несмотря на широкие возможности хроматографических методов по одновременному определению в пищевой продукции большого числа пестицидов на уровне следовых количеств, успешность анализа часто определяется эффективностью предварительной пробоподготовки. В настоящее время наиболее популярные методы подготовки проб для совместного определения остаточных количеств пестицидов обычно многостадийны и/или подразумевают использование дорогостоящих реагентов. Кроме того, получаемые экстракты, как правило, сильно разбавлены из-за необходимости снижения высокой концентрации матричных компонентов и низкой эффективности и селективности стадий очистки экстракта.

На основе экспериментальных данных разработана и валидирована усовершенствованная методика совместного определения остаточных количеств 69 пестицидов различных классов (амиды, анилопиримидины, динитроанилины, имидазолы, карбаматы, карбанилаты, морфолины, неоникотиноиды, органофосфаты, органотиофосфаты, пиретроиды, симметризины, сложные эфиры, стробилурины, тиокарбаматы, триазолы и др.) в зерне озимой пшеницы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Экстракционная методика пробоподготовки отличается простотой исполнения, малым расходом реактивов, экспрессностью и обеспечивает чистоту экстрактов, достаточную для получения воспроизводимых количественных результатов как минимум при 200 анализах. Методика основана на экстракции пестицидов ацетонитрилом из увлажненного измельченного зерна с добавкой NaCl и K₂CO₃ и последующем упариванием экстрактов. Степени извлечения определяемых веществ из зерна озимой пшеницы при уровнях добавок 10,0, 20,0 200 мкг·кг⁻¹ составляли 76-118 % при стандартных отклонениях определения, не превышающих 9 %. Пределы обнаружения для всех исследованных пестицидов не превышали 0,01 мг·кг⁻¹. Пределы количественного определения пестицидов не превышали максимально допустимых уровней (МДУ) содержания остаточных количеств пестицидов в зерне хлебных злаков, установленных в Беларуси и Европейском Союзе. Площади пиков веществ в диапазоне концентрации от 50 до 3000 мкг·л⁻¹ линейно зависели от их концентрации в растворах. Значения коэффициентов детерминации при этом R² превышали 0,997. Разработанная методика была успешно использована для анализа зерна зерновых культур на остаточные количества пестицидов, проходивших регистрационные испытания в Беларуси в 2015-2016 гг.

**МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
В УЧРЕЖДЕНИЯХ
ОБРАЗОВАНИЯ**

Специфика преподавания курса по выбору «Прикладная химия» в педагогическом вузе

Суханкина Н.В., Козлова-Козыревская А.Л.
Белорусский государственный педагогический университет имени Максима
Танка, Минск
kozyrevskaya@tut.by

В рамках компетентностного подхода в содержании образования усиливаются междисциплинарный и практический аспекты. Этого можно достичь, с одной стороны, переориентацией содержания уже изучаемых дисциплин, включение проблемных ситуаций и задач, способы и технологии решения которых соответствуют будущей профессиональной деятельности студентов. С другой стороны, актуально введение в образовательный процесс новых дисциплин, имеющих практико-ориентированный, прикладной характер.

Современное состояние общества характеризуется проникновением химии во все сферы жизни людей: в строительство, быт, медицину, энергетику, сельское хозяйство, промышленность. Поэтому современный специалист химико-педагогического образования должен уметь показать учащимся, каким образом теоретические положения применяются в промышленных процессах производства жизненно важных материалов, а также в повседневной жизни. Эти задачи решаются при изучении учебной дисциплины по выбору студента «Прикладная химия», предусмотренной образовательным стандартом подготовки студентов педагогических вузов по специальности «Биология и химия». В педагогическом вузе данный курс, обладая определенной спецификой, играет большую роль в подготовке будущего учителя химии. В интеграции с другими дисциплинами профессиональной подготовки (неорганической, органической, аналитической, физической, биологической химии) курс прикладной химии знакомит студентов с условиями реализации химических процессов в промышленных масштабах, с получением и применением определенных продуктов в технологических процессах. Знания и практические умения, приобретаемые студентами на практических занятиях по дисциплине, дополняют систему профессиональных компетенций будущих специалистов химико-педагогического образования.

При изучении учебной дисциплины «Прикладная химия» студенты детально знакомятся с местом химии в ежедневной деятельности и быту человека; интеграцией химических знаний в общий социо-культурный контекст; с созданием целостного представления о химическом содержании предметов и явлений окружающей действительности; с пониманием взаимодействия химического производства и окружающей среды.

Изучение учебной дисциплины «Прикладная химия» должно обеспечить формирование у студентов академических, социально-личностных и профессиональных компетенций. Студент должен: уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач, владеть системным и сравнительным анализом; владеть исследовательскими навыками; уметь работать самостоятельно и иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером. В результате изучения учебной дисциплины студент должен знать основные глобальные эколого-химические проблемы и пути их решения; ингредиенты, которые входят в состав важнейших видов продуктов питания, парфюмерно-косметических товаров, лекарственных препаратов и средств бытовой химии, их химическую структуру и функции; химическую основу

действия веществ, входящих в состав этих видов продукции; простые способы оценки качества потребительской продукции, которая содержит химические компоненты. В ходе изучения учебной дисциплины студент должен уметь по ингредиентному составу средств бытовой химии, продуктов питания, косметических средств и т.п. определять назначение основных компонентов, оценивать качество продукции, а также факторы риска, связанные с ее применением; оценивать факторы экологической опасности, связанные с производством, переработкой и использованием основных видов химической продукции повседневного пользования; пользоваться литературными и электронными источниками информации для всестороннего анализа положительных и отрицательных сторон пользования материалами, процессами, веществами с точки зрения здоровья человека, охраны окружающей среды и общей целесообразности.

При реализации компетентного подхода в методиках и технологиях обучения делается акцент на развивающие технологии, основанные на активных формах и методах обучения, проектно-исследовательские методы, посредством которых расширяется и активизируется самостоятельная работа студентов. При изучении учебной дисциплины «Прикладная химия» студенты овладевают важнейшими приемами и алгоритмами решения расчетных и ситуационных химических задач. Все они связаны с различными сферами повседневной жизни человека, такими как стирка, личная гигиена, ремонт, эксплуатация автомобиля, борьба с вредителями сада и огорода, консервирование продуктов и др. В каждом задании описана конкретная ситуация или проблема, для решения которой необходимо привлечь знания из курсов аналитической, органической, общей химии, а в некоторых случаях также знания биологии и физики. Ситуационные задачи, по нашему мнению, занимают особое место среди эффективных средств формирования межпредметных и личностных достижений студентов.

Таким образом, изучение учебной дисциплины «Прикладная химия» позволит будущим учителям химии творчески применять полученные знания в различных видах деятельности: исследовании качества объектов окружающей среды, организации исследовательской работы в школьных научных обществах, создании школьных экологических центров, кружков.

Организация дополнительного образования взрослых на кафедре аналитической химии

Болвако А.К., Коваленко Н.А.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

bolvako@belstu.by

Система дополнительного образования взрослых в Республике Беларусь является одним из важнейших факторов социально-экономического развития страны. На ее основе осуществляется подготовка профессиональных кадров требуемого уровня квалификации для различных отраслей экономики. Белорусский государственный технологический университет задействован в этом процессе и осуществляет повышение квалификации и переподготовку работников и специалистов по ряду востребованных специальностей по профилю своей деятельности. Организация образования взрослых на высоком уровне невозможна без постоянного совершенствования научного, учебно-методического и информационного обеспечения образовательного процесса.

Подготовка инженеров-технологов и инженеров-химиков-технологов предполагает освоение таких учебных дисциплин, как аналитическая химия и физико-химические методы анализа. На кафедре аналитической химии при работе со слушателями Института повышения квалификации и переподготовки БГТУ используются следующие подходы.

1. Изложение лекционного материала с использованием компьютерных презентаций, видеоматериалов и компьютерного моделирования химико-аналитического эксперимента.

2. Компьютеризация лабораторных практикумов по всем преподаваемым дисциплинам за счёт внедрения:

– аппаратно-программных комплексов;

– прикладного программного обеспечения для обработки результатов анализа, оптимизации условий его проведения, количественной оценки неопределённости аналитических измерений, формирования отчётов о выполненных лабораторных работах;

– программного обеспечения для моделирования основных химико-аналитических операций и выполнения химико-аналитических расчётов;

– электронных рабочих журналов.

3. Создание условий для эффективной самостоятельной работы слушателей за счёт использования электронных версий учебных и учебно-методических пособий, курсов лекций, а также разработанного на кафедре прикладного программного обеспечения.

4. Использование системы дистанционного обучения на основе LMS Moodle для организации самоподготовки и текущего контроля знаний.

5. Широкое применение фонда оценочных средств на основе заданий профессионально-направленного содержания и базы многоуровневых многовариантных тестовых заданий.

Все перечисленные разработки внедрены в учебный процесс и успешно применяются на учебных занятиях со слушателями Института повышения квалификации и переподготовки, что позволяет осуществлять подготовку специалистов на высоком уровне в соответствии с современными требованиями.

Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: установление на хроматограмме рациональных параметров регистрируемых хроматографических зон

*Бузук А.Г., Винарский В.А., Юрченко Р.А., Санкевич Н.А.
Белорусский государственный университет, г. Минск
buzukag@gmail.com*

На кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета при изучении программы специального курса «Газовая хроматография» на примере выполнения письменных контрольных работ посвященных особенностям построения хроматограмм, реализуется возможность формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления.

При построении хроматограмм следует исходить из того, что основной задачей оптимальной методики хроматографического разделения является обязательное обеспечение требуемой эффективности разделения всех компонентов анализируемой пробы за минимально короткое время.

На начальном этапе построения хроматограмм всегда существует такая ситуация, когда необходимо четко определять границу, до достижения которой решения по ее разрешению еще можно принимать самому, а после которой следует обязательно руководствоваться уже существующими закономерностями хроматографических разделений.

Так, в качестве примера, студентам предлагается последовательное решение следующих задач:

Задача 1. Приведите возможное положение на хроматограмме максимумов пиков хроматографических зон при полном разделении трехкомпонентной смеси нормальных углеводородов с числом атомов углерода в молекуле 1, 2 и 4.

Наиболее рациональное решение этой задачи предполагает последовательное выполнение следующих этапов:

- установление местоположения на хроматограмме момента ввода анализируемой пробы;
- рациональный выбор хроматографической колонки используемой для разделения и характеристика таких ее основных параметров как ее длина и плотность упаковки сорбента в колонке через положение на хроматограмме максимума пика несорбирующегося компонента;
- установление последовательности появления компонентов анализируемой смеси на выходе из колонки;
- рациональный выбор положения на хроматограмме максимума хроматографической зоны первого из разделяемых компонентов;
- рациональный выбор положения на хроматограмме максимума пика второго из разделяемых компонентов;
- осознанное использование уже существующего уравнения связи между параметрами удерживания соединений, являющихся соседними членами одного и того же гомологического ряда и параметром удерживания несорбирующегося компонента (с учетом особенностей использования уравнения связи в том случае, если разделяемые компоненты не являются соседними членами гомологического ряда).

Далее, целесообразно предложить для решения следующую задачу, предусматривающую усвоение и других теоретических положений.

Задача 2. Учитывая уже установленные в задаче 1 положения максимумов пиков хроматографических зон разделяемых углеводов, приведите вид хроматограммы, если пики имеют форму равнобедренных треугольников, а величины площадей пиков разделяемых соединений одинаковы.

Наиболее рациональное решение этой задачи предполагает последовательное выполнение следующих этапов:

- выбор рациональной ширины у основания хроматографического пика соединения, регистрируемого на хроматограмме первым;
- выбор рациональной высоты хроматографического пика соединения, регистрируемого на хроматограмме первым;
- установление заданного числа теоретических тарелок хроматографической колонки и использование этой величины для расчета ширины у основания регистрируемых хроматографических зон всех других разделяемых компонентов;
- обоснованный расчет высоты хроматографических пиков разделяемых соединений.

Для более глубокого усвоения основных положений теории процессов хроматографических разделений целесообразно предложить решить следующую задачу.

Задача 3. Как изменится вид хроматограммы задачи 2, если количественное содержание разделяемых компонентов в анализируемой смеси увеличится вдвое?

При решении этой задачи следует исходить из того, что при увеличении количественного содержания компонентов в анализируемой смеси вдвое, положения максимумов хроматографических пиков и их ширина у основания для каждого из разделяемых соединений остаются неизменными, только вдвое возрастает величина регистрируемой площади исключительно за счет соответствующего возрастания высоты хроматографического пика.

Предлагаемая методика формирования и развития основ рационально-логического мышления эффективно реализуется при изучении основных разделов специальных курсов по хроматографии на химическом факультете Белорусского государственного университета [1].

1. Винарский В.А., Юрченко Р.А., Бузук А.Г. Аналитическая газовая хроматография. ЧУП «Колорград», Минск, 2017, 288 с.

Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: рациональное использование численных значений весовых поправочных коэффициентов при построении хроматограмм

*Бузук А.Г., Винарский В.А., Юрченко Р.А., Санкевич Н.А.
Белорусский государственный университет, г. Минск
buzukag@gmail.com*

На кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета при изучении программы специального курса «Газовая хроматография» на примере выполнения письменных контрольных работ посвященных особенностям построения хроматограмм, реализуется возможность формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления.

Реально регистрируемые на хроматограмме величины площадей хроматографических зон разделяемых соединений обязательно учитывают существующую различную чувствительность детектора по теплопроводности к каждому из разделяемых соединений.

В целях усвоения особенностей использования численных значений весовых поправочных коэффициентов при построении хроматограмм, студентам предлагается решить следующие задачи:

Задача 1. Приведите возможный вид хроматограммы полного разделения смеси нормальных углеводородов этан-пропан-бутан, если известно, что вещества находятся в смеси в равных весовых количествах, используемый газ-носитель – гелий, используемый детектор – катарометр, скорость потока газа-носителя – оптимальная, хроматографические зоны изображаются в форме равнобедренных треугольников.

Рациональный подход к решению этой задачи предполагает:

- использование навыков, полученных при выполнении предыдущих заданий по построению хроматограмм с регистрацией условных площадей хроматографических зон, рассчитанных без учета величин весовых поправочных коэффициентов;

- построение хроматограммы полного разделения заданной смеси углеводородов, с регистрацией реальных величин площадей хроматографических зон, рассчитанных с учетом численных значений величин весовых поправочных коэффициентов для каждого из разделяемых соединений.

Решение такого типа задач по расчету реально регистрируемых на хроматограмме площадей хроматографируемых зон разделяемых соединений позволяет правильно учитывать численные значения величин весовых поправочных коэффициентов при использовании детектора по теплопроводности.

Задача 2. Как изменится вид хроматограммы задачи 1, если в анализируемой смеси вещества находятся в равных молярных количествах?

Рациональный подход к решению этой задачи предполагает существование у студентов устойчивого знания того, что при использовании детектора по теплопроводности поправочные коэффициенты действительны только в случае выражения количественного содержания разделяемых соединений в анализируемой смеси в весовых единицах концентраций.

Задача 3. Как изменится вид хроматограммы задачи 1, если в качестве газа-носителя используется азот?

Рациональный подход к решению этой задачи предполагает существование у студентов устойчивого знания того, что при использовании детектора по теплопроводности замена одного газа-носителя на другой приводит не только к обязательному изменению численных значений весовых поправочных коэффициентов и соответствующему изменению величин регистрируемых площадей хроматографических зон, но и к возможной регистрации хроматографических зон разделяемых соединений по разные стороны от нулевой линии [1].

1. Винарский В.А., Юрченко Р.А., Бузук А.Г. Аналитическая газовая хроматография. ЧУП «Колорград», Минск, 2017, 288 с.

Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: оценка влияния изменения скорости потока газа-носителя на параметры процесса разделения

*Бузук А.Г., Винарский В.А., Юрченко Р.А., Санкевич Н.А.
Белорусский государственный университет, г. Минск
buzukag@gmail.com*

На кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета при изучении программы специального курса «Газовая хроматография» на примере выполнения письменных контрольных работ посвященных особенностям построения хроматограмм, реализуется возможность формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления.

Изменение скорости потока газа-носителя приводит к изменению большого числа параметров процесса разделения, главными из которых являются следующие:

- изменение параметров удерживания несорбирующегося компонента;
- изменение параметров удерживания каждого из разделяемых соединений;
- изменение эффективности используемой хроматографической колонки и соответствующее изменение параметров регистрируемых хроматографических зон разделяемых соединений;
- изменение численных значений регистрируемых площадей хроматографических зон разделяемых соединений при использовании дифференциальных концентрационных детекторов.

Обеспечить эффективное усвоение вопросов по оценке влияния изменения скорости потока газа-носителя на параметры процесса разделения позволяет решение следующих задач.

Задача 1. Приведите возможный вид хроматограммы полного разделения смеси этан-пропан-бутан, если известно, что используемый газ-носитель – гелий, используемый детектор – катарометр, скорость потока газа-носителя оптимальная равная 3 м/мин, хроматографические зоны разделяемых соединений изображаются в форме равнобедренных треугольников одинаковой площади.

Рациональный подход к решению этой задачи предполагает:

- использование навыков, полученных при выполнении предыдущих заданий по построению хроматограмм позволяющих установить положение на хроматограмме максимумов пиков как несорбирующегося компонента, так и всех разделяемых соединений, выбрать оптимальную величину характеристики эффективности хроматографической колонки и величину площади регистрируемых зон при оптимальной скорости потока газа-носителя.

Задача 2. Как изменится вид хроматограммы задачи 1, если скорость потока газа-носителя увеличится вдвое ?

При решении этой задачи необходимо получить количественную характеристику всех изменений на хроматограмме, вызванных увеличением скорости потока газа-носителя:

- во сколько раз изменятся численные значения параметров удерживания несорбирующегося компонента и каждого из разделяемых соединений;
- во сколько раз изменится численное значение высоты эквивалентной теоретической тарелке и соответствующее изменение эффективности используемой хроматографической колонки;

- какой будет новая величина регистрируемых площадей хроматографических зон разделяемых соединений.

Задача 3. Как изменится вид хроматограммы задачи 1, если скорость потока газа-носителя уменьшится вдвое ?

При решении этой задачи необходимо получить количественную характеристику всех изменений на хроматограмме, вызванных уменьшением скорости потока газа-носителя.

Рациональный подход к решению приведенных задач позволяет реально оценить степень влияния изменения скорости потока газа-носителя на параметры процесса разделения [1] .

1. Винарский В.А., Юрченко Р.А., Бузук А.Г. Аналитическая газовая хроматография. ЧУП «Колорград», Минск, 2017, 288 с.

Возможности формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления: оценка влияния изменения температуры на параметры процесса разделения

*Бузук А.Г., Винарский В.А., Юрченко Р.А., Санкевич Н.А.
Белорусский государственный университет, г. Минск
buzukag@gmail.com*

На кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского государственного университета при изучении программы специального курса «Газовая хроматография» на примере выполнения письменных контрольных работ посвященных особенностям построения хроматограмм, реализуется возможность формирования и развития у студентов основ рационально-логического мышления.

Изменение температуры процесса газо-хроматографического разделения приводит к изменению большого числа параметров процесса разделения, главными из которых являются следующие:

- изменение параметров удерживания несорбирующегося компонента;
- изменение параметров удерживания каждого из разделяемых соединений;
- изменение эффективности используемой хроматографической колонки и соответствующее изменение параметров регистрируемых хроматографических зон разделяемых соединений;
- изменение объемов подвижной фазы и неподвижной жидкой фазы в хроматографической колонке;
- изменение численных значений величин коэффициентов диффузии разделяемых соединений в подвижной и неподвижной жидкой фазе.

Количественно охарактеризовать влияние изменения температуры на первые три из приведенных параметров процесса разделения позволяет решение следующих задач.

Задача 1. Приведите возможный вид хроматограммы полного разделения смеси гексан-гептан-октан и оцените соотношение компонентов в анализируемой пробе, если известно, что используемый газ-носитель – гелий, используемый детектор – катарометр, скорость потока оптимальная, температура процесса разделения – оптимальная, хроматографические зоны регистрируются в форме равнобедренных треугольников с одинаковой площадью.

Рациональный подход к решению этой задачи предполагает использование навыков, полученных при выполнении предыдущих заданий по построению хроматограмм, а также использование численных значений величин весовых поправочных коэффициентов,

Задача 2. Как изменится вид хроматограммы задачи 1, если температуру процесса разделения повысить на 20°C ?

Рациональный подход к решению этой задачи предполагает обоснованный выбор режима процесса разделения, использование существующих зависимостей изменения численных значений коэффициентов емкости хроматографической колонки по отношению к разделяемым соединениям, а также количественных характеристик влияния температуры процесса разделения на изменение эффективности колонки и соответствующие изменения в параметрах удерживания и в параметрах регистрируемых хроматографических пиков.

Задача 3. Как изменится вид хроматограммы задачи 1, если температуру процесса разделения понизить на 20°C ?

При решении этой задачи необходимо получить количественную характеристику всех изменений на хроматограмме, вызванных изменением температуры процесса разделения.

Рациональный подход к решению приведенных задач позволяет реально оценить степень влияния изменения температуры на параметры процесса разделения и осуществить осмысленный выбор оптимальной температуры [1].

1. Винарский В.А., Юрченко Р.А., Бузук А.Г. Аналитическая газовая хроматография. ЧУП «Колорград», Минск, 2017, 288 с.

Новые формы обучения при изучении хроматографических методов анализа в аналитической химии

Остапенко М.С.

*Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда
mashylichka.ost@mail.ru*

Одним из условий, которым отвечает современная система образования, является подготовка личности с высоким уровнем интеллекта, квалифицированного специалиста, способного к творческой работе и профессиональному росту, освоению им и внедрению наукоемких и информационных технологий.

Преподавание специальных разделов химии, таких как аналитическая, является важнейшей составной частью химической подготовки специалистов химиков. В практической работе будущий химик широкого профиля обязан использовать современные химические методы для определения вредных веществ в окружающей среде, производстве. Поэтому преподавание аналитической химии ориентировано на изучение современных методов исследования, применяемых в практической работе [1].

Как известно, хроматография – наиболее распространённый, надёжный и универсальный метод разделения самых разнообразных смесей. Преимущества хроматографии перед другими методами разделения состоят в высокой разделяющей способности и возможности разделения небольших количеств веществ.

Являясь высокоэффективным и высокоселективным методом, препаративная хроматография незаменима при разделении сложных объектов, содержащих множество индивидуальных веществ с близкими физико-химическими характеристиками (нефть, лекарственные препараты, вещества растительного происхождения, кровь и т.д.) Также, хроматография является важным методом идентификации и определения веществ. Современными хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 106.

При изучении данного метода, а также дисциплины в целом, особое внимание должно отводиться учебной научно-исследовательской работе студентов, причем перед ними необходимо ставить конкретную задачу – идентифицировать неизвестное вещество и количественно определить в нем содержание того или иного компонента. Такие определения осуществляются с привлечением не только химических, но и физико-химических методов анализа, без которых немыслима система современного химико-аналитического контроля производства и обучения студентов.

Часто, в качестве объектов анализа, студентам предоставляются готовые пищевые продукты (овощи, колбасы, хлеб, вода, различные напитки и т.д.). При выполнении этой работы студенты должны научиться владеть культурой мышления, быть способными к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей её достижения, уметь логически верно, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь. Например, при выполнении любой аналитической задачи студенты должны на первом этапе подробно описать анализируемый образец, подобрать растворитель, выбрать условия растворения, изучить свойства полученного раствора, на основании чего можно сделать предположения о возможном составе объекта и выбрать метод анализа. Получив результаты анализа и обработав их математически, студенты должны сделать вывод о качественном и количественном составе образца и, в том

случае, если используется конкретный объект (сырье, полуфабрикат, готовый продукт), о его качестве [2].

Вместе с тем, не следует забывать о том, что необходимый высокий уровень подачи лекционного материала в сочетании с новыми формами проведения практических и лабораторных занятий требует внедрения современной техники, в том числе, компьютеризацию. Лабораторные работы по аналитической химии на современном уровне способствуют лучшему усвоению теоретического материала, излагаемого на лекциях и практических занятиях, способствуют формированию практических умений и навыков, знакомят студентов с современными методами научных исследований и являются эффективным способом формирования системы научного мировоззрения.

Список использованной литературы:

1. <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/pedagogy-psychology-and-sociology-411/interactive-learning-technologies-and-innovations-in-education-411/11049-411-0736>
2. Л.П. Поддубных. Проблемы преподавания аналитической химии в аграрных вузах. Вестник КрасГАУ. 2012. № 10. с. 230-232

Роль методов аналитической химии при преподавании химических дисциплин в БГАТУ

Кожич Д.Т., Слонская С.В.

*Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск,
dm.kozhich@gmail.com*

Дисциплина «Аналитическая химия» как самостоятельная учебная дисциплина не входит в программу подготовки инженеров-аграриев в Белорусском государственном аграрном техническом университете. Однако почти все направления химических дисциплин включают в себя методы и приемы аналитической химии. Поэтому нами при преподавании учебных дисциплин «Химия» и «Физико-химические и токсические свойства веществ» на кафедре химии также уделяется внимание отдельным вопросам аналитической химии. Среди них есть методы количественного анализа, качественного анализа и физико-химические методы анализа. В частности, есть лабораторные работы, включающие кислотно-основное титрование, реакции на обнаружение катионов тяжелых металлов, качественное определение различных классов органических соединений.

Для более эффективного изучения студентами дисциплины «Физико-химические и токсические свойства веществ» был разработан новый учебно-методический комплекс (УМК), в который и вошли отдельные вопросы и практические приемы аналитической химии, необходимые будущим специалистам инженерно-технического профиля [1].

Структура УМК включает лекционный курс, содержащий теоретические основы дисциплины «Физико-химические и токсические свойства веществ» и практический раздел, содержащий методические указания к выполнению лабораторных работ, вопросы для самоконтроля, примеры разноуровневых заданий для контроля знаний по материалу модулей, список литературы.

В практическом разделе представлены все лабораторные работы, предусмотренные рабочей программой [2]. Этот раздел, так же, как и лекционный курс, состоит из двух модулей. Первый из них посвящен физико-химическим и токсическим свойствам неорганических веществ, а второй – физико-химическим и токсическим свойствам органических веществ.

На лабораторных занятиях студенты осваивают методы анализа токсических веществ с использованием различных методик аналитической химии.

УМК может достаточно успешно использоваться в современных образовательных технологиях при подготовке специалистов нехимического профиля, что обеспечит студентам знание отдельных методов и приемов аналитической химии, которые могут им пригодиться в их профессиональной деятельности.

1. С.В. Слонская, Д.Т. Кожич Физико-химические и токсические свойства веществ. Учебно-методический комплекс. Минск: БГАТУ, 2016. 232 с.

2. И.Б. Бутылина, С.В. Слонская, Д.Т. Кожич. Физико-химические и токсические свойства веществ: учебная программа. Минск: БГАТУ, 2014. 14 с.

Использование некоторых элементов информационных технологий при обучении аналитической химии

Хаданович А. В.

*УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», г. Гомель
hadanovich@gsu.by*

Современная система образования внедряет различные информационные технологии. Таковыми являются: компьютерные презентации, различные электронные средства обучения, электронные тесты, видеоопыты и т.д. Совершенствование технологий обучения занимает одно из первых мест среди многочисленных новых направлений развития высшей школы [1]. Использование информационных технологий органично вписывается в структуру любого занятия, дает возможность стимулировать поисковую деятельность студентов на современном, качественно ином уровне, а также формировать учебную мотивацию и ключевые компетенции обучающихся. К информационным технологиям необходимо обращаться лишь в том случае, если они обеспечивают более высокий уровень образовательного процесса по сравнению с другими методами обучения [2].

На кафедре химии биологического факультета в процессе преподавания аналитической химии используются совместно с традиционными формами обучения и современные информационные технологии, ведется поиск их оптимального сочетания, основанный на литературных данных и опыте сотрудников кафедры. Студенты младших курсов нуждаются в создании условий, способствующих интеллектуальному росту за счет максимально возможного обогащения их опыта. Соответственно, все способы и формы организации учебного процесса должны быть подчинены цели их всестороннего личностного развития, для чего необходима разработка новых подходов к информационному обеспечению управления процессом обучения, что позволит получать не усредненную, а индивидуально – личностную управленческую информацию, увидеть продвижение каждого студента в процессе обучения.

Для студентов стационара и заочного факультета коллектив кафедры химии подготовил ЭУМК – электронный учебно-методический комплекс по дисциплине специализации «Химия», раздел «Аналитическая химия». Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении аналитической химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания и аналитических особенностях химических реакций; в применении законов аналитической химии при решении конкретных теоретических и практических задач; ознакомлении с физико-химическими методами анализа, применении их в практической деятельности специалистов биологического профиля.

Материал учебного методического комплекса содержит тексты лекций, руководства для выполнения лабораторных работ, перечень вопросов и заданий для самостоятельного выполнения. Преподаватели кафедры широко используют на лекциях и лабораторных занятиях по аналитической химии технологии мультимедиа, которые становятся незаменимыми как при подаче нового материала, так и при закреплении пройденного. Использование презентаций во время лекции обеспечивает динамичность, наглядность, более высокий уровень и объем информации по сравнению с традиционными методами.

Целесообразно применение компьютерных средств обучения и при контроле знаний студентов. В плане контрольных мероприятий предусмотрено проведение контрольной работы по количественному анализу, которое осуществляется с применением тестовых заданий с использованием компьютеров в компьютерном классе факультета. Студенты перед проведением контрольной работы имеют возможность пройти пробное тестирование, вопросы к которому им выдаются заранее, т.е. составляются варианты для проведения тренировочного тестирования. Компьютерная программа построена таким образом, что дает возможность студентам сразу получить результат тестирования без участия преподавателя и проверять свои знания перед контрольным мероприятием.

Вопросы тестов формируются по следующим категориям: «Гравиметрия. Весовой анализ», «Титриметрический (объемный) анализ. Метод кислотно-основного титрования», «Общие вопросы титриметрии», «Комплексометрия», «Редоксиметрия», «Теоретические основы объемных методов анализа», «Физико-химические методы анализа. Фотометрия», «Электрохимические методы анализа. Потенциометрия», «Вольтамперометрия», «Инструментальные методы анализа», «Фотометрия», «Хроматография», «Кондуктометрия и амперометрия». Быстрота и легкость проведения тестирования дает возможность регулярного контроля и четкого представления у преподавателя об уровне знаний студентов.

Компьютерные технологии нельзя рассматривать как эксклюзивную форму обучения химии. Она непременно должна сочетаться с традиционными для учебного заведения методами. Наибольший эффект от использования новых информационных технологий в образовательном процессе достигается при использовании информационных и демонстрационных программ, моделирующих программ, обеспечивающих интерактивный режим работы обучаемого с компьютером.

Применение информационных технологий дает возможность сделать процессы обучения и управления процессами обучения более эффективными и интенсивными. Комплексное использование информационных технологий в образовательном процессе по химии способствует повышению формирования химических знаний и умений студентов.

1. Андреев, А.А. Компьютерные телекоммуникационные технологии в сфере образования / А.А. Андреев // Школьные технологии.- 2001. - № 3. – С. 33.

2. Добрыдин, С. Н. Некоторые аспекты использования новых информационных технологий в обучении / С. Н. Добрынин. Материалы всероссийской конференции «Наука и образование» // М.: 2002.

Особенности чтения лекций по аналитической химии для студентов 1 курса лесохозяйственного факультета

Зинькова Т.Н.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

zinkova@belstu.by

При чтении лекций по разделу аналитической химии дисциплины «Общая и аналитическая химия» для студентов лесохозяйственного факультета приходится учитывать, что лекции читаются студентам 1 курса с невысоким уровнем базовой подготовки по химии, т.к. для них химия не является профильной дисциплиной. Кроме того, учебной программой предусмотрено ограниченное время для лекционного курса, в то время как необходимо передать большой объем материала. А слишком большой объем поступающей на лекции информации может блокировать ее восприятие и понимание. Поэтому особое значение при подготовке и чтении лекций в данной ситуации имеет принцип наглядности представления информации.

Повышение эффективности усвоения материала происходит за счет активизации одновременно нескольких каналов восприятия. Сейчас все большее распространение при чтении лекций получают презентации, подготовленные с применением соответствующих компьютерных программ. Их использование позволяет увеличить объем передаваемой информации за счет ее систематизации, концентрации и выделения наиболее значимых элементов, что способствует лучшему запоминанию и комплексному восприятию лекционного материала.

Соответственно, для чтения лекций по аналитической химии для указанного контингента студентов были разработаны презентации. Но с учетом нехимической специальности и возраста студентов акцент делался на более активном включении в процесс мышления зрительных образов. Было решено значительную часть информации передавать в наглядной форме, поэтому презентации содержат большое количество иллюстративного материала.

Основная сложность состояла в выборе конкретных средств наглядности, их создании и режиссуре всей лекции в целом. Ведь здесь играют большую роль такие факторы как графический дизайн, цвет, оптимальность сочетания словесной и визуальной информации, дозировка в подаче информации, а также мастерство и стиль общения лектора с аудиторией в целом [1]. В то же время было важно учитывать возможности слушателей – студентов 1 курса нехимической специальности, чтобы предотвратить негативные последствия чрезмерной перегрузки зрительного канала восприятия. Поэтому особое внимание было уделено логике построения слайдов и последовательности показа. По каждой теме были подготовлены комплекты слайдов, к которым озвучивались соответствующие комментарии. Важно понимать, что слайды (визуально воспринимаемый материал) не должны повторять излагаемый словесный материал (для звукового восприятия), а должны дополнять, уточнять, пояснять и усиливать восприятие материала. Хотя по опыту чтения лекций можно рекомендовать выносить на слайды ключевые слова и непонятные термины по теме лекции, которые облегчают их восприятие студентами, особенно это касается новых терминов, сложных для слухового восприятия, например «окклюзия», «изоморфизм», «коагуляция» и т.п.

При создании многих слайдов были использованы эффекты анимации (не «украшательные», а появления и выделения в нужные моменты, необходимые перемещения и др.) – это позволяло повысить наглядность, избежать одновременного нагромождения материала на одном слайде, в то же время

сохраняя целостность материала (т.к. некоторые информационные блоки гораздо нагляднее представить именно на одном слайде, с последовательным появлением дополняющей информации, чем разделять их на несколько последовательных слайдов). Незаменяемыми оказались эффекты анимации при необходимости выделения и привлечения внимания к отдельным составляющим формул. А также очень полезно применять анимационные эффекты при построении кривых титрования.

Кроме того, для обеспечения лучшего понимания сути и процессов химического анализа в лекции были включены несколько видеоматериалов (например, процедуры титрования). В результате их применения был сделан вывод, что используемые видеоматериалы должны быть короткими (2-5 минут), чтобы не «расхолаживать» рабочий настрой, но в то же время четкими и достаточно информативными.

По итогам нескольких лет использования таких презентаций установлено, что удачно подобранный иллюстративный материал способствовал лучшему запоминанию материала. Ведь наглядные средства, обладая собственной познавательной значимостью, сами являются эффективным способом переключения внимания за счет варьирования различных модальностей (смена слухового восприятия – зрительным). Получается, что в ходе лекции неоднократно меняются формы обучающей деятельности студентов: прочтение, просмотр, прослушивание, наблюдение, конспектирование, осмысление и запоминание информации. За счет этого обеспечивается активная работа студентов в течение всей лекции, в то же время не допуская утомительного однообразия. А в итоге – повышается эффективность обучения.

Еще одним важным моментом является диалог лектора и аудитории. При чтении лекции периодически создавались ситуации, когда на основе изученного материала студентам следовало при умелой «наводке» лектора самостоятельно сделать обоснование или выводы. Т.е. лекции были не просто односторонним монологом лектора, а элементы диалога были весьма полезны для активизации внимания и интереса студентов.

В целом можно отметить, что использование компьютерных презентаций и видеоматериалов несомненно стимулирует интерес к предмету и активизирует познавательную деятельность студентов. Реализуется основная дидактическая функция такого источника информации – формирование наглядных представлений, повышение информационной плотности занятий за счет ускоренной подачи информации, обеспечение необходимой эмоциональной насыщенности учебного материала [2]. А также нельзя не отметить весьма полезный и важный результат использования компьютерных презентаций и видеоматериалов – более эффективную и рациональную организацию лекционного времени.

В результате использования разработанных презентаций и подходов при чтении лекций произошло повышение полноты усвоения программного материала.

1. И. П. Буров // Преподавание информационных технологий в РФ: Сб. докладов 7-й Открытой Всероссийской конф. 2009. С. 14-19.
2. В. В. Даценко // Вестник ХНАДУ. 2010. Вып. 49. С. 23-25.

**МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ В АНАЛИЗЕ
РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Синтез и ИК-спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов диалкилдитиофосфатов платины (II)

Даминова Ш.Ш.^{1,2}, Кадирова З.Ч.^{1,2}, Пардаев О.Т.¹, Шарипов Х.Т.^{1,2}

¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

²Узбекско-японский инновационный центр молодежи, г. Ташкент, Узбекистан
zuhra_kadirova@yahoo.com

Целью данной работы является синтез, изучения свойств и структур координационного соединений диизопропил- и диизобутилдитиофосфата платины (II) $[\text{Pt}((\text{RO})_2\text{PSS})_2]$ с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ).

Внутрикомплексные соединения $[\text{Pt}((\text{RO})_2\text{PSS})_2]$ были получены реакцией обменного разложения между $(\text{RO})_2\text{PSSK}$ (здесь $\text{R} = i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}, i\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) и солью хлорида железа (III) в водном растворе. Для этого 10 мл (0,004 моля) водного раствора $(\text{RO})_2\text{PSSK}$ при перемешивании добавляли к раствору 0,002 моля K_2PtCl_4 в 10 мл воды. Выпавший желтый осадок нагревали в течение часа на водяной бане при 60-65⁰С. После охлаждения, осадок отфильтровывали через плотный фильтр, промывали несколько раз водой. На следующий день сухой осадок дважды экстрагировали смесью хлороформ-вода в соотношении объемов фаз 1:1 (по 10 мл), встряхивали в делительной воронке в течение 3 мин. Хлороформный экстракт, промытый дважды водой испаряли на воздухе при комнатной температуре. Осадок перекристаллизовывали из минимального количества горячего спирта. Получили желтые игольчатые кристаллы.

Синтез разнолигандного соединения диалкилдитиофосфата платины (II) с МАВ проводили в этанольном растворе путем присоединения гетероцикла к хелату. Для этого к раствору 1 ммоль МАВ в 5 мл этанола небольшими порциями при перемешивании добавляли раствор 1 моля $[\text{Pt}((\text{RO})_2\text{PSS})_2]$ в 10 мл этанола. Полученный раствор выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывали с отсасыванием, промывали этанолом, высушивали на воздухе. Выход: 86%. Полученные коричневые игольчатые соединения устойчивы при хранении, растворимы в бензоле, CHCl_3 , CCl_4 , ацетоне, мало спирте, не растворимы в воде.

Состав определяли с помощью элементного анализа, структуру устанавливали на основании данных ИК- и электронной спектроскопии.

ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов регистрировали на спектрофотометре FTIRSystem-2000 в области 400-4000 cm^{-1} в таблетках KBr. ИК-спектры синтезированных соединений приведены на рисунках 1. Электронные спектры поглощения этанольных растворов комплексов снимали на Hitachi-RS.

По данным ИК-спектроскопии исходного комплекса платины $[\text{Pt}((\text{RO})_2\text{PSS})_2]$ наблюдается сдвиг полос валентных колебаний $\text{P}=\text{S}$, $\text{P}-\text{S}$ в сторону более низких частот до 638 cm^{-1} и 499 cm^{-1} , а также исчезновение полосы колебаний SH в области 2250-2290 cm^{-1} . Понижение частот $\nu\text{P}=\text{S}$ и $\nu\text{P}-\text{S}$ в комплексе по сравнению со свободным νPSS ионом говорит о координации металла бидентатно через атомы серы, с образованием четырехчленного хелатного цикла. В ИК-спектре разнолигандного комплекса $\text{Pt}(i\text{-Pro})_2\text{PSS}_2(\text{MAV})_2$ кроме полос валентных колебаний $\text{P}=\text{S}$ и $\text{P}-\text{S}$ наблюдается полосы связанные с валентными и деформационными колебаниями NH -групп в 3428-3335 cm^{-1} и 1678-1640 cm^{-1} , соответственно, которые изменены на 15-40 cm^{-1} от свободного МАВ. Уширенная полоса при 975 cm^{-1} отнесены к $\nu\text{P}-\text{O}(\text{C})$ групп. Также при 805 cm^{-1} наблюдается новая интенсивная полоса, которая принадлежит к валентным колебаниям $\nu\text{P}-\text{O}$ групп. Анализ ИК-спектров синтезированных комплексов

указывает на вхождение молекулы аминокбензимидазола в координационную сферу комплекса, что подтверждает наличие характеристических полос поглощения аминокбензимидазола в ИК-спектре и соответствующих смещений полос, свидетельствует об образовании координационной связи.

Аналитический контроль реакции комплексообразования дикарбоновых кислот при получении наноструктурированных фотокатализаторов

Кадирова З.Ч.^{1,2}, Даминова Ш.Ш.^{1,2}, Шарипов Х.Т.^{1,2}, Стрижевская А.А.^{1,2}

¹. *Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан*

². *Узбекско-японский инновационный центр молодежи, г. Ташкент, Узбекистан*

zuhra_kadirova@yahoo.com

Аналитический контроль процессов частичного растворения ионов железа на поверхности железосодержащих катализаторов в присутствии органических дикарбоновых кислот в результате комплексообразования требует применения современных методов исследования, таких как оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для контроля концентрации ионов железа в растворе. Также с помощью UV-Vis спектроскопии и ТОС (общий органический углерод) позволяет осуществлять контроль фотодегradации красителя в растворе при фотокаталитической реакции. Образующиеся металлокомплексы могут участвовать в процессе гомогенного катализа и окисления органических загрязнителей в воде за счет подобных фото-Фентон реакций.

Нами установлено, что добавление дикарбоновых кислот значительно увеличивает фотодегradацию органических красителей под действием облучения и способствует полному разложению красителя в растворе после облучения в течение 50 мин, благодаря образованию фотоактивных комплексов $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, как на поверхности катализатора, так и в растворе. Генерирование в системе $\cdot\text{OH}$ радикалов приводит к полному разложению МС в результате комбинирования процессов гетерогенного и гомогенного катализа. Благоприятными условиями фотодегradации были: pH 3 и в растворе щавелевой кислоты в концентрации 1 мМ. Разложение красителей было усилено одновременными гетерогенными и гомогенными каталитическими реакциями. Присутствие щавелевой кислоты является необходимым условием при проведении фотодегradации с помощью образца A0S10-500 на основе термически активированного образца сталелитейного шлака Бекабадского металлургического комбината.

Процесс окисления органического красителя метиленового синего (МВ) в общем виде можно выразить как

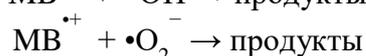
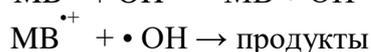
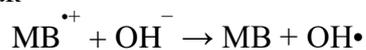


Таблица показывает данные по адсорбции и фоторазложению красителей с помощью образцов A0S10-500.

Таблица. Адсорбция и фотодегradации красителей для образца A0S10-500

Краситель	C_0 , ммоль л ⁻¹	$[\text{Fe}^{3+}]$, ppm	Адсорбция, %	Фотодегradация, %	k, л/мин
A0S10-500					
MB	0.02	4.23	5.60	95.40	0.08
RhB		4.93	3.90	64.10	0.07

Таким образом, расчетные данные показали, что наиболее легко подвергается возбуждению, отрыву электрона и отщеплению оксалатной частицы комплексы $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Сдвиг равновесия в системе в сторону

образования данных комплексов будет способствовать повышению эффективности фотокаталитического процесса в системе оксид железо-щавелевая кислота для реакций окисления и минерализации органических красителей.

Микроструктура гетерогенного фотокатализатора на основе ванадата висмута

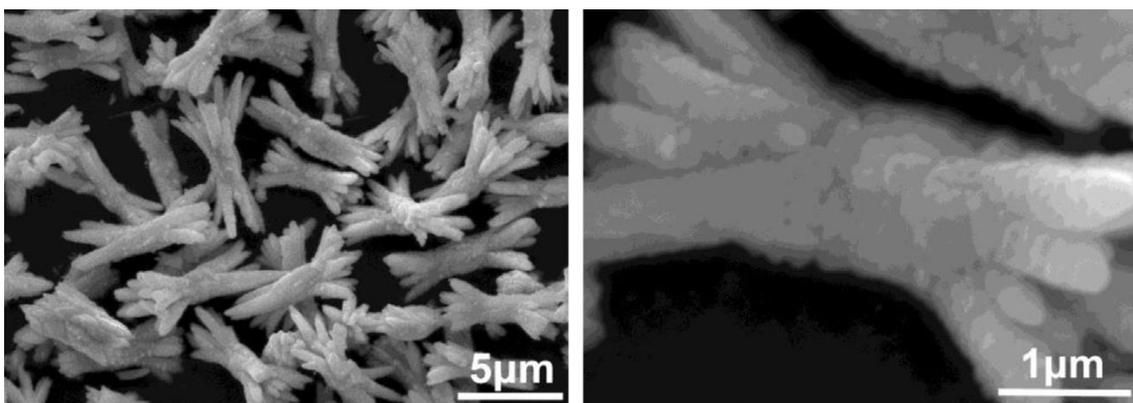
Хужамбердиев М.¹, Махмудов Х.Э.¹, Кадирова З.Ч.^{1,2}, Шарипов Х.Т.^{1,2}

¹Узбекско-японский инновационный центр молодежи, г. Ташкент, Узбекистан

²Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан
zuhra_kadirova@yahoo.com

В мировой научной и патентной литературе в последние годы наблюдается тенденция к увеличению количества публикаций, связанных с созданием новых технологий очистки воды с помощью применения фотокаталитических реакций с участием комплексов переходных металлов и металлоксидных материалов. Наиболее активно фотокатализаторы применяют для очистки воздуха на заводе по производству взрывчатых веществ, микроэлектроники (США), в салонах самолетов фирмы «Боинг», автомобилей (Япония), в жилых помещениях и тоннелях (Япония), в больницах фармацевтических производствах для подавления патогенной микрофлоры в воздухе (США, Италия), при уничтожении боевых отравляющих веществ (Россия-НАТО).

Для синтеза эталонного фотокатализатора - кристаллов BiVO_4 использовали раствор 2 ммоль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в 10 мл этиленгликоля, в который добавляли 2 ммоль NH_4VO_3 при постоянном перемешивании. Путем добавления этилендиамина по каплям pH раствора доводили до 3. Образующую суспензию желтого цвета помещали в стальной автоклав с тефлоновыми прокладками и нагревали до 160° в течение 24 часов. Образующийся осадок промывали деионизованной водой и высушивали при 80°C в течение 8 ч. Образующийся порошок имеет $S_{\text{ВЕТ}}=5.6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, частицы имели форму, показанную на рисунке 1.



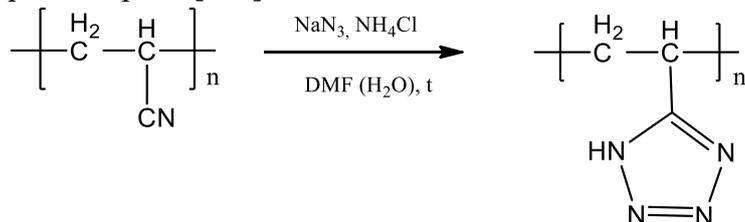
Трехмерная наноструктура кристаллов BiVO_4 состоит из отдельных кристаллических нанопластин, что подтверждается значениями расстояний между плоскостями кристаллической решетки - 0.255 и 0.257 нм, соответствующими (001) и (010) плоскостям моноклинного BiVO_4 .

Определение степени тетразолирования поли-5-винилтетразола

Зураев А.В., Григорьева И.М.

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск
zuraev@bsu.by

Уникальные свойства тетразольного цикла определяют повышенный интерес к тетразолсодержащим полимерам, как к перспективным многоцелевым материалам [1]. Одним из удобных методов получения поли-5-винилтетразола (ПВТ) является реакция циклоприсоединения азид-иона к нитрильным группам полиакрилонитрила [2, 3].



Однако, поскольку реакции полимераналогичных превращений не протекают, как правило, количественно, актуальным является вопрос определения степени тетразолирования продуктов азидирования полиакрилонитрила.

Учитывая, что NH-незамещенный тетразольный цикл проявляет свойства слабой кислоты, нами разработан способ определения степени тетразолирования ПВТ, основанный на методе неводного кислотно-основного титрования. Раствор ПВТ в диметилформамиде титруют раствором КОН в *изо*-пропиловом спирте в присутствии бромтимолового синего в качестве индикатора до перехода его окраски из красной в синюю. Параллельно проводят холостой опыт в отсутствие исследуемого полимера. Для установления титра раствора гидроксида калия используют раствор бензойной кислоты известной концентрации в диметилформамиде.

Степень тетразолирования (СТ) полимера рассчитывают по формуле:

$$\text{СТ} = \frac{(V - V_0) \cdot N_{\text{KOH}} \cdot \text{Э}_{\text{ПВТ}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{н}}} \cdot 100\%, \text{ где}$$

V – объем КОН, пошедший на титрование аликвоты раствора ПВТ, [мл];

V_0 – объем КОН, пошедший на титрование в холостом опыте, [мл];

N_{KOH} – концентрация раствора КОН, [г-экв/л];

$\text{Э}_{\text{ПВТ}}$ – эквивалент ПВТ, равный 96;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем приготовленного раствора ПВТ, [мл];

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты раствора поли-5-винилтетразола, [мл];

$m_{\text{н}}$ – масса навески ПВТ, [г].

Разработанный метод пригоден также для определения степени тетразолирования полимера, получаемого азидированием промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, использующегося для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5».

1. П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 1. С. 3.
2. В.Н. Кижняев, Ф.А. Покатилов, Л.И. Верещагин // Высокомолек. соед. 2007. № 1. С. 36.
3. P.N. Gaponik [et al.] // Angew. Makromol. Chem. 1994. V. 219. P. 77.

Морфологический анализ порошков на основе полиамида-12, предназначенных для 3D-печати

Хрипушин В.В.¹, Мокшина Н.Я.¹, Борисова И.А.²

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

²ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий" (ФГБОУ ВО "ВГУИТ"), г. Воронеж, hvivat@yandex.ru

Одним из наиболее востребованных методов послойного наращивания материала, называемого 3D-печатью, является метод послойного лазерного спекания порошкообразного материала (Selective Laser Sintering). SLS-метод позволяет с высокой точностью создавать изделия почти любой сложности [1].

Цель исследования – разработка методики анализа материалов, используемых в порошковых 3D-принтерах, по морфологическим параметрам цифровых изображений. В работе изучены порошки для 3D-принтеров на основе полиамида-12, применяемых в ОАО «Центр технологической компетенции аддитивных технологий» (г. Воронеж). Для анализа применяли порошки двух типов: не участвовавший в печати (первичный) и прошедший через принтер, но не использованный для построения 3D-модели (вторичный).

Цифровые изображения полимерных образцов получены в проходящем свете с использованием оптического микроскопа CarlZeissJena ERGAVAL (DDR), снабжённого цифровой окулярной камерой MYscope 300 M фирмы Webbers. Оптическое увеличение - 100×, среда - воздух. Съёмку и первичную обработку изображений осуществляли в программе ScopeFoto в режиме Truecolor с разрешением 300 dpi. Морфологический анализ изображений выполнен с использованием программы ImageJ 1.45s. Статистическая обработка осуществлена в среде табличного процессора Excel 2013 и пакета Statistica 10.

Установлена близкая репрезентативность расчётов на основе определения площади проекции частиц, их периметра и диаметра Ферета. В качестве аналитического сигнала выбрана площадь частиц. Анализ гистограмм частоты попадания в интервалы площади частиц показал, что у вторичного порошка снижено количество частиц заявленного производителем размера за счёт появления ассоциатов из исходных частиц порошка. Изменение фракционного состава является причиной изменения теплообмена при лазерном спекании, приводящем к увеличению вероятности брака 3D-печати.

Коэффициент корреляции между линеаризованными выборками площадей частиц первичного и вторичного порошка составляет 0,93. Имея базу данных таких коэффициентов для разных образцов вторичного порошка и экспертных оценок по качеству печати, можно определить предельное значение коэффициента корреляции, ниже которого вторичный порошок непригоден для работы.

Анализ на основе расчёта коэффициента корреляции занимает примерно 30 минут и может быть рекомендован в качестве экспресс-метода контроля качества смеси порошков для печати.

1. Fabricated: The New World of 3D Printing, Hod Lipson, Melba Kurman. ISBN: 978-1-118-35063-8, 320 pages. February 2013

Комплексообразование при экстракции биологически активных веществ водорастворимыми полимерами

*Мокшина Н.Я.¹, Быковский Д.В.², Шаталов Г.В.², Пахомова О.А.³
¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского
и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, toksnad@mail.ru
²Воронежский государственный университет, г. Воронеж
³Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, г. Елец*

Получение витаминных и аминокислотных фармацевтических препаратов является одним из приоритетных направлений развития науки и технологий. Комплексы аминокислот с витаминами, углеводами и липидами широко применяют при заболеваниях большинства систем органов.

В последние годы химия поли-N-виниламидов интенсивно развивается и интегрируется во многие области науки, включая медицину и биотехнологию. Водорастворимость, биосовместимость, нетоксичность, термочувствительность в водных растворах и высокая комплексообразующая способность – такие свойства поли-N-виниламидов определяют перспективы их практического применения.

Цель работы – изучить структуры ассоциатов и комплексов, образующихся при экстракции биологически активных веществ водорастворимыми полимерами. В качестве объектов исследования выбраны аминокислоты и витамины различного строения, определение которых в водной фазе проводили спектрофотометрически или электрофоретически. Синтезированные нами полимеры N-виниламидного ряда применяли в качестве экстрагентов. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения фенилаланина, тирозина, триптофана, лизина, цистина, глутамина, аскорбиновой, никотиновой, фолиевой кислот и рутина в двухфазных системах на основе поли-N-винилпирролидона (ПВП), поли-N-винил-капролактама (ПВК), поли-N-винилимидазол (ПВИ), поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ).

Методы УФ- и ИК-спектроскопии успешно применяются для установления состава и структур образующихся комплексов и ассоциатов в системах, включающих биологически активные вещества. Для изучения строения образующихся комплексов полимеров с аминокислотами и витаминами получены ИК-спектры водной и органической фазы до и после экстракции, а также отдельно полимеров и аналитов. ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹ на ИК спектрофотометре BrukerVertex 70 с Фурье преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения. УФ-спектры растворов аминокислот, витаминов, полимера и водной фазы после экстракции регистрировали на приборе «Suimadzu» (Япония) в кварцевых кюветах толщиной 1 см, в диапазоне 190-300 нм.

Установлено, что переход витаминов и аминокислот в фазу полимера при экстракции сопровождается образованием водородных связей между полимером, распределяемым соединением и молекулами воды. Отметим также, что происходит упрочнение межмолекулярных водородных связей в системе вода – биологически активное вещество – полимер относительно водородных связей в системе вода – витамин (аминокислота) и вода – полимер. Это способствует переходу витамина (аминокислоты) из водной фазы в фазу полимера. При этом комплексообразование с участием атома азота цикла полимера маловероятно в связи с проявлением стерического фактора со стороны основной цепи.

Применение блоксополимера «Плуроник Р-123» для извлечения аскорбиновой кислоты

Мокшина Н.Я.¹, Шаталов Г.В.², Пахомова О.А.³

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, toksnad@mail.ru

²Воронежский государственный университет, г. Воронеж

³Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, г. Елец

Синтетические полимерные системы являются переносчиками биологически активных веществ (БАВ) *in vitro* и *in vivo*. К числу наиболее изученных амфифильных полимеров относятся блок-сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО) состава (ЭО)*x*–(ПО)*y*–(ЭО)*x*, которые состоят из центрального относительно гидрофобного полипропиленоксидного блока, фланкированного гидрофильными блоками из ЭО. Подобные блок-сополимеры могут быть использованы в биохимии, клеточной биологии и биотехнологии в качестве регуляторов активности мембраносвязанных ферментов.

Витамины являются важнейшими биологически активными соединениями, распространено применение витаминных комплексов, добавок и смесей. В водных растворах молекулы «Плуроников» агрегируют с образованием наноразмерных мицелл, имеющих гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку, и в которые могут быть инкапсулированы витамины для улучшения их растворимости, времени циркуляции в крови и доставки к клеткам органов.

Цель исследования – изучение особенностей межфазного распределения аскорбиновой кислоты и установление количественных характеристик процесса для актуализации применения «Плуроника-Р-123» в качестве эффективного экстрагента витамина С из водных сред.

В ходе исследования установлены закономерности межфазного распределения аскорбиновой кислоты в экстракционных системах на основе блоксополимера «Плуроник-Р-123». Была оптимизирована концентрация раствора полимера, соотношение объемов фаз, природа высаливателя. На основании полученных данных рассчитаны количественные характеристики экстракции при различных соотношениях объемов фаз (коэффициенты распределения, степень извлечения), рекомендованы наиболее эффективные системы для извлечения витамина С из водно-солевых растворов. Наиболее эффективны системы при соотношении водной и органической фаз 10:4 и концентрации полимера 0,08-0,09 г/см³. Степень извлечения витамина С достигает 90-91%, что позволяет предположить практически полное количественное извлечение аналита при двукратной экстракции.

Количественное определение аскорбиновой кислоты после экстракции осуществляли методами спектрофотометрии и люминесцентного анализа, для чего были изучены спектры поглощения и построены градуировочные графики в обоих методах.

В работе показана принципиальная возможность применения блоксополимеров для эффективного извлечения аскорбиновой кислоты из водно-солевых сред. Полученные количественные характеристики экстракции «Плуроником» значительно превышают аналогичные показатели для систем с органическими растворителями. Разработана методика определения витамина С и с применением УФ-спектроскопии и люминесцентного анализа.

Экстракционное извлечение и кондуктометрическое определение аспарагина в водных средах

Котенёв А.С.¹, Панкова М.Г.²

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

²*Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, г. Елец*

Актуальность контроля качества пищевых добавок обусловлена возросшими объемами их фальсификации. В этой связи необходимы новые решения, основанные, в частности, на экстракции целевых компонентов. Экстракционное извлечение и кондуктометрический анализ концентрата позволяют контролировать содержание биологически активных веществ в пищевых добавках на каждой стадии их производства.

Объект исследования (аспарагин) относится к незаменимым аминокислотам, благотворно влияет на функцию почек и печени, ускоряет переработку жиров, участвует в биосинтезе ряда важнейших регуляторов жизнедеятельности организма. Аспарагин содержится в составе многих пищевых добавок на основе аминокислот.

Применение гидрофильных растворителей, образующих самостоятельную фазу в присутствии высаливателей (например, сульфата лития), обеспечивает не только высокую степень извлечения, но и возможность определения аспарагина в равновесной органической фазе, минуя стадию рекстракции.

К водно-солевому раствору добавляли органический растворитель или смесь растворителей и экстрагировали на вибросмесителе до установления межфазного равновесия ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Время установления равновесия зависит от соотношения исходных объемов водного раствора и экстрагента, увеличение которого замедляет установление межфазного равновесия. В изученных условиях при соотношении исходных объемов водного раствора и экстрагента 10:1 равновесие достигается в течение 10-15-мин. После расслаивания системы (1–2 мин) экстракт отделяли, количественно переносили в ячейку для титрования и определяли содержание аспарагина методом кондуктометрического титрования.

Кондуктометрическое титрование экстрактов проводили с применением измерительного моста 2BM-509 (фирма TESLA) с двумя платиновыми электродами. Постоянная ячейки не зависит от объема анализируемого раствора. В качестве титранта применяли 0,01 моль/дм³ раствор КОН в безводном этиловом спирте. Электропроводность неводного раствора зависит от природы определяемого вещества, его концентрации, физико-химических свойств растворителя (например, от диэлектрической проницаемости), присутствия посторонних примесей. Вода, содержащаяся в экстрактах на основе гидрофильных растворителей, мешает определению аминокислот, поэтому кондуктометрическое титрование рекомендуется для определения аминокислот с гидрофобными углеводородными радикалами в экстракте с наименьшим содержанием воды.

Установлено, что эффективность экстракции аспарагина бинарной смесью возрастает по сравнению с экстракцией индивидуальными растворителями. Практически полное (98 %-ное) извлечение аспарагина достигается при экстракции смесью ацетона и этилацетата в соотношении мольных долей 0,3:0,7 соответственно.

Спектрофотометрическое определение тимола с использованием реакции диазотирования

Манчик Е.А.¹, Бузук А.Г.¹, Винарский В.А.¹, Юрченко Р.А.¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

buzukag@gmail.com

Тимол (2-изопропил-5-метилфенол) – монотерпеновый фенол, обнаруженный в эфирных маслах ряда растений (душицы, чабреца, монарды), который обладает ярко выраженным антибактериальным и антисептическим действием. Большинство методик определения тимола в фармацевтических и косметических препаратах основано на использовании методов газовой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии [1-2]. Однако данные методы являются время затратными и/или требуют дорогостоящего оборудования и условий.

Предложен экспрессный спектрофотометрический метод определения тимола в водных растворах, основанный на реакции диазотирования метил-4-аминобензоата 1%-ным раствором нитрита натрия в кислой среде (рН = 0,5-1,5, 1М раствор соляной кислоты) на холоду (0-5 °С) и последующим азосочетанием полученного диазосоединения с тимолом в щелочной среде (рН = 8-10, 1М раствор гидроксида натрия) при комнатной температуре. В результате реакции образуется окрашенный продукт азосочетания оранжевого цвета ($\lambda_{\max} = 467$ нм, $\varepsilon = 2,7 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Окраска полученного продукта реакции развивается в течение 10-15 минут и остается стабильной на протяжении 6 часов.

Изучено влияние природы растворителя на устойчивость и окраску продукта реакции. Несмотря на увеличение длины волны максимума поглощения (по сравнению с водой $\lambda_{\max} = 467$ нм) в случае применения ацетона ($\lambda_{\max} = 501$ нм), ацетонитрила ($\lambda_{\max} = 494$ нм) и изопропанола ($\lambda_{\max} = 491$ нм), применение данных растворителей не рекомендуется в связи с неустойчивостью образующегося продукта азосочетания и скачкообразным изменением оптической плотности. Было установлено, что наиболее оптимальным растворителем для получения стабильного продукта реакции является вода и водно-спиртовые смеси как наиболее дешевые и доступные растворители.

Исследовано влияние некоторых распространённых в составе фармацевтических препаратов посторонних веществ. Обнаружено, что салицилат натрия, глюкоза, метиловый эфир п-оксibenзойной кислоты, хлорид натрия и сульфат аммония не мешают протеканию реакции и не влияют на значение оптической плотности конечного раствора.

Изучена концентрационная зависимость значения оптической плотности в диапазоне концентраций тимола от 10 до 100 ppm. В изученном диапазоне она носит строго линейный характер ($R^2 = 0,99937$). По полученной калибровочной кривой было определено содержание тимола в ополаскивателе для полости рта торговой марки Листерин (Listerine). Оно составило $0,060 \pm 0,002\%$, что соответствовало данным, заявленным производителем [3].

Предложенная методика спектрофотометрического определения тимола отличается простотой и дешевизной и успешно может быть применена для количественного определения тимола в фармацевтических и косметических препаратах. Кроме этого, актуально возможное применение данной методики для экспрессного количественного определения тимола и его изомера – карвакрола (5-изопропил-2-метилфенола) в составе эфирного масла тимол- и карвакрол-содержащих лекарственных растений, а также их водно-спиртовых экстрактах.

M.W. Noall, V. Knight, W.W. Hargrove, B.W. Elledge // Analytical Biochemistry. 1975. Vol. 69. Iss.1. P. 10-15.

T. Angelo, F.Q. Pires, G.M. Gelfuso, J.K. da Silva, T. Gratieri, M.S. Cunha-Filho // J. Chromatography B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci. 2016. Vol. 1022. P. 81-86.

Listerine Antiseptic Mouthwash / Material Safety Data Sheet // Product code: JJCUSLAG, revision date: 05-22-2008.

Прямое экспрессное определение тяжелых элементов в питьевой воде на микро- и следовом уровне концентраций с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением

Алов Н.В., Шаранов П.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Российская Федерация,
n_alov@mail.ru*

Вода используется человеком повсеместно, в том числе для приготовления пищи и напитков, поэтому анализу воды уделяют существенное внимание. Одним из наиболее эффективных современных методов определения элементного состава воды является рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО). Этот метод позволяет получить низкие пределы обнаружения, одновременно существенно сократив затраты на пробоподготовку. Целью настоящей работы является прямое определение тяжелых элементов в минеральных природных питьевых вод методом РФА ПВО, а также сравнение полученных данных с государственными стандартами и сведениями, предоставляемыми фирмами.

Измерения проводили на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия) с использованием кварцевых подложек-отражателей. В ходе работы установлены оптимальные условия измерения рентгеновских спектров для минеральных вод с высоким содержанием солей. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение Mo K α . Время набора спектра 250 с. В качестве внутреннего стандарта применяли водные растворы галлия с концентрациями 10 мг/л. Объем аликвоты выбирали равным 0,5-1 мл, объем раствора внутреннего стандарта 2 мкл. Осуществляли подкисление раствора 5 мкл концентрированной азотной кислоты. Объем анализируемого раствора, осаждаемого на подложку, 2 мкл.

Обнаружено, что концентрации микроэлементов (Fe, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb) в столовых водах («Архыз», «Святой источник», «Сенежская») достигают значений 0,3 мг/л, для лечебно-столовых вод («Ессентуки-4», «Нарзан») - не превышают 1 мг/л. В лечебной воде («Ессентуки-17») эти показатели на порядок выше (до 8 мг/л). Предел обнаружения для железа в предложенной методике составляет 10 мкг/л, для Cu, Zn, Zn, Br, Sr, Pb — 5 мкг/л и ниже, для бария — 50 мкг/л.

Установлено, что элементный состав минеральных природных питьевых вод («Архыз», «Святой источник», «Сенежская», «Ессентуки-4», «Ессентуки-17» «Нарзан») удовлетворяет ГОСТ Р 54316-2011 «Воды минеральные природные питьевые».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00012-П).

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением медно-цинковых руд с использованием суспензий в неводных средах

Алов Н.В., Шаранов П.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Российская федерация

n_alov@mail.ru

Существует несколько подходов к анализу твердотельных объектов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Полуколичественный анализ проводят при непосредственном нанесении частиц образца на подложку-отражатель. Более распространенным приемом, позволяющим проводить полноценный количественный анализ, является приготовление водных суспензий. Готовят суспензию мелко измельченного образца (10–20 мкм), вводят известное количество элемента, служащего внутренним стандартом, переносят каплю суспензии на подложку-отражатель, высушивают и определяют элементный состав по способу внутреннего стандарта.

Важным фактором, определяющим правильность получаемых результатов анализа, является устойчивость водных суспензий. Агрегативная устойчивость суспензий может быть повышена введением поверхностно-активных веществ (ПАВ); особенно часто для этой цели применяют раствор неионогенных ПАВ Triton X-100 и Triton X-114. Минимальные размеры частиц, достижимые за разумное время размолла, составляют десятки микрометров, что не позволяет получать водные суспензии, обладающие необходимой седиментационной устойчивостью. Отрицательное влияние седиментации наиболее ярко проявляется в случае образцов высокой плотности или образцов с неоднородным составом.

В настоящей работе нами предложен новый подход к анализу твердых образцов, в частности, медно-цинковых руд методом РФА ПВО, не требующий предварительного разложения образца и с использованием этиленгликоля в качестве дисперсионной среды.

Образцы перемалывали в планетарной мельнице в чашах из оксида циркония шарами из того же материала. Навеску тонко измельченного порошка массой 5-6 мг помещали в виалу и заполняли 1 мл этиленгликоля. Вводили внутренний стандарт (раствор никеля, 15 мкг металла) и образец подвергали обработке в ультразвуковой ванне для разрушения агломератов частиц в течение нескольких минут. Затем 1 мкл суспензии переносили на поверхность кварцевого пробоподдержателя и высушивали на электрической плитке в течение 3-5 минут при температуре 70-80 °С. Этиленгликоль при этом полностью испарялся. Измерение спектров РФА ПВО проводили в спектрометре S2 PICOFOX при возбуждении первичным излучением Mo K α (17.5 кэВ) при времени набора 500 с.

Содержание цинка в образцах находится в диапазоне 2-3 масс. %, меди — 0,5-4 масс. %. По содержанию железа и серы эти образцы могут быть отнесены к медно-цинковым рудам сульфидного типа (матрица FeS₂). Образцы содержат также элементы Al, Si, S, K, Ca, Mn, As, Rb, Sr, Ba, Pb. Относительное стандартное отклонение определения для большинства элементов не превышает 10%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00012-П).

Определение мирамистина в гидрогелевых покрытиях на основе фосфата целлюлозы

Юркитович Т. Л., Юркитович Н. К., Костерова Р. И., Голуб Н. В., Адамчик Д.А., Алиновская В. А.

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, natali.golub@tut.by

Мирамистин обладает противогрибковым, противомикробным и местным иммуноадьювантным действием. Он нашел широкое применение в различных областях медицины, включая хирургию, стоматологию, травматологию, дерматологию, венерологию и др. В настоящее время исследование возможности расширения сферы применения мирамистина (например, при создании высокоэффективных ранозаживляющих покрытий) продолжается, что вызывает потребность в надежных аналитических методиках определения активного вещества в различных лекарственных формах.

В рамках данной работы разработана и валидирована методика определения мирамистина в новом гидрогелевом раневом покрытии на основе фосфата целлюлозы, обладающим пролонгированным антимикробным и обезболивающим действием. При разработке методики количественного определения мирамистина в салфетках фосфата целлюлозы в отсутствие и присутствии кеторолака за основу был взят метод с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии [1].

Работа была выполнена на хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies, USA), оборудованном диодно-матричным (УФ-спектрофотометрическим) детектором, программным обеспечением обработки хроматографических данных Chemstation. В качестве элюента был выбран 0,5 М раствор аммония ацетата в смеси метанол - вода (93:7). Качественный и количественный анализ мирамистина проводили с использованием внешнего стандарта.

Для выделения мирамистина из салфеток фосфата целлюлозы в присутствии и отсутствии кеторолака применяли метод жидкостной экстракции. Экспериментально были подобраны состав экстрагента, соотношения навески гидрогеля и количества экстрагента, время и условия экстракции (механическое перемешивание, УЗ-воздействие).

Установлено, что максимальное извлечение мирамистина (100 %) из салфеток наблюдалось при использовании 0,1–0,2 н растворов соляной кислоты в 50% этиловом спирте, соотношении навески фосфата целлюлозы и экстрагента – 1:60 и механическом перемешивании в течение 2,5 ч.

Установлена подлинность и избирательность хроматографической системы. Линейность отклика детектора доказана в диапазоне применения методики (5–15 мг/л), определен предел количественного обнаружения мирамистина (8 мг/л).

1. Ю. Г. Чернецкая, Ю. Г. Белковская, Т. В. Трухачева и [и др.]. // Вестн. фармации. 2010. Т. 49, № 3. С. 67.

Корректное определение количественного состава сложных смесей на основе водно-этанольных растворов

Черепица С.В.¹, Сытова С.Н.¹, Корбан А.Л.^{1,2}

¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

²Белорусский государственный университет, г. Минск
svcharapitsa@tut.by

Определение объемного содержания этанола в спиртосодержащей продукции на практике, как правило, выполняют с помощью ареометра или пикнометра в соответствии с ГОСТ 3639 [1]. Однако данный метод распространяется только на бинарные водно-этанольные растворы. С помощью ареометра или пикнометра измеряют непосредственно величину плотности исследуемой жидкости, обусловленную концентрацией безводной составляющей исследуемого спиртосодержащего образца и концентрацией воды. Наличие заметных концентраций органических соединений в ряде спиртосодержащих продуктах, например, в спиртосодержащих отходах спиртового и ликероводочного производства приводит к заметному долевному вкладу этих соединений в величину плотности исследуемого спиртосодержащего продукта. Как следствие, прямой расчет объемного содержания этилового спирта по ГОСТ 3639 для таких спиртосодержащих продуктов дает величину «видимой крепости», которая может заметно отличаться от истинной.

Для описания расчетов концентрационного состава исследуемого спиртосодержащего образца будем полагать, что он приготовлен путем смешения двух отдельных смесей. Первая исходная смесь представляет собой чистую воду. Вторая смесь представляет собой «безводную часть» исследуемого образца, состоящую из i -х летучих органических компонентов, в том числе и этанола.

Плотность раствора после смешения воды с «безводной частью» исследуемого образца может быть представлена в виде следующего уравнения

$$\rho_T = C_W \cdot \rho_W^{eff} + (1 - C_W) \cdot \sum_{(i)} \rho_i \cdot C_i^* \quad (1)$$

где ρ_T – плотность смеси, мг на литр; $\rho_W^{eff} = \rho_W \cdot F(C_W, C_{Eth})$ – эффективная плотность воды в смеси, мг/л; $\rho_W = 998230$ – плотность чистой воды при 20° С, мг/л; $F(C_W, C_{Eth})$ – фактор, учитывающий эффект контракции (сжатия) – уменьшения объема полученного раствора по сравнению с суммой исходных объемов этанола и воды до смешения; ρ_i – плотность i -го летучего органического компонента, мг/л; C_i^* – концентрация объемная i -го летучего органического компонента, в том числе и этанола, в безводной части образца, мл на мл, C_W – объемная концентрация воды в образце, мл на мл, C_{Eth} – объемная концентрация этанола в образце, мл на мл.

Аналитическая зависимость величины $F(C_W, C_{Eth})$ может быть построена на основании экспериментальных данных, представленных в международных водно-спиртовых таблицах [2].

Величины объемных концентраций i -х летучих органических компонентов, в том числе и этанола, в безводной части образца, мл на мл, могут быть представлены следующим уравнением

$$C_i^* = \left(\frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} \right) / \left(\sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} \right) \quad (2)$$

где \tilde{C}_i – концентрация i -го летучего органического компонента в безводной части образца, в том числе и этанола, мг на л безводного спирта (АА) определяется из хроматографических данных методом прямого определения концентраций летучих органических соединений с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта [3].

После подстановки (2) в (1) находим выражение для определения объемной концентрации воды в образце, мл на мл

$$C_W = \frac{\rho_T \cdot \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_W \cdot F(C_W, C_{Eth}) \cdot \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i} \quad (3)$$

Величина объемной концентрации i -го летучего органического компонента, в том числе и этанола, в образце C_i , мл на мл, может быть представлено следующим уравнением

$$C_i = (1 - C_W) \cdot C_i^* \quad (4)$$

Фактор $F(C_W, C_{Eth})$ является плавной функцией и систему уравнений (1)-(4) можно решать методом последовательных приближений. В нулевом приближении полагаем, что величина фактора $F^{(0)}(C_W, C_{Eth}) = 1$. Выполненные численные расчеты системы уравнений (1)-(3) показали, что для достижения погрешности определения объемного содержания этанола в водно-этанольной смеси в 0,05 % достаточно выполнить 16 итераций, Требуемая точность определения объемного содержания этанола составляет 0,1 %. Для удобства пользователей решение рассматриваемой системы представлено в виде on-line калькулятора в свободном доступе в интернете <http://inp.bsu.by/calculator/vcalcr.html> .

1. ГОСТ 3639-79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. М., 1981, 12 с.

2. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах // Инструкции по приемке, хранению, отпуску, транспортировке и учету этилового спирта. М., 1985, 10 с.

3. Charapitsa S., *et al.* Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2013**, *61*, 2950-2956.

Валидация метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта

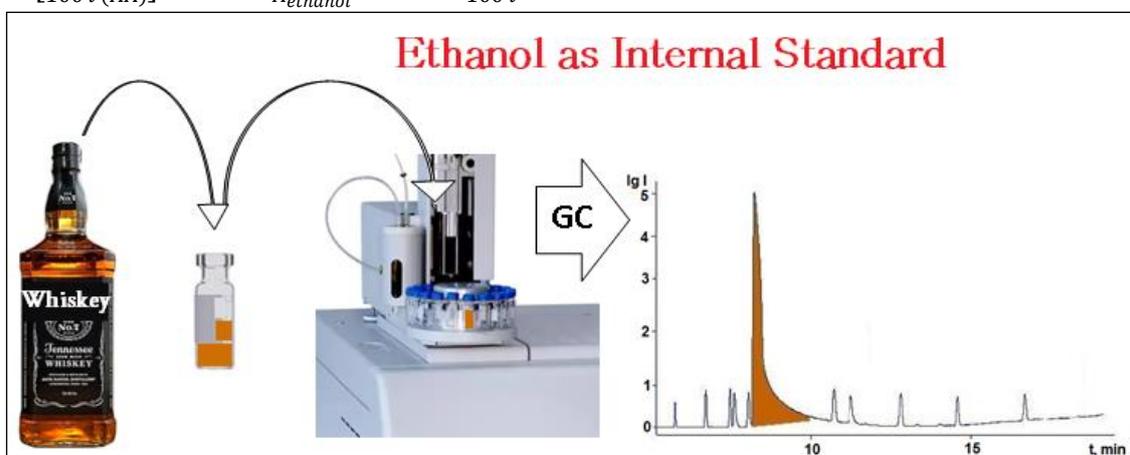
Черепица С.В.¹, Сытова С.Н.¹, Корбан А.Л.^{1,2}

¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

²Белорусский государственный университет, г. Минск
svcharapitsa@tut.by

Теоретически обоснована возможность валидации инновационного метода использования этанола в качестве внутреннего стандарта [1] для прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции на основе экспериментальных данных, получаемых при выполнении регламентных испытаний в профильных лабораториях в соответствии с официальными международными регламентами [2-4]. При таком подходе валидации метода каких-либо заметных дополнительных материальных, финансовых или трудовых затрат не требуется.

$$C_i \left[\frac{g}{100 l (AA)} \right] = RRF_i \frac{A_i}{A_{ethanol}} \rho_{ethanol} \left[\frac{g}{100 l} \right]$$



Выполнены экспериментальные исследования, подтверждающие сделанные теоретические обоснования. С целью распространения метода в повседневную практику профильных лабораторий открыт канал https://www.youtube.com/channel/UCXgL2c_KG3m7lW1oxOGqtQ на сервисе YouTube с размещенным на нем методическим материалом.

Предложенный метод имеет следующие существенные преимущества по сравнению с традиционным методом ЕС2870/2000.

1. Метод обеспечивает прямое определение величин концентраций исследуемых летучих компонентов в требуемой размерности в мг на литр безводного спирта (Absolute Alcohol - AA) в полном соответствии международными регулирующими документами.

2. Метод позволяет устранить необходимость введения вещества внутреннего стандарта в испытуемый образец.

3. Метод обеспечивает нулевую неопределенность величины концентрации внутреннего стандарта и, как следствие, обеспечивает повышенную достоверность получаемых данных.

4. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что величины относительных коэффициентов отклика (Relative Response Factor – RRF) детектора на исследуемый летучий компонент относительно этанола постоянны для каждой марки ГХ и, следовательно, они могут быть табулированы.

5. Метод обеспечивает возможность корректно определять концентрации летучих компонентов в образцах, в которых суммарная величина концентрации летучих компонентов заметна и превышает 0.2%.

6. На основе предложенного метода появилась возможность разработать и утвердить референсный международный метод (стандарт) определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции.

7. Метод позволяет приготавливать стандартные образцы с минимальным объемом в несколько миллилитров.

1. S.V.Charapitsa, A.N.Kavalenka, N.V.Kulevich, N.M.Makoed, A.L.Mazanik, S.N.Sytova, N.I.Zayats, Yu.N.Kotov // Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, V.61, P.2950.

2. Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying Community reference methods for the analysis of spirit drinks, 2000.

3. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Methods 972. Alcohols (Higher) and Ethyl Acetate in Distilled Liquors. Alternative Gas Chromatographic Method, Final Action 1975.

4. International Organisation of Vine and Wine (OIV) OIV-MA-BS-14/R2009. Compendium of International Methods of Analysis of Spirituous Beverages of Vitivincultural Origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vincultural origin.

Изучение структуры шлакоустойчивых керамических материалов

*Бабаханова З.А, Арипова М.Х., Рузимова Ш.У., Тургунов Ш. Р.
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан,
babax2013@yahoo.com*

В современных производствах металлургической отрасли широко используются огнеупорные керамические материалы при разливке жидких металлов, для футеровки металлургических печей, для футеровки устройств в агрегатах, работающих в условиях высоких температур для защиты их неогнеупорных частей от действия тепловой энергии и агрессивных реагентов-расплавов, горячих газов и др.

С целью получения шлакоустойчивых композиций была изучена диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и синтезированы керамические материалы с использованием талько-магнезита Зинельбулакского месторождения, обогащённого графитового концентрата (Узбекистан) и электрокорунда завода Казогнеупор.

Для изучения фазообразования в синтезированном керамическом материале были использованы современные методы физико-химических исследований: рентгенографический, СЭМ, микроскопический, спектральный. Исследования показали, что при температурах обжига $1000\text{ }^{\circ}C$ микроструктура материала рыхлая, неспечённая, содержит форстеритовую, энстатитовую и корундовую фазы. При $1200\text{ }^{\circ}C$ в материале в присутствии незначительного количества примесей происходит образование легкоплавких соединений, образуется жидкая стеклофаза и начинается формирование шпинели. Обжиг при $1450\text{ }^{\circ}C$ приводит к формированию структуры шпинели, кристаллическая фаза образца при этом представлена двумя минералами- корундом и шпинелью. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными по синтезу корундовой керамики. Минералогический состав синтезированных материалов при $1450\text{ }^{\circ}C$ установлен с использованием полуколичественного рентгенофазового анализа: корунд Al_2O_3 - от 60 до 70% и шпинель $MgAl_2O_4$ – от 30 до 40 %. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась с помощью программы Match, Universita di Padova.

Образование шпинели в составе керамического материала способствует повышению огнеупорности синтезированного материала. При этом синтез материала был осуществлён при гораздо более низких температурах (при $1450\text{ }^{\circ}C$), чем традиционная температура спекания изделий из шпинели ($1750\text{ }^{\circ}C$). Это способствует значительной экономии энергетических расходов при синтезе огнеупорного керамического материала.

В обожжённом керамическом материале кристаллическая фаза представлена исходными минералами - корундом и графитом, минералами спекания - высокотемпературной шпинелью, а связка представлена высокоглиноземисто-силикатной фазой. Элементный анализ на электронном микроскопе Carl Zeiss, Германия с энерго-дисперсионным элементным анализатором Oxford Instruments, Великобритания, был проведен на срезе образца при разных увеличениях для получения усредненного количественного анализа, а также анализа различных компонентов керамики на наличие конкретных фаз. Образцы керамики были напылены под вакуумом наночастицами золота толщиной 5 нм. Связка в материале представлена округлыми, неправильной формы зёрнами размером $<25\mu m$, что говорит об ответственности связки за р е

О л о г и ю и упаковку системы, за реакционно-способность при образовании необходимых тугоплавких соединений и реактивность при образовании прочной связки между синтезированными зёрнами материала. Кроме этого, матрица выполняет защитную функцию при эксплуатации огнеупорного материала. Поры в керамическом образце в основном изолированные, округлые, размером от 10 до 50 мкм. Образцы были испытаны на шлакоустойчивость по отношению к металлургическому шлаку Алмалыкского горно-металлургического комбината в течении 1 часа, визуальный и электронно-микроскопический анализ показал, что образцы не подверглись разрушению.

Определение содержания свободного формальдегида в древесных плитных материалах различными способами

*Ткачева О.А., Бруцкий Е.Ю., Колос Д.Д.
ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Воронеж, Россия
tkacheva--olga@mail.ru*

Мебельные предприятия широко используют в качестве конструкционных материалов древесноволокнистые, древесно-стружечные плиты (ДСтП) и фанеру, изготовленные с применением карбамидо- и феноло-формальдегидных смол. Эти смолы применяют также для облицовывания поверхностей и склеивания деревянных деталей. Наряду с неоспоримыми достоинствами таких смол они имеют существенный недостаток – выделение в окружающую среду высокотоксичного формальдегида. При этом увеличивается химическая нагрузка, как на работников мебельных предприятий, так и на потребителей мебели.

В настоящее время большое внимание уделяется химической и экологической безопасности мебели, то есть безвредности применяемых материалов для организма человека. В общих технических условиях на мебель приводятся ПДК нескольких токсикантов, выделяющихся при эксплуатации мебели в воздух жилых помещений. Поскольку в общем токсическом эффекте данных смол ведущее вещество – формальдегид (CH_2O), миграция которого протекает во времени, то для плит используется понятие «токсичность по формальдегиду». ПДК формальдегида в воздухе жилых помещений при эксплуатации мебели $0,01 \text{ мг/м}^3$. По содержанию формальдегида плиты подразделяются на классы эмиссии: E1 – до 10 мг на 100 г абсолютно сухой плиты, E2 – от 10 до 30. Выпуск плит класса E3 (более 30 мг/100 г плиты) запрещен. Европейский класс E0 (до 6,5 мг/100 г плиты) в России не закреплен нормами.

Основным нормативным документом для количественного определения содержания свободного формальдегида является межгосударственный стандарт ГОСТ 27678-2014 [1]. Данный метод определения основан на экстрагировании в перфораторе формальдегида из образцов плит кипящим толуолом, поглощении его водой и фотоколориметрической оценкой содержания токсиканта (количественное взаимодействие CH_2O с ацетилацетоном в среде уксуснокислого аммония). Второй документ, регламентирующий метод определения эмиссии формальдегида из древесных плит и фанеры – межгосударственный стандарт ГОСТ 32155-2013 [2]. Сущность анализа заключается в определении выделения CH_2O с единицы поверхности испытуемого образца в единицу времени при температуре 60^0 C в воздушной среде газовой камеры с поглотительными приборами, содержащими ацетилацетон. Недостатки этих методов: токсичность реагентов, трудоемкость и длительность определения (более 4 часов, 2 определения в день).

Для арбитражных целей, безусловно, необходимо использовать методики, приведенные в [1,2]. Однако для целей производственного контроля и обычных (рутинных) измерений требуется более простой, дешевый и экспрессный метод.

Разработанный в Германии метод WKI («баночный») [3], имеет значительные преимущества перед вышеприведенными методами. Принцип метода WKI заключается в следующем. Из плиты выпиливают образцы ДСтП (25x25 мм) и определяют их влажность. Образцы массой около 15 г подвешивают внутри полиэтиленовой емкости объемом 500 мл над 50 мл дистиллированной воды. Герметично закрытые банки выдерживают при заданной температуре в

сушильном шкафу в течение определенного времени. Затем их охлаждают, чтобы достичь полной сорбции формальдегида водой, и определяют в воде содержание поглощенного CH_2O йодо- или фотометрически. Метод WKI позволяет уловить тонкое различие между плитами, количество выделившегося при испытаниях формальдегида не зависит от влажности плит. Существуют и другие преимущества «баночного» метода: малый разброс значений внутри одной плиты, применимость метода для плит с обработанной поверхностью и для кинетических исследований (влияние температуры и времени экспозиции на эмиссию формальдегида).

Из листов необлицованных ДСтП отобраны образцы для испытаний согласно [1,2]. Определение содержания формальдегида проведено различными способами. Результаты испытаний приведены в таблице.

Метод определения содержания CH_2O в воде	Среднее содержание свободного формальдегида, мг/100 г абс. сухой плиты			
	«Баночный» метод (WKI)		Перфораторный метод	
	Температура и время выдержки в шкафу		по ГОСТ 27678-2014	
	70 ⁰ С, 2 часа	60 ⁰ С, 4 часа	40 ⁰ С, 24 часа	
Иодометрический	17,5	15,0	17,5	15,3
Фотометрический	14,0	9,0	13,8	8,7

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. При количественном определении формальдегида йодометрическим титрованием результаты оказываются завышенными по сравнению с результатами фотометрического метода. Это объясняется мешающим влиянием других веществ, которые, наряду с CH_2O поглощаются толуолом и водой. Сравнивая арбитражный перфораторный метод с «баночными», делаем вывод, что практическое применение метода WKI в заводских лабораториях возможно при выдержке образцов в течение 4 часов и температуре 60⁰С, так как данные методы достаточно хорошо коррелируют друг с другом. Кроме этого, простой и дешевый «баночный» метод позволяет выполнить множество испытаний в течение рабочего дня.

1. ГОСТ 27678-2014 «Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида». – М.: Стандартиформ, 2015.
2. ГОСТ 32155-2013 «Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа». – М.: Стандартиформ, 2014.
3. Menzel, W.; Marutzky, R.; Mehlhorn, L. Formaldehyd-Messmethoden. WKI-Bericht Nr.13. Braunschweig: Fraunhofer Institut für Holzforschung. 1981.

Оценка метаболизма ЖНЭ в организме пациентов с опухолями головного мозга методом атомно-эмиссионной спектроскопии образцов крови

*Булойчик Ж.И., Маслова Г.Т., Корзюк В.В., Сергей М.А., Зажогин А.П.
Белорусский государственный университет, Минск*

Лечение больных злокачественными опухолями центральной нервной системы – одна из сложных проблем нейроонкологии. Практически хирургическое лечение является единственным жизнеспасающим и увеличивающим выживаемость нейроонкологических больных методом [1].

В ряде перспективных клинических исследований также была показана целесообразность лучевой терапии в лечении больных со злокачественными внутримозговыми опухолями [1]. Но при этом большинство авторов отмечают непродолжительность клинического эффекта в большинстве наблюдений [1]. В связи с этим широко используется сочетание лучевого и химиотерапевтического лечения [2]. Развитие злокачественной опухоли в организме – опухоленосителе вызывает специфические изменения в составе белков крови, которые характеризуются состоянием выраженного понижения уровня альбумина.

Установление взаимосвязи между состоянием организма и изменением содержания жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) при патологии является требованием сегодняшнего дня современной медицины. В этой связи для визуализации динамики патологических процессов особое значение приобретает оценка не только общего и сиюминутного, но, более всего, ретроспективного накопления и распределения ЖНЭ, в первую очередь – кальция, в организме человека. Это в значительной степени может помочь профилактике и диагностике болезни и выработке эффективных мер лечения. К сожалению, существующие методы исследования церебральной гемодинамики дают далеко не полное, часто лишь косвенное представление о состоянии головного мозга.

Целью данной работы является изучение возможности проведения методами атомно-эмиссионной спектроскопии мониторинга и оценки динамики изменения концентрации ЖНЭ в образцах плазмы крови пациентов с опухолями головного мозга (ОГМ). Полученные данные могут характеризовать степень отклонений концентрации ЖНЭ от нормы в процессе проведения лечения.

Общее содержание жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) в плазме крови определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ЭМАС 200Д. Для проведения анализов использовали угольные электроды диаметром 6 мм марки ОСЧ-7-3 с цилиндрическим углублением диаметром 4 мм на торце. Стандартные и анализируемые растворы плазмы крови в количестве 20 мкл наносили в углубление электрода и высушивали до сухого состояния под излучением ИК-лампы в течение 30-40 мин. Подготовленные пробы сжигали в дуге переменного тока. Сила тока 6 А.

Общее содержание жизненно необходимых элементов (мкг/100 г) в образцах плазмы крови и крови пациентов (1 – 4) с диагнозом опухоли головного мозга приведено в таблице. Содержание элементов установлено для доверительной вероятности 0,95. Внизу таблицы приведены референтные концентрации (верхняя и нижняя граница) для каждого элемента в организме человека.

Пациент	Fe	Al	Mg	Ca	Cu	Zn
1 плазма	3685	780	3888	67075	327	2832
2 плазма	3593	255	1576	23774	390	1516
3 плазма	2789	90	3927	15666	50	1411
4 плазма	2668	707	897	41639	22,89	760
1 кровь	22976	114	6907	28099	116	1466
2 кровь	15529	131	1550	31936	127	1366
3 кровь	26755	288	1411	18304	62,34	2508
4 кровь	62258	342	4480	11471	46,36	1010
Референтные значения концентраций						
Нижнее плазма	36	0	1600	8800	69	90
кровь	30000	30	3500	5000	80	400
Верхнее плазма	144	6	2500	10400	142	120
кровь	150000	90	5000	15000	130	750

Анализ полученных результатов показал значительное повышение содержания алюминия, кальция, цинка в плазме крови и крови у всех пациентов. В крови наблюдается небольшой недостаток железа, а в плазме наоборот большой избыток. Качественно это может быть объяснено следующим образом.

Железо, благодаря наличию выраженных окислительно-восстановительных свойств, принимает активное участие в транспорте кислорода гемоглобином, оксидоредукции многочисленных митохондриальных ферментов. Однако этот биоэлемент обладает и рядом отрицательных свойств, таких как способность генерировать свободные радикалы и инициировать ПОЛ. Дисбаланс железа при ишемическом повреждении мозга может свидетельствовать о замедлении энергетического обмена в клетках, дисфункции митохондрий, усилении процессов свободнорадикального окисления в мозге, а также способствовать избыточному накоплению токсичных металлов (алюминия, кобальта, бериллия) в ЦНС, что во многом определяет патогенетическую структуру развития нейродегенерации и когнитивных нарушений у больных, перенесших инсульт.

При разрушении оболочки эритроцитов и выход гемоглобина в плазму крови плазма окрашивается в красный цвет и становится прозрачной – “лаковая кровь”. Для нормального образования эритроцитов необходимы микроэлементы. Медь помогает всасыванию железа в кишечнике и способствует включению железа в структуру гема. В организме 75% цинка находится в эритроцитах в составе фермента карбоангидразы. Недостаток цинка вызывает лейкопению.

Выявленные микроэлементозы могут влиять на особенности клинического течения заболевания и обосновывают целесообразность дополнения терапии медикаментозными комплексами для коррекции минерального обмена. Определение общего содержания ЖНЭ позволяют оценить состояние организма человека, но не дифференцирует картину. Полученные нами данные выявляют явные отклонения содержания ЖНЭ от нормы у всех обследованных больных.

1. Олешкевич Ф.В., Олешкевич А.Ф. Нейрохирургические операции на головном мозге: Справочное пособие. - Минск: Высшая школа, 1993.

Аналитические возможности ИК-спектроскопии при изучении расплава полиэтилена, стабилизированного фенольным антиоксидантом в режиме *in situ*

Воробьева Е.В., Лин Д.Г.

УО «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины»,
Гомель, Республика Беларусь
evorobyova@gsu.by; nis@gsu.by

Для анализа полимеров и их композиций широко используется метод ИК-спектроскопии. Среди его достоинств можно выделить быстроту выполнения измерений, высокую информативность, сохранение всех свойств образца [1, 2]. Как правило, ученые проводят анализ твердофазного образца (пленки или покрытия), хотя основные структурные изменения материала или композиции происходят в расплаве. С этой точки зрения, важны данные об изменениях структуры полимера и его модификаторов, протекающие при плавлении материала.

В данной работе ставится задача определить аналитические возможности ИК-спектроскопии по оценке особенностей поведения фенольного антиоксиданта при переходе полимера через температуру плавления полимера на примере композиции полиэтилена с ирганоксом 1010.

В исследованиях использовали полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-005) и антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010 (4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилпропионовой кислоты пентаэритритовый эфир). ИК-анализ выполняли на Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма Brüker, Германия), математическая обработка спектров осуществлялась с использованием пакета программ OPUS 5.5. При проведении исследований использовали термостатирующую приставку P/N 21525 (термокувету), температура регулировалась с помощью термоконтролера West 6100. Спектры снимали во время термоиспытаний в режиме *in situ*, то есть без извлечения образца из термокуветы.

Полиэтиленовые пленки, содержащие 0,1% ирганокса 1010, подвергали нагреванию до 150 °С. ИК-спектры образцов снимали при изменении температуры термокуветы на каждые 10 °С. На полученных спектрах можно выделить две полосы поглощения, относящиеся к антиокислительной добавке. Одна полоса в области 3600 см⁻¹ (рисунок 1, б) имеет сложную форму и в ней можно выделить два пика (А – низкочастотный, Б – высокочастотный), относящихся к валентным колебаниям водорода в составе гидроксильных групп (–О–Н). Вторая полоса поглощения, обусловленная наличием антиоксиданта, имеет максимум в области 1745 см⁻¹ (рисунок 1, а), и она относится карбонильным группам >C=O, входящими в состав сложноэфирных группировок молекул антиоксиданта [2].

Форма полосы поглощения, относящейся к гидроксильным группам (рисунок 1, б), говорит об одновременном существовании свободных колебаний водорода в составе гидроксильной группы молекулы АО (в высокочастотной области – А) и о связанных колебаниях водорода в гидроксильной группе из-за образования водородных связей (в низкочастотной области – Б). Как видно, из представленных спектров, с ростом температуры образца (от 20 до 150°С) уменьшается интенсивность и площадь низкочастотного пика поглощения гидроксильных групп (рисунок 1, б).

Увеличение температуры образца также приводит к уменьшению интенсивности поглощения в низкочастотной области спектра полосы 1745 см^{-1} , относящейся к карбонильным группам (рисунок 1, а), что также указывает на разрушение водородных связей, в которые вовлечены карбонильные группы. В работе [3] утверждается что, при вступлении карбонильной группы в водородную связь частота валентных колебаний связи $>C=O$ смещается на $5\text{-}25\text{ см}^{-1}$ в сторону меньших волновых чисел.

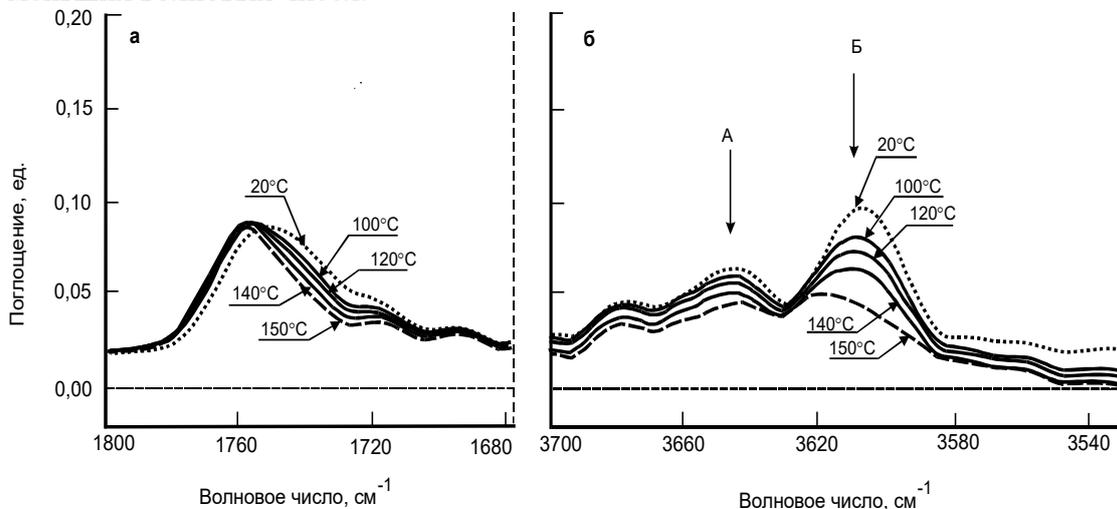


Рисунок 1 – ИК-спектры полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм, содержащих 0,1 % масс. ирганокса 1010, при различных температурах кюветы (нагрев от 20 до 150°C)

Таким образом, аналитические возможности ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод о наличии водородных связей, в образовании которых участвуют молекулы антиоксиданта. Установлено, что при температурах ниже плавления полимера, гидроксильные группы антиоксиданта могут быть как свободными, так и связанными водородными связями. При переводе полимера в расплав внутри- и межмолекулярные водородные связи антиоксиданта в значительной мере разрушаются. Показано, что этот процесс носит обратимый характер – при обратном переводе полимера из расплава в твердое состояние водородные связи вновь восстанавливаются.

Литература:

1. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
3. Применение молекулярной спектроскопии в химии / под ред. А.В. Коршунова. – М.: Наука, 1966. – 271 с.

Метод определения количества межцепочечных сшивок, образуемых противоопухолевым препаратом цисплатин на ДНК

Галюк Е.Н., Ринейская О.Н.

Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск

elenagalyuk5@gmail.com

Связывание ДНК с противоопухолевым препаратом цисплатин приводит к образованию монофункциональных аддуктов, внутрицепочечных и межцепочечных сшивок. Достаточное количество межцепочечных сшивок восстанавливает ДНК после прекращения денатурирующих воздействий, таких как высокая температура с последующим охлаждением, либо замораживание ее щелочных растворов [1]. Именно межцепочечные сшивки становятся центрами образования спиральных участков, что вызывает частичное или полное восстановление (ренатурацию) двойной спирали ДНК. Поэтому для изучения процесса формирования межцепочечных сшивок в ДНК можно использовать явление ее ренатурации.

Разрушения двойной спирали ДНК проявляются появлением низкотемпературной части на кривой плавления, которая соответствует плавлению коротких несовершенных спиралей (шпилек), сформированных каждой нитью ДНК после прекращения денатурирующего воздействия. При более высокой температуре наблюдается кооперативный переход, обусловленный плавлением протяженных спиральных участков, образовавшихся после прекращения денатурирующего воздействия [1]. Степень ренатурации ДНК, инкубированной с цисплатином в течение заданного времени перед денатурацией, можно оценить по разности температур начала и конца интервала кооперативного перехода [1]. Межцепочечные сшивки составляют 6% конечных химических модификаций, вызванных инкубацией ДНК с цисплатином [2], поэтому по степени ренатурации можно определить их количество в ходе платинирования.

Получены зависимости степени ренатурации от времени инкубации ДНК с цисплатином при разных видах денатурирующих воздействий. Показано, что увеличение степени ренатурации протекает неравномерно. Появление межцепочечных сшивок начинается с первых двух минут инкубации и достигает 80÷90% в течение двух часов. Для полного восстановления структуры платинированной ДНК требуется 48 часов инкубации. Предлагается механизм неравномерной ренатурации платинированной ДНК.

1. Д. Ю. Ландо, Е. Н. Галюк, А. С. Фридман, Е. Б. Далян, И.Э. Григорян // Доклады НАН Беларуси. -2011. -Т. 55, №6. -С. 77-83.

2. A. Halamikova, O. Vrana, J. Kasparkova, V. Brabec // ChemBioChem. 2007. Vol. 8. P. 2008-2015.

Новые уравнения связи для повышения точности рентгенофлуоресцентного анализа образцов сталей и сплавов произвольной формы

Гармай А.В., Осолок К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,
Москва, Российская федерация
andrew-garmay@yandex.ru

Стали, сплавы, а также различные технологические изделия на их основе – одни из самых распространённых объектов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для определения их состава предложено множество алгоритмов, включая способ фундаментальных параметров (СФП) [1], способ стандарта-фона [2], способ теоретических поправок (СТП) [3]. Одним из наиболее точных и универсальных алгоритмов мог бы быть СФП, однако он включает нормировку концентраций на 100% в процессе вычислений, а также суммирование концентраций как макро-, так и микрокомпонентов. Это может приводить к росту погрешности, особенно при определении низких содержаний элементов [4]. Другие способы часто требуют использования большого количества образцов сравнения (ОС) или позволяют проводить анализ только тех проб, состав которых близок к ОС. Другой серьёзной проблемой является анализ различных технологических изделий и отходов, т.е. образцов сложной невоспроизводимой формы, например, металлической стружки [5]. Во-первых, для таких объектов часто недоступны адекватные ОС. Во-вторых, теория РФА исходно разрабатывалась для гомогенных массивных образцов с плоской полированной поверхностью [6, 7]. Одним из решений этих проблем является использование не абсолютных интенсивностей спектральных линий элементов, а их отношений [5, 8]. Но существующие алгоритмы по-прежнему требуют использования адекватных ОС [8] либо получения тонких слоёв анализируемого объекта на шлифах [5]. В последнем случае анализ часто может быть затруднён или невозможен, например, если образец представляет собой мелкую стружку. Таким образом, представляется перспективной разработка алгоритма анализа, основанного на использовании отношений интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов, позволяющего проводить определение в отсутствие адекватных образцов сравнения без сложной пробоподготовки.

Изучив теоретически и экспериментально зависимость отношения интенсивностей K_α -линий элементов от отношения их концентраций, мы смогли получить новые упрощённые уравнения связи, которые позволяют проводить анализ с точностью, сравнимой с точностью СФП [9, 10]. Для определения отношения концентраций надо использовать уравнения общего вида

$$\frac{I_{iK\alpha}}{I_{jK\alpha}} = \frac{a_{00} + \sum_{k \neq i,j} a_{01k} C_k + \sum_{k \neq i,j} a_{02k} C_k^2}{1 + \sum_{k \neq i,j} b_{01k} C_k + \sum_{k \neq i,j} b_{02k} C_k^2} + \frac{a_{10} + \sum_{k \neq i,j} a_{1k} C_k}{1 + \sum_{k \neq i,j} b_{1k} C_k} R_{i/j},$$

где $I_{iK\alpha}$, $I_{jK\alpha}$ – интенсивности K_α -линий i -го и j -го элементов, C_k – концентрация k -го элемента ($k \neq i, j$), $R_{i/j} = C_i/C_j$, a_{mn} , b_{mn} – параметры, определяемые методом наименьших квадратов по интенсивностям, рассчитанным для образцов заданного состава. Эти параметры оказываются постоянными в широких интервалах $R_{i/j}$ и для всех C_k . Проведение расчётов позволяет сократить необходимое количество ОС и, при необходимости, проводить анализ в

отсутствие адекватных ОС. Такой подход позволяет получить хорошие результаты при анализе образцов высоколегированной стали [10]. В первоначальном варианте он, как и СФП, требовал нормировки суммарного содержания элементов на 100% для вычисления абсолютных концентраций из их отношений. Более точные результаты получаются, если суммарное содержание определяемых элементов оценивать по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного характеристического излучения анода рентгеновской трубки:

$$I_{\text{кг}}/I_{\text{нкг}} = a_0 + a_1(100\% - C_{\Sigma}),$$

откуда

$$C_{\Sigma} = 100\% - \frac{I_{\text{кг}}/I_{\text{нкг}} - a_0}{a_1},$$

где $I_{\text{кг}}$ и $I_{\text{нкг}}$ – интенсивности пиков когерентного и некогерентного рассеяния, C_{Σ} – суммарное содержание определяемых элементов, a_0 , a_1 – параметры, которые можно вычислить на основе рассчитанных интенсивностей рассеянного излучения или установить экспериментально по образцам близкого состава. Использование в качестве аналитического сигнала отношения интенсивностей излучения с близкой длиной волны позволяет применять обычные образцы стали с плоской поверхностью в качестве ОС для анализа нестандартных объектов произвольной формы, поскольку морфология анализируемой пробы, качество её поверхности оказывает на $I_{\text{кг}}$ и $I_{\text{нкг}}$ приблизительно одинаковое влияние.

Таким образом, мы предложили способ РФА, основанный на использовании относительных интенсивностей, позволяющий использовать небольшое количество ОС для проведения определения и применимый для анализа образцов стали и сплавов произвольной формы в отсутствие адекватных ОС. Предложенный подход способен превзойти СФП вследствие отсутствия нормировки суммы концентраций на 100%. Адекватность способа была проверена при анализе стандартных образцов стали и стальной стружки.

1. J. W. Criss, L. S. Birks // *Anal. Chem.* 1968. V.40. P. 1080.
2. G. Andermann, J. W. Kemp // *Anal. Chem.* 1958. V.30. P. 1306.
3. T. Shiraiwa, N. Fujino // *X-Ray Spectrom.* 1974. V.3. P. 64.
4. R. M. Rousseau // *Spectrochim. Acta B.* 2006. V.61. P. 759.
5. Н. П. Ильин // *Журн. анал. хим.* 2011. Т.66. № 10. С. 1012.
6. М. А. Блохин. *Физика рентгеновских лучей.* М.: Гостехиздат, 1953.
7. J. Sherman // *Spectrochim. Acta.* 1955. V.7. P. 283.
8. Б. Д. Калинин, Р. И. Плотников // *Завод. лабор. Диагн. матер.* 2008. Т.74. № 3. С. 19.
9. А. В. Гармай, К. В. Осколок, О. В. Моногарова // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2017. Т.58. № 1. С. 11.
10. А. V. Garmay, K. V. Oskolok // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2017. V.397. P. 67.

Оценка суммарного содержания недетектируемых лёгких элементов и учёт их влияния на результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Гармай А.В., Осолок К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,
Москва, Российская федерация
andrew-garmay@yandex.ru

При проведении рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) часто приходится сталкиваться с анализом образцов, содержащих значительные количества элементов, аналитический сигнал которых по тем или иным причинам не может быть зарегистрирован (*недетектируемых* элементов, НЭ) [1]. Это в первую очередь элементы второго периода, такие, как кислород и углерод. В то же время большинство алгоритмов РФА разработано для анализа образцов, в которых суммарное содержание детектируемых элементов (ДЭ) близко к 100 масс. % [2]. Для решения этой проблемы был предложен ряд подходов, наиболее часто применимым из которых является способ стандарта – рассеянного излучения [3]. Перспективными также представляются варианты способа фундаментальных параметров, применимые для анализа с учётом НЭ [1, 4]. Однако все существующие способы либо требуют использования большого количества образцов сравнения (ОС), что приводит к снижению экспрессности и повышению стоимости анализа, либо применимы только для анализа объектов, мало отличающихся от ОС как по составу, так и по форме, качеству поверхности и т.д. Поэтому перспективным представляется поиск способа РФА, не уступающего по точности существующим, но лишённого их ограничений.

В качестве аналитического сигнала для определения суммарного содержания НЭ мы предлагаем использовать отношение интенсивностей характеристического излучения анода рентгеновской трубки, когерентно ($I_{\text{кг}}$) и некогерентно ($I_{\text{нкг}}$) рассеянного анализируемой пробой [5, 6]. Такой сигнал не должен сильно зависеть от морфологии образца, т.к. соответствующие пики рассеяния имеют близкие длины волн. Однако на него оказывает влияние как суммарное содержание НЭ [7], так и средний атомный номер анализируемой пробы [4], поэтому аналитическое применение данного сигнала требует учёта его зависимости от состава пробы, в частности, от содержания ДЭ. Теоретическое изучение соответствующих фундаментальных уравнений позволило нам вывести приближённое выражение, связывающее рассматриваемое отношение интенсивностей с составом образца [6]:

$$I_{\text{кг}}/I_{\text{нкг}} = \frac{a_{00} + \sum_{i \neq k} a_{0i} (C_{\text{ДЭ},i} / C_{\text{ДЭ},k})}{1 + \sum_{i \neq k} (C_{\text{ДЭ},i} / C_{\text{ДЭ},k})} + \frac{a_{10} + \sum_{i \neq k} a_{1i} (C_{\text{ДЭ},i} / C_{\text{ДЭ},k})}{1 + \sum_{i \neq k} (C_{\text{ДЭ},i} / C_{\text{ДЭ},k})} C_{\text{НЭ}}. \quad (1)$$

Здесь $C_{\text{ДЭ},i}$ и $C_{\text{НЭ}}$ – концентрация i -го детектируемого элемента и суммарное содержание НЭ, соответственно; a_{ij} – параметры, определяемые методом наименьших квадратов по рассчитанным значениям интенсивностей рассеянного излучения. Эти параметры постоянны на всём интервале $C_{\text{НЭ}}$ и в широких диапазонах отношений концентраций $C_{\text{ДЭ},i}/C_{\text{ДЭ},k}$, что позволяет использовать предложенное уравнение для анализа объектов, состав которых значительно отличается от состава ОС.

Чтобы нивелировать влияние формы образца, качества его поверхности и т.д., следует и для определения концентраций ДЭ использовать отношения интенсивностей вместо абсолютных сигналов. Для этого можно использовать выведенные нами ранее уравнения, связывающие отношения интенсивностей K_α -линий элементов с отношениями их концентраций [6]:

$$\frac{I_{iK\alpha}}{I_{jK\alpha}} = \frac{a_{00} + \sum_{k \neq i,j} a_{01k} C_k + \sum_{k \neq i,j} a_{02k} C_k^2}{1 + \sum_{k \neq i,j} b_{01k} C_k + \sum_{k \neq i,j} b_{02k} C_k^2} + \frac{a_{10} + \sum_{k \neq i,j} a_{1k} C_k}{1 + \sum_{k \neq i,j} b_{1k} C_k} R_{i/j}, \quad (2)$$

где $I_{iK\alpha}$, $I_{jK\alpha}$ – интенсивности K_α -линий i -го и j -го элементов, C_k – концентрация k -го элемента ($k \neq i, j$), $R_{i/j} = C_i/C_j$, a_{mn} , b_{mn} – параметры, определяемые методом наименьших квадратов по интенсивностям, рассчитанным для образцов заданного состава. Эти параметры, как и в уравнении (1), оказываются постоянными в широких интервалах $R_{i/j}$ и для всех C_k , что позволяет проводить определение в отсутствие адекватных ОС. Для анализа следует составить и решить систему уравнений вида (2) и уравнения (1). Для учёта влияния НЭ на излучение ДЭ, т.е. для учёта вызванных НЭ матричных эффектов, в уравнения (2) следует включить слагаемое, соответствующее НЭ. Если качественный состав НЭ неизвестен, удовлетворительные результаты обычно можно получить, представив их одним элементом, например, кислородом. Качество начального приближения концентраций ДЭ не влияет на точность результатов анализа. Более того, при анализе образцов произвольной невоспроизводимой формы, например, порошков оксидных материалов, в отсутствие адекватных ОС получить результаты приемлемой точности (с относительным отклонением $\leq 10\%$) возможно только с использованием предложенного подхода.

Первоначально предложенный способ был разработан для проведения РФА с использованием интенсивностей K_α -линий [6]. Однако анализ образцов бронзы, содержащих небольшие количества свинца, показал его применимость и при анализе по линиям L -серии. Диапазон определяемых содержаний ограничен снизу только параметрами используемого спектрометра.

Таким образом, мы разработали новый алгоритм анализа образцов, содержащих значительные количества НЭ. В отличие от существующих подходов, он, не уступая им в точности, позволяет проводить анализ объектов произвольной формы в отсутствие адекватных ОС. Предложенный способ была апробирован при проведении анализа стандартных образцов бронзы, модельных смесей оксидов металлов, а также образцов железорудных агломератов и концентратов.

1. D. Wegrzynek, A. Markowicz, E. Chinea-Cano // X-ray Spectrom. 2003. V.32 P. 119
2. R. M. Rousseau // Spectrochim. Acta B. 2006. V.61. P. 759.
3. А. В. Бахтиаров // Завод. лабор. Диагн. матер. 2009. Т.75. № 9. С. 3.
4. I. Szalóki // X-ray Spectrom. 1991. V.20. P. 297.
5. А. В. Гармай, К. В. Осколок, О. В. Моногарова // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т.58. № 1. С. 11.
6. А. В. Garmay, К. V. Oskolok // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2017. V.397. P. 67.
7. С. W. Dwiggin // Anal. Chem. 1961. V.33. № 1. P. 67.

Моделирование спектра рассеянного пробой неоднородного излучения рентгеновской трубки методом Монте-Карло

Гармай А.В., Осколок К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет,

Москва, Российская федерация

andrew-garmay@yandex.ru

Рассеянное анализируемой пробой излучение рентгеновской трубки (РТ), а именно его характеристическая составляющая, находит широкое применение в рентгенофлуоресцентном анализе, в первую очередь, в качестве внутреннего стандарта [1]. Используют его и для получения дополнительной информации об анализируемом образце, необходимой для повышения точности анализа [2]. Однако в интенсивность некогерентно рассеянного излучения большой вклад может вносить многократное рассеяние, точного аналитического описания которого не существует, в связи с чем его необходимо моделировать методом Монте-Карло [3]. Изучение волнового распределения рассеянного тормозного компонента первичного рентгеновского излучения может быть полезным для получения информации о входящих в анализируемый образец недетектируемых элементах, о других важных характеристиках пробы, а также о фактическом спектральном распределении интенсивности излучения РТ. Между тем, работы по моделированию полного спектра рассеянного рентгеновского излучения немногочисленны [4–6].

Целью настоящей работы является моделирование методом Монте-Карло спектра неоднородного излучения РТ, однократно и двукратно рассеянного анализируемой пробой. Рассеянием большей кратности чаще всего можно пренебречь [3]. Моделирование проводится в среде VisualBasic.NET. Разумеется, интерес представляет только та часть рассеянного излучения, которая в конечном итоге попадает в детектор, т.е. (1) имеет отличную от нуля интенсивность после поглощения в пробе и (2) выходит из образца под определённым углом (в предположении, что размеры детектора много больше размеров излучателя, т.е. что всё излучение, покинувшее образец под данным углом, попадает в детектор). Исходя из условия (1), можно ограничить сверху значения расстояния, которое проходит излучение в образце, учитывая, что минимальная величина сигнала, который может зарегистрировать детектор, составляет несколько десятков импульсов/с. В соответствии с условием (2) можно из геометрических соображений вывести выражения, определяющие возможные углы рассеяния и ограничивающие путь, который проходит излучение в образце до первого рассеяния и между первым и вторым рассеянием. При этом случайным образом задают:

- 1) кратность рассеяния (однократное или двукратное);
- 2) характер первого рассеяния (когерентное или некогерентное);
- 3) расстояние, которое проходит излучение в образце до точки первого рассеяния;

в случае двукратного рассеяния:

- 4) характер второго рассеяния (когерентное или некогерентное);
- 5) изменение направления распространения излучения после первого рассеяния (т.е. угол первого рассеяния, в соответствии с которым можно рассчитать и такой угол второго рассеяния, чтобы конечное излучение попало в детектор);

б) расстояние, которое проходит излучение между первым и вторым рассеянием.

При этом случайные величины 1-4 и 6 можно получить из равномерного распределения, но случайную величину 5 необходимо рассчитывать из функции распределения, описывающей вероятность рассеяния (когерентного или некогерентного) под определённым углом [4]. Исходный спектр РТ можно рассчитать по алгоритму, приведённому в работе [7]. Поправку Филибера на поглощение рентгеновского излучения анодом РТ рассчитывают в зависимости от его типа (массивный [7] или тонкоплёночный [8] анод (в случае РТ прострельного типа, т.е. трансмиссионной)). Адекватность результатов моделирования подтверждается сравнением с экспериментальными спектрами рассеянного излучения, измеренными для массивного образца ПТФЭ и образцов оксидных материалов с высоким содержанием кислорода.

1. А. В. Бахтиаров // Завод. лабор. Диагн. матер. 2009. Т.75. № 9. С. 3.
2. А. Л. Цветянский, А. Н. Еритенко // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 4.
3. М. Van Gysel, P. Lemberge, P. Van Espen // X-ray spectrom. 2003. V.32. № 2. P. 139.
4. L. Vincze, K. Janssens, F. Adams // Spectrochim. Acta B. 1993. V.48. № 4. P. 553.
5. L. Vincze, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams // Spectrochim. Acta B. 1999. V.54. P. 1711.
6. А. Н. Берлизов, В. И. Бойко, Д. А. Шариков, Ф. Сарли, П. Ван Белле, Х. Оттмар, К. Лютзенкирчен // Изв. Томского политехн. ун-та. 2012. Т.321. № 2. С. 62.
7. А. Л. Finkelshtein, Т. О. Pavlova // X-ray spectrom. 1999. V.28. № 1. P. 27.
8. А. Л. Финкельштейн, В. П. Афонин // Завод. лабор. 1986. Т.52. № 8. С. 25.

Определение жирнокислотного состава семян озимого рапса методом двумерной газовой хроматографии

Генарова Т.Н.¹, Ивлиева И. Ю.², Чернова Т.А.³

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск

²НИИ ФХП БГУ, г. Минск

³Институт биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск

tatiana-susliako@mail.ru

О рапсе сегодня говорят, как о масличной культуре, которая способна частично заменить в севооборотах подсолнечник, поскольку их урожайность и товарная стоимость почти одинаковые, а затраты на выращивание рапса значительно меньше. Содержание масла в семенах и его качество зависят от сорта растения и условий произрастания, а свойства растительного масла определяются составом, в частности, содержанием жирных кислот.

В семенах рапса содержится 35—50% жира, 19—31% хорошо сбалансированного по аминокислотному составу белка, 5—7% клетчатки. По содержанию и сумме жира и белка он превосходит сою и немного уступает подсолнечнику и горчице [1]. Следует заметить, что рапсовое масло по своему значительному содержанию жирных кислот, в частности так называемых омега-3-жирных кислот, является одним из самых полезных растительных масел. Особенно ценной является ненасыщенная олеиновая кислота, которая снижает уровень холестерина в крови, предохраняет от атеросклеротических изменений сердечно-сосудистую систему человека, регулирует уровень кровяного давления и положительно влияет на состояние здоровья диабетиков.

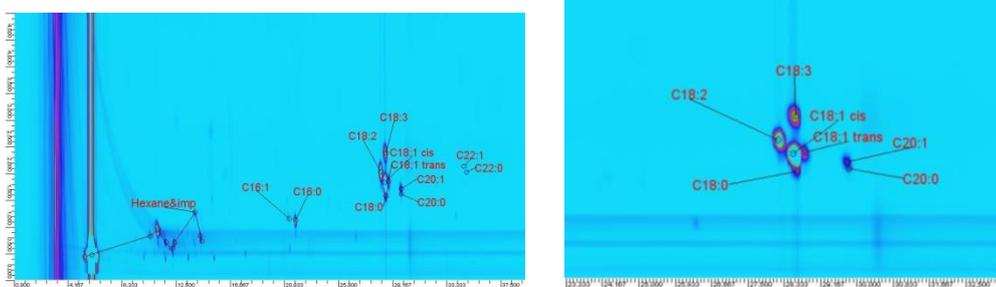
Однако ввиду возможного содержания эруковой и элаидиновой кислот, оказывающих негативное влияние на здоровье человека, актуальной является проблема нормирования и контроля их содержания в рапсовом масле [2, 3]. В настоящее время анализ жирных кислот проводится с предварительной дериватизацией методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) [4].

Цель настоящей работы – изучить возможность использования метода двумерной газовой хроматографии для установления набора жирных кислот масла, получаемого из семян озимого рапса, оптимального для его применения в пищевых целях [5]. Проверка результатов проводилась методом хроматомасс-спектрометрии.

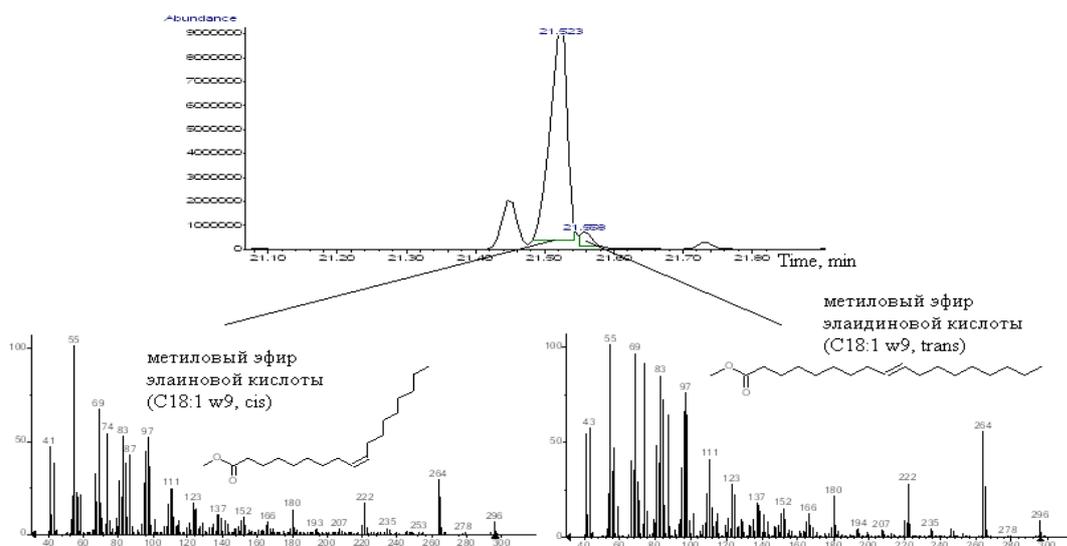
Пробоподготовку и определение состава рапсового масла проводили по методике [6]. В качестве калибровочной смеси использовали смесь стандартных образцов метиловых эфиров жирных кислот.

Экспериментальная система измерений двумерной газовой хроматографии: газовый хроматограф Agilent 7890A, снабженный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и модулятором. Хроматомасс-спектрометрическое исследование проводили на приборе GC/MS Agilent 6890 /5975 Inert MSD.

В результате двумерного газохроматографического анализа был получен набор жирных кислот, содержащихся в рапсовом масле: С 16:0, С 16:1, С 18:0, С 18:1 (цис-), С 18:1 (транс-), С 18:2, С 18:3, С 20:0, С 20:1, С 22:0, С 22:1. На рисунке представлена хроматограмма жирнокислотного состава озимого рапса.



Результаты двумерной ГХ указывают на то, что в масле, получаемом из семян озимого рапса, наряду с олеиновой (цис-9-С 18:1) кислотой содержится в следовых количествах ее транс-изомер – элаидиновая кислота, что подтверждается результатами хроматомасс-спектрометрического исследования.



В результате проведенных исследований методом двумерной газовой хроматографии установлен жирнокислотный состав семян озимого рапса. Среди жирных кислот обнаружено содержание элаидиновой кислоты, вредной для человеческого организма. Таким образом, двумерная ГХ позволяет определить состав и соотношение жирных кислот в рапсовом масле, в том числе, контролировать присутствие транс-изомеров жирных кислот, оказывающих негативное влияние на здоровье человека.

1. Сборник ГУ «Государственная инспекция по испытанию и охране сортов растений». Министерство сельского хозяйства и продовольствия РБ. Мн.: 2012.
2. С.Н.Кулакова, Е.В.Викторова, М.М.Левачев // Масла и жиры. 2008. С.11.
3. С. Schrock, W. Connor // Am. J. Clin. Nutr. 1975 Vol. 28. P. 1020.
4. Tranchida P., Giannino A.// J. Sep. Sci. 2008. Vol. 31. P. 1797.
5. S. Martin, T. Jenkins // J. Animal Science. 2002. Vol. 80. P. 3347.
6. ГОСТ Р 51483-99. 01.01.2010. Код МКС 67.200.10.

Анализ выдыхаемого воздуха с целью неинвазивной диагностики рака лёгких: возможности методов ГХ-МС и «Электронный нос»

Горбунов И.С.¹, Коротецкий Б.А.², Губаль А.Р.¹, Ганеев А.А.^{1,2}.

*¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия*

*²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия,
st039086@student.spbu.ru*

По данным Международного агентства по изучению рака в структуре онкологических заболеваний рак лёгких является наиболее распространённым видом рака в мире – 13% всех случаев [1]. Уровень 5-летней выживаемости у пациентов с раком лёгких составляет всего 15%, что в первую очередь связано с поздним выявлением заболевания. Таким образом, проблема ранней диагностики рака лёгких является чрезвычайно актуальной.

Анализ выдыхаемого воздуха (ВВ) можно рассматривать как идеальный метод скрининговой диагностики. Продукты различных биохимических реакций быстро диффундируют из кровяного русла в лёгкие и затем во внешнюю среду с выдыхаемым воздухом, давая возможность контроля патологических процессов в организме [2]. Достоинством диагностики на основе контроля летучих маркеров является неинвазивность, простота использования, минимальная стоимость и пригодность для массовых обследований.

В работе использованы два метода анализа выдоха: ГХ-МС мультисенсорная система «Электронный нос». Первый позволяет проводить идентификацию и количественное определение ЛОС в выдыхаемом воздухе, во втором анализ основан на алгоритме распознавания образов, где набор получаемых аналитических данных используется целиком без выявления конкретных соединений.

Рассмотрены различные варианты отбора и подготовки проб для определения маркеров рака лёгких в ВВ с помощью метода ГХ-МС. Наиболее оптимальным вариантом выбран отбор в тедларовые пакеты с последующим концентрированием на сорбционных трубках. Проведено сравнительное рассмотрение различных сорбентов и вариантов их сочетания. Оптимизированы условия сорбции, термодесорбции и ГХ-МС анализа. Установлены сроки хранения проб.

Разработана и оптимизирована схема анализа выдыхаемого воздуха с использованием электронного носа в режиме on-line анализа.

С помощью разработанных процедур анализа проведены сравнительные измерения проб ВВ пациентов с раком лёгких и без данной патологии. Методами хемометрической обработки данных выявлены наиболее специфичные летучие метаболиты в пробе ВВ пациентов с раком лёгких.

1. Curado M. P. et al. / IARC Press, International Agency for Research on Cancer, 2007.

2. Amann A. et al. // memo-Magazine of European Medical Oncology, 2010, 3, 106-112.

Ретроспективный анализ накопления химических элементов в волосах методом лазерной спектроскопии как отображение состояния здоровья людей

*Зажогин А.П.¹, Дашевская Ю.В.¹, Павлюковец С.А.², Патапович М.П.,²
Акулич В.А.,² Михеев А.А.²*

*¹Белорусский государственный университет, Минск,
zajogin_an@mail.ru*

²УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Masha_P@tut.by

Стабильность химического состава биологических субстратов человека является одним из важнейших и обязательных условий нормального функционирования организма. Отклонения в содержании химических элементов, вызванные экологическими, профессиональными, климатогеографическими факторами или заболеваниями приводят к широкому спектру нарушений в состоянии здоровья.

Каждый из микро- и макроэлементов, составляющих минеральный состав организма, выполняет свою незаменимую роль, поэтому тяжело найти, какой из них более важен для человека.

Становится все более очевидно, что при возникновении многих патологий возникает дисбаланс в распределении физиологически значимых макро- и микроэлементов. В связи с этим особое значение приобретает разработка методов ретроспективной оценки накопления и распределения некоторых химических элементов как в организме человека, так и объектах окружающей среды.

Представляет интерес выбор объекта, который мог бы играть роль достаточно консервативного информатора об элементном составе внутренней среды человека. Широко распространено мнение, что волосы, как никакой другой биологический субстрат, отражают процессы, годами протекающие в человеческом организме, и поэтому могут служить средством диагностики ряда заболеваний, связанных с нарушениями элементного обмена.

В волосах, в отличие от крови, которая, в основном, выполняет в организме транспортную функцию, происходит концентрирование макро- и микроэлементов. Волосы наиболее полно отражают уровень содержания как токсичных (ртуть, свинец, кадмий и т.д.), так и жизненно необходимых элементов (кальций, цинк, медь, железо и т.д.). Для волос характерна фиксированная динамика роста (0,2-0,5 мм в день), в связи с чем, наиболее адекватной для оценки микроэлементного статуса организма, на момент обследования, является прикорневая часть волос.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1, который предназначен для качественного, полуколичественного и количественного определения состава материалов посредством анализа эмиссионных спектров плазмы, возбуждаемой излучением двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности резонатора. Следует отметить, что лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия представляет собой метод качественного и количественного анализа веществ, основанный на регистрации спектров абляционной плазмы, образованной сдвоенными лазерными импульсами, сдвинутыми друг относительно друга во времени.

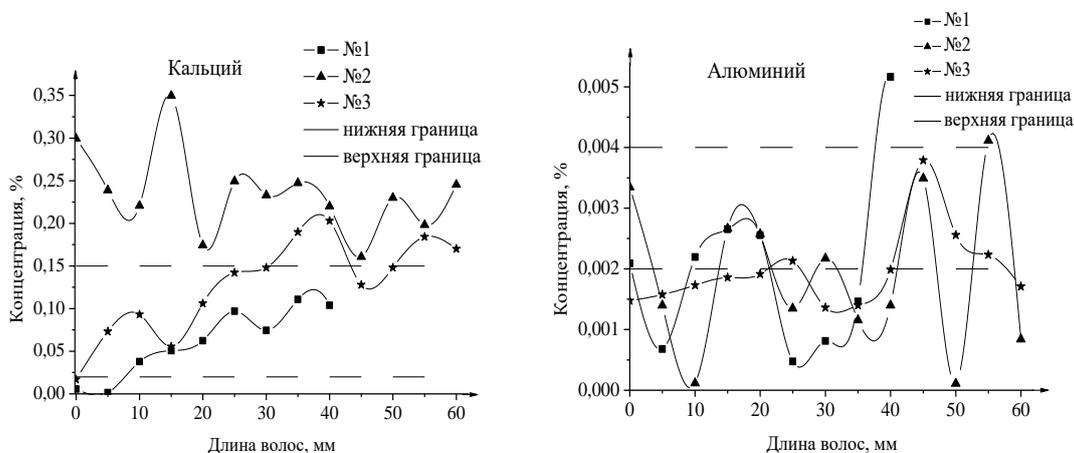
Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и

максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки составляет примерно 50 мкм.

Прибор позволяет определять более семидесяти химических элементов, проводить математическую обработку результатов анализа и, кроме того, получать микрофотографию поверхности образца.

Для выбора оптимальных условий проведения эксперимента были зарегистрированы спектры при различных энергиях импульсов и временных междуимпульсных интервалах и проведены оценки влияния данных параметров на интенсивность линий химических элементов [1].

Анализировались суммарные результаты действия 30 последовательных лазерных импульсов (энергия 36 мДж, межимпульсный интервал 8 мкс) на точку для натуральных образцов волос, наклеенных на подложку из органического стекла. Натуральные образцы волос исследованы через 0,5 см (примерно соответствующий интервалу роста волос в половину месяца). На рисунке приведен пример изменения концентрации кальция и алюминия по длине волос у трех членов семьи.



Приведенные графики отчетливо демонстрирует определенную закономерность между интенсивностью линий кальция и алюминия и эмоциональным состоянием человека [2, 3]. Так, например, содержание кальция в образце №1 с течением времени уменьшается и опускается ниже коридора нормы, в то время как в образце №2 все время остается выше допустимого значения и даже наблюдается некоторое его увеличение. Что касается образца №3, здесь также наблюдается падение уровня кальция с течением времени, однако его содержание остается в пределах допустимых значений. Сопоставление событий в приведенном промежутке жизни и полученных нами результатов выявило, как оказалось, полную корреляционную связь между психологическим стрессом и изменениями уровня кальция в организме исследованных людей.

Постоянный мониторинг содержания макро- и микроэлементов в волосах человека позволяет получать важную информацию для диагностики и лечения различных заболеваний. Поэтому такого рода исследования следует проводить систематически, накапливая информацию во времени.

Определение содержания основных макро- и микроэлементов может являться хорошим дополнительным индикатором для выявления причин существующего дисбаланса. Важно также и то, что эффективность проведенной коррек-

ции может быть проконтролирована повторными анализами в реальном масштабе времени, вплоть до нескольких десятков минут.

1. М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 3. С. 14.
2. М.П. Патапович, Чинь Нгок Хоанг, И.Д. Пашковская, Лэ Тхи Ким Ань, Ж.И. Булойчик // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2013. № 2. С. 19.
3. М.П. Патапович, И.Д. Пашковская, Ж.И. Булойчик, Г.Т. Маслова, А.П. Зажогин // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2014. № 3. С. 16.

Результаты определения остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственных культурах при регистрационных испытаниях в 2011-2016 гг. в Беларуси

*Заяц М.Ф., Кивачицкая М.М., Заяц М.А., Петрашкевич Н.В., Кислушко П.М.,
Сорока С.В.*

*РУП «Институт защиты растений», Минский район, а/г Прилуки
mikhail_zayats@tut.by*

В работе приведены результаты определения 164 действующих веществ (ДВ) 388 препаративных форм пестицидов, проходивших регистрационные испытания в Беларуси в 2011-2016 гг.

Установлено, что из общего количества проведенных анализов (2345) в 11,8 % случаях (277) были обнаружены остаточные количества (ОКП) 60 ДВ пестицидов в 24 из 42 сельскохозяйственных культур.

При этом превышение максимально допустимого уровня (МДУ) наблюдалось в 0,55 % случаях (13).

Следует отметить, что в 122 из 1022 проанализированных образцов сельскохозяйственной продукции, главным образом целые растения, зеленая масса, ботва, солома, колосья, стручки и т.д., для которых не установлены МДУ, остатки пестицидов определялись в диапазоне от 0,0014 до 3,4 мг/кг.

Наибольшая относительная частота обнаружения ОКП в продукции характерна для плодов огурца, томата и яблони, что объясняется технологией производства данных культур, а также проведением анализа продукции в динамике с целью установления сроков ожидания от момента последней обработки до уборки урожая.

ОКП часто определяются в зеленой массе, соломе и колосьях зерновых культур. Примечательно, что содержание ОКП обычно выше в соломе и колосьях, в то время как в зерне остатков пестицидов, как правило, не наблюдается.

Что касается сахарной свеклы, то остаточные количества пестицидов, в основном, обнаруживались в ботве, в то время как их содержание в корнеплодах обычно не превышало МДУ.

Следовые количества пестицидов также обнаруживались в масличных культурах, но обычно они не превышали МДУ к моменту уборки урожая.

Показано, что соблюдение рекомендованных технологий применения пестицидных препаратов, их норм расхода, а также выдерживание сроков ожидания позволяет гарантировать получение урожая, безопасного для здоровья человека.

Особенности влияния кислорода и железа на процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности в растворах уранила в ацетоне

*Комяк А.И., Зажогин А.П., Вилейшикова Н.П., Комяк Е.Н.
Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь
zajogin_an@mail.ru*

В настоящее время в промышленности одной из проблем является переработка жидких органических отходов, отработанных экстракционных смесей, содержащих радиоактивные нуклиды. Данный тип отходов в настоящее время хранится в емкостях и продолжает нести потенциальную угрозу окружающей среде.

Как следует из литературных источников [1] в составе кислотных отходов в наибольшем количестве присутствуют такие металлы как Na, Al, Fe, Ca, K (выше 10^{-2} моль/л).

В работе [1] было показано, что модельные жидкие радиоактивные органические отходы (ЖРОО), содержащие кетонные растворители (ацетон) и уранил могут, при оптическом облучении в области 400-420 нм, могут быть переведены в желеобразные, содержащие продукты поликонденсации кетонов и уран в различных валентных состояниях. Ионы уранила могут служить на свету либо окислителями, либо сенсibilизаторами реакции окисления другими окислителями, в частности молекулярным кислородом (автоокисление). В связи с наложением этих двух явлений результаты фотохимических исследований в случае наличия доступа воздуха к системе могут быть разнообразными.

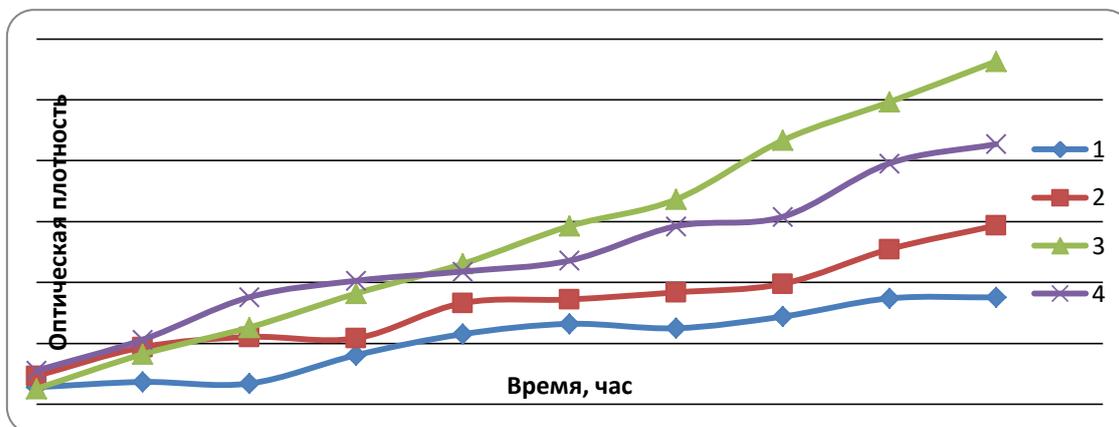
Для исследования влияния сильных окислителей - кислорода воздуха и железа Fe (3+) на процессы фотохимического образования комплексов урана нами были использованы спектры электронного поглощения. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы уранилперхлората в ацетоне с добавлением хлоридов кальция и трехвалентного железа (2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора CaCl₂ или FeCl₃ в воде).

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335-1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»).

Облучение проводилось на длине волны 430 нм в герметичных кюветах с доступом воздуха (1 и 4), и без доступа (2 и 3). Результаты обработки спектров приведены на рисунке: 1 и 2 – система 2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора FeCl₃ в воде. 3 и 4 - 2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора CaCl₂.

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пятивалентного урана и их координационного окружения. В системах с доступом кислорода воздуха при облучении в области спектра 620-650 нм появляются новые полосы, принадлежащие комплексам четырех и пятивалентного урана.

В системах без доступа воздуха слабая полоса 620 нм при облучении в течение 60-90 мин появляется на фоне сильного увеличения поглощения продуктами поликонденсации ацетона. В дальнейшем (270 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, она практически не наблюдается. На рисунке представлены зависимости изменения оптической плотности растворов на длине волны 620 нм от времени облучения.



Результаты настоящих исследований можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью реакций ионов уранила с органическими соединениями на свету является очевидное сочетание процесса прямого фотохимического окисления органических соединений ионами уранила с сенсibilизированным разложением органического соединения при котором ионы U(VI) остаются без изменений. Можно предположить, что в реакциях такого типа возбужденные светом ионы уранила окисляют одну часть органической молекулы, а затем снова окисляются другой ее частью до U(VI). Таким образом, ионы уранила выступают как катализаторы дисмутации, активируемой светом. Реакции обоих типов могут иметь место в отсутствие кислорода. В присутствии же последнего становится возможной реакция третьего типа – сенсibilизированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление U(VI) до U(V) и U(IV).

Окислительно-восстановительные равновесия в водных растворах урана становятся более наглядными, если использовать для формальных окислительных потенциалов урана схему уровней потенциалов. Среди ионов урана нет сильных окислителей, тем более таких, которые были бы способны разлагать воду с выделением кислорода. Самый высокий потенциал (потенциал пары UO_2^{2+}/U^{4+}) составляет +0,58 В. Фактически, этот потенциал никогда не реализуется в водном растворе из-за сильно выраженной неустойчивости U(V) по отношению к реакции его диспропорционирования. Если сравнивать его, например, со стандартным потенциалом системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , равным +0,771 В, то становится ясным, что последняя система обладает более высокой окисляющей способностью, чем система UO_2^{2+}/U^{4+} .

Следовательно, ионы Fe (3+) способны окислять U (4+) до шестивалентного состояния. Это широко используется при переработке урановых руд, где ионы трехвалентного железа играют роль окислителя или катализатора процесса окисления четырехвалентного урана. Естественно, что системы, обладающие более высоким окислительным потенциалом, чем система Fe^{3+}/Fe^{2+} , тем более способны окислять U (IV). К числу их относится система O_2/H_2O (1,229 В).

В заключение отметим, что введение дополнительно к основному электролиту небольших содержаний электролитов иной природы, по-видимому, позволит влиять на изменение фотохимических свойств системы более тонким смещением равновесия в нужном направлении, что, в свою очередь, может отразиться на расширении возможностей утилизации ЖРОО.

1. А.П. Зажогин, Д. С. Умрейко, А. А. Зажогин, А. И. Комяк, С. Д. Умрейко. // Проблемы физики, математики и техники. Гомель. Изд. ГомГУ. 2012. - №3 (12). – С. 28-32.

Изучение содержания тяжелых металлов в растениях водоемов г. Гомеля и прилегающей территории

Макаренко Т.В., Иванов А.О.

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г.Гомель
tmakarenko@gsu.by

Целью работы являлось изучение содержания тяжелых металлов в растениях водоемов г. Гомеля и прилегающих территорий.

Для исследования были выбраны водоёмы, находящиеся в зоне аэральных выбросов отходов промышленных и сельскохозяйственных предприятий г. Гомеля, а также водоёмы, принимающие стоки и водоёмы загородной зоны отдыха. В качестве фонового водоёма был выбран старичный комплекс р. Сож, расположенный на 15 км выше города по течению и не испытывающий видимой антропогенной нагрузки.

Отбор проб высших водных растений производился в 2015-2016 гг. в водоемах г. Гомеля и прилегающих территорий. В процессе выполнения работы собраны макрофиты, широко распространенные в водоемах Беларуси, которые относятся к 4 экологическим группам: I – свободноплавающие неприкрепленные – ряска малая (*Lemna minor L.*) и водяной орех (*Trapa natans L.*); II – плавающие прикрепленные растения – кубышка желтая (*Nuphar luteum (L) Sm.*); III – подводные (погруженные) растения – элодея канадская (*Elodea canadensis Rich.*), роголистник погруженный (*Ceratophyllum demersum L.*), рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus L.*); IV – надводные (земноводные или воздушно – водные) растения – стрелолист обыкновенный (*Sagittaria sagittifolia L.*), сусак зонтичный (*Butomus umbellatus L.*), частуха подорожниковая (*Alisma peantago-aquatica L.*), камыш озерный (*Scirpus lacustris L.*), тростник обыкновенный (*Phragmites communis Trin*) [1].

Анализировалась надземная часть макрофитов. Исключение составляли растения I-ой экологической группы со слабо развитой корневой системой, которые анализировались полностью. Макрофиты II-ой и IV-ой групп срезались как можно ближе ко дну водоёма. Для III-ей группы использовались «грабельки». Пробы растений после тщательного ополаскивания последовательно высушивали до воздушно-сухого состояния и озоляли до белой золы в муфельной печи при 450°C. Содержание тяжелых металлов в золе растений определяли атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрофотометре PGS-2 в лаборатории РУП «Белорусский научно-исследовательский геолого-разведочный институт».

Растения фонового водоёма незначительно загрязнены соединениями меди, однако содержание данного металла в макрофитах фонового водоёма выше, чем в растениях некоторых городских водоёмов. В литературе известны случаи, когда в незагрязнённых водоёмах растения поглощали все доступные формы металлов, тогда как в загрязнённых водоёмах растения включали механизмы блокировки поступления тяжёлых металлов в свой организм. Именно поэтому во многих водоёмах с низкой степенью загрязнения содержание металла может превышать таковое в растениях загрязнённых водоёмов[2].

Количество меди в речных растениях, взятых выше города по течению, превышает величину, определённую в фоновом водоёме и колеблется в тех же пределах, что и в городских водоёмах. Причиной этого может служить поверхностный сток, поступающий с сельхозугодий и огородов частного сектора, подходящих очень близко к урезу воды. Минимальное содержание меди определено в речных растениях, отобранных ниже города по течению. Данный

факт, по нашему мнению, может быть объяснён следующими причинами: р. Сож имеет значительное количество водных ресурсов для разбавления поверхностного стока города, поступающего в реку. Возможно также, что на данном участке реки соединения меди находятся в недоступной для растений форме. На первом месте по загрязнению медью располагаются растения оз. Дедно, в настоящий момент принимающего стоки промышленных предприятий города. Высокое содержание меди определены так же в оз. У-образное и Волоотовское, которые раньше представляли единую водную систему и принимали стоки ПО «Коралл». Высокой концентрацией меди характеризуются растения оз. Шапор, ранее принимавшего стоки предприятия «Гомельдрев». Повышенное содержание тяжёлых металлов в воде данного водоёма может способствовать поступлению их в растения. Оз. Володькино располагается выше города по течению и не принимает стоки предприятий, содержание меди в растениях данного водоёма незначительно превышает фоновую величину.

Высокое содержание хрома в растениях изучаемых водоёмов города по сравнению с фоновым может быть связано как с аэральным поступлением токсикантов в водоёмы, так и с загрязнением поверхностного стока соединениями вышеназванного металла, поступающими в водоёмы. Однако, есть водоёмы, в которых содержание данного металла, так же мало, как и в фоновом и не превышает порогового определения. Растения речной системы р. Сож также характеризуются малым содержанием цинка. Причем в растениях, отобранных на участке ниже города по течению, содержание изучаемого металла было не так значительно, как на участке до принятия поверхностного стока города. Этот факт указывает на отсутствие загрязнения р. Сож стоком с территории города. Растения оз. Малое содержат повышенное количество соединений хрома, что так же отмечено для соединений меди. Возможно, металлы в этом водоёме находятся в разных биологически доступных формах. Кроме того, пути поступления металла в организмы растений различны. Вероятно, что в оз. Малом растения поглощают все доступные формы хрома, что может быть причиной повышенного содержания изучаемого металла.

1. Савченко, В.В. Микроэлементы в водных растениях Беларуси (на примере рек Березина и Свислочь) / В.В. Савченко, И.К. Вадковская // Природопользование, 1996. – вып.1 – С. 124–127.

2 Фокин, А.Д. Биофильность и ксенобиотичность как факторы корневого поступления и распределения элементов по органам растений / А.Д. Фокин, А.А. Лурье // Экология. – 1996. - №6. – с. 415-419.

Оценка метаболизма ЖНЭ в организме пациентов с РПЖ методом атомно-эмиссионной спектроскопии образцов плазмы крови

*Маслова Г.Т., Булойчик Ж.И., Корзюк В.В., Сергей М.А., Зажогин А.П.
Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
zajogin_an@mail.ru*

Рак предстательной железы (РПЖ) одно из наиболее распространенных онкологических заболеваний, которое является основной причиной смерти мужчин в развитых странах. Это связано с тем, что на ранних стадиях развития болезни нет явных признаков заболевания и пациенты своевременно не получают лечение. Когда диагноз ставится на поздних стадиях заболевания, выживаемость пациентов с раком простаты составляет примерно 33% [1, 2]. При ранней диагностике эта цифра практически равна 100% [3]. Поэтому одной из основных задач медицины сегодня является ранняя диагностика рака простаты, что требует поиска новых молекулярных биомаркеров.

Диагностика рака предстательной железы – одна из наиболее важных проблем современной онкологии. Общеизвестно, что развитие злокачественной опухоли - процесс мультифакторный, сопряженный с нарушением или перестройкой большей части внутриклеточных механизмов. В связи с этим составить представление о течении процесса лишь по одному маркеру практически невозможно. Приоритетной задачей в настоящее время является не разработка способов применения каждого маркера в отдельности, а создание набора из доступных маркеров, способного достаточно подробно дать характеристику опухоли [1].

Существует настоятельная необходимость в разработке методов, которые могли бы обеспечить раннее выявление заболевания, оценить распространенность процесса, осуществить контроль эффективности проводимой терапии и позволить вести динамическое наблюдение за состоянием пациентов.

Установление взаимосвязи между состоянием организма и изменением содержания жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) при патологии является требованием сегодняшнего дня современной медицины. В этой связи для визуализации динамики патологических процессов особое значение приобретает оценка метаболизма жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) в организме человека.

Цель данной работы является изучение возможности проведения методами атомно-эмиссионной спектроскопии мониторинга и оценки динамики изменения концентрации ЖНЭ в образцах плазмы крови пациентов с раком предстательной железы (РПЖ). Полученные данные могут характеризовать степень отклонений концентрации ЖНЭ от нормы в процессе проведения лечения.

Общее содержание жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) в плазме крови определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ЭМАС 200Д. Для проведения анализов использовали угольные электроды диаметром 6 мм марки ОСЧ-7-3 с цилиндрическим углублением диаметром 4 мм на торце. Анализируемые растворы плазмы крови в количестве 20 мкл наносили в углубление электрода и высушивали до сухого состояния под излучением ИК-лампы в течение 30-40 мин. Подготовленные пробы сжигали в дуге переменного тока. Сила тока 6 А.

Общее содержание жизненно необходимых элементов (мкг/100 г) в образцах плазмы крови пациентов (1 – 7) с РПЖ приведено в таблице.

Содержание элементов установлено для доверительной вероятности 0,95. Внизу таблицы приведены референтные концентрации (верхняя и нижняя граница) для каждого элемента в организме человека.

Пациент	Fe	Al	Mg	Ca	Cu	Zn
1	880	65	4163	27928	236	1579
2	4219	231	993	36373	163	611
3	843	260	1298	36879	207	1335
4	4172	267	1539	31267	119	1614
5	2879	401	3773	46645	136	1959
6	2221	102	2623	36838	159	1703
7	1367	314	3633	40792	228	1445
Референтные значения						
Нижнее	36	0	1600	8800	69	90
Верхнее	144	6	2500	10400	142	120

Анализ полученных результатов показал значительное повышение содержания алюминия, железа, кальция, цинка у всех пациентов как до, так и после операции. У нескольких пациентов наблюдается небольшой недостаток магния.

Следует отметить, что как именно кальций оказывает эффект на течение рака простаты до конца не понятно, хотя результаты ряда исследований позволяют предположить возможную связь между поступлением кальция в организм в виде молочных продуктов, которые еще и увеличивают поступление животных жиров. Исследователи выяснили, что риск развития рака простаты, и переход его в прогрессивную форму был, более чем в два раза выше у мужчин, в ежедневном рационе которых было много кальция (более 1200 мг в сутки, что равно четырем или более стаканам молока) по сравнению с теми, в диете которых кальция было меньше (менее 500 мг в день). В тоже время существует также мнение, что высокое содержание кальция в крови способствует снижению выработки активной формы витамина D, а он в свою очередь, обладает профилактическим эффектом в отношении рака простаты, защищая железу от развития раковых клеток [1, 2].

Таким образом, анализ содержания химических элементов в плазме крови у пациентов с РПЖ позволил выявить особенности микро- и макроэлементных изменений в организме, что влечет за собой нарушения протекания многих биохимических и физиологических реакций при заболевании. Показано достоверное превышение нормальных значений суммарного содержания для алюминия, кальция, железа и цинка. Выявленные микроэлементозы могут влиять на особенности клинического течения заболевания и обосновывают целесообразность дополнения терапии медикаментозными комплексами для коррекции минерального обмена.

1. Ю.Г. Аляев, Е.А. Безруков, П.А. Шестиперов // Онкоурология. 2006. № 2. С. 45–50.

2. P.G. Lokhov, O.P. Trifonova, D.L. Maslov, A.I. Archakov // European Journal of Cancer Prevention : the Official Journal of the European Cancer Prevention Organisation (ECP). — 2013. — Vol. 22. — № 4. — P. 335–341.

Возможность вольтамперометрического определения мельдония на углеродсодержащих электродах

*Мезенцева О.Л., Слепченко Г.Б., Цыбикова С.
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Российская федерация
Mezentseva_asp@gmail.com*

На сегодняшний момент существует ряд способов по определению лекарственных веществ в биообъектах (микробиологические, хроматографические, титриметрические, различные варианты оптических методов). Но их ограниченное применение связано прежде всего с низкой чувствительностью метода, затратой времени и реактивов, а также данные методы недостаточно селективны и включают в себя большое количество операций.

Проблема создания экспрессного и чувствительного метода определения лекарственных веществ в различных объектах (лекарственные формы, биологические объекты) до сих пор остается актуальной. Особенно, когда речь идет об определении препаратов, включенных в перечень запрещенных для применения у спортсменов. Включение WADA мельдония (милдронат, кардионат) с 01 января 2016 года в список допинговых препаратов, резко обострило проблему высокочувствительного и экспрессного определения данного вещества в биологических объектах. Перспективным электрохимическим методом определения лекарственных веществ являются вольтамперометрические методы анализа, благодаря своей высокой чувствительности и низкой стоимостью оборудования.

Поэтому задачей была оценка возможности вольтамперометрического определения мельдония с использованием углеродсодержащих электродов (графитовый, стеклоуглеродный) для разработки методики экспресс-определения его в биологических объектах.

Исследование окислительно-восстановительных свойств мельдония методом циклической вольтамперометрии на углеродсодержащих электродах показало, что он не обладает электрохимической активностью, поэтому необходима модификация рабочей поверхности путем осаждения золота в режиме «in situ». Определение мельдония в модельных растворах проводили с помощью комплекса аналитического вольтамперометрического «СТА» (ООО «ИТМ», г. Томск) в двухэлектродной системе, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве индикаторного электрода - графитовый электрод. Для фонового электролита выбран буферный раствор Бриттона-Робинсона с рН равный 9,2. Деаэрацию и перемешивание раствора осуществляли барботацией азота. Для регистрации аналитического сигнала использовали дифференциальный режим развертки потенциалов. Определены рабочие условия для определения мельдония на уровне 10^{-8} моль/л: потенциал и время накопления, скорость развертки. Предложен возможный механизм электрохимической реакции. Применение модифицированные золотом графитовых электродов в режиме «in situ» позволило улучшить метрологические характеристики для мельдония (получение воспроизводимых результатов и повышение чувствительности) и разработать алгоритм методики определения его в биологических объектах.

Флуориметрический анализ содержания формальдегида в атмосферных осадках города Барнаула

Носкова Т.В.¹, Лысенко М.С.^{1,2}, Лабузова О.М.¹, Папина Т.С.¹, Ильина Е.Г.²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения РАН, г. Барнаул

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет», г. Барнаул,
ntv@iwep.ru

Атмосферные осадки играют очень важную роль в формировании химического состава природных вод [1]. Вследствие этого их анализ может предоставить информацию о степени антропогенной нагрузки на поверхностные водоемы.

Для исследования уровня содержания формальдегида в атмосферных осадках был использован флуориметрический метод, позволяющий с достаточной точностью и селективностью проводить анализ данного загрязняющего вещества в различных объектах окружающей среды. Отбор проб проводили во время крупных снегопадов или обильных дождей с мая 2014 г. по апрель 2017 г. на крыше здания ИВЭП СО РАН. Дождевые осадки отбирали в бутылки из темного стекла, снабженные стеклянной воронкой. Снег отбирали в пластиковые контейнеры, из которых пробу переносили в стеклянную посуду и таяли при комнатной температуре в лабораторных условиях. Нефильтрованные пробы анализировали флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М». Правильность и достоверность результатов анализа подтверждали методом добавок.

Хотя одним из основных источников формальдегида в атмосфере является автомобильный транспорт [2], при увеличении температуры окружающего воздуха происходит активизация фотохимических процессов, приводящих к образованию формальдегида в атмосфере из других органических соединений, примерно вдвое превышающая выбросы от первичных источников [3,4]. Вследствие этого, содержание формальдегида, в теплый период года выше и практически в два раза превышает предельно допустимые концентрации для природных вод рыбохозяйственного значения ($\text{ПДК}_{\text{р.х.}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$), к которым принадлежат поверхностные воды в районе г. Барнаула. Поэтому непосредственное попадание атмосферных осадков, имеющих повышенное содержание формальдегида в природные водоемы, может иметь негативные экологические последствия.

Внутригодовой размах варьирования концентраций формальдегида в атмосферных осадках г. Барнаула за исследуемый период практически не изменился. Среднегодовое содержание формальдегида в атмосферных осадках в теплый период года составило $0,16 \text{ мг/дм}^3$, в холодный $0,07 \text{ мг/дм}^3$.

1. Н.А. Першина, М.Т. Павлова // Труды ГГО им. Воейкова. 2013. № 569. С. 224.
2. Z. Polkowska, K. Skarżyńska, T. Górecki, J. Namieśnik // Journal of Atmospheric Chemistry. 2006. V. 53(3). P. 211.
3. Э.Ю. Безуглая, М.С. Загайнова, Т.П. Ивлева // Труды ГГО им. Воейкова. 2012. № 565. С. 89.

82. 4. С.В. Какарека // Известия РАН. Серия географическая. 2012. № 5. С.

Цветометрическое определение мелоксикама, лорноксикама, теноксикама и продуктов их деградации в лекарственных препаратах

Моногарова О.В., Чапленко А.А., Осколок К.В.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва,
Российская федерация
o_monogarova@mail.ru*

Аналитический контроль качества лекарственных препаратов – одна из важнейших задач фармацевтической химии. Для решения данной проблемы используют современные, технически сложные и дорогостоящие инструментальные методы анализа – инфракрасную спектрометрию с Фурье преобразованием, масс-спектрометрию, высокоэффективную жидкостную хроматографию. Между тем, как показывает анализ литературных данных, существует большой и устойчивый интерес к разработке простых и более доступных способов предварительной оценки качества лекарственных препаратов. Чаще всего, используют спектрофотометрию и цветометрию. Конечно, заменить весь комплекс перечисленных выше сложных методов анализа такие подходы не смогут, но они позволяют получить ответ на частные вопросы, например, каково содержание действующего вещества или основного продукта его деградации. Кроме того, указанные подходы могут быть использованы при проведении скрининга для предварительного отсева некачественных препаратов ещё до применения дорогостоящих методов анализа, при выборочном контроле качества лекарственных средств для медицинского применения передвижными лабораториями Росздравнадзора.

Цель настоящей работы – создание предельно дешёвого и технически простого способа цветометрического определения мелоксикама, лорноксикама и теноксикама в лекарственных препаратах, основанного на проведении химической реакции продуктов щелочного гидролиза (они же – продукты деградации) оксикамов с 7-хлоро-4-нитробенз-2-окса-1,3-диазолом с образованием окрашенных соединений и измерении аналитического сигнала с помощью бытовых устройств для получения растровых изображений. Стоимость цифровых фотокамер и планшетных сканеров, т.е. устройств, не сертифицированных в качестве средств измерений при выполнении анализа, в десятки раз ниже стоимости самых дешёвых фотометров, что даёт выигрыш в доступности при незначимых потерях в селективности и чувствительности.

Наиболее важный методический аспект работы заключался в оптимизации и стандартизации условий измерения аналитического сигнала (светлоты R-канала) с помощью цифровой фотокамеры для получения воспроизводимых результатов. Камеру помещали в специальный бокс из гофрокартона с белой внутренней отделкой, внутри которого определённым образом размещены две галогеновые лампы (40 Вт) и кювета с анализируемым раствором. Оптимальные параметры макросъёмки подобраны эмпирически. Разработанный способ позволяет определять оксикамы в диапазоне содержаний от 1 до 10 мкг/мл, $s_r = 0,10$ [1].

1. Чапленко А.А., Моногарова О.В., Осколок К.В. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2017. Т. 20. № 3. С. 7-12.

Определение антоцианов в красных сухих винах по реакции комплексообразования с Al (III)

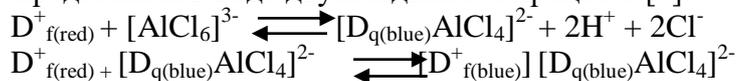
Кононенко Е.И., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар
len.kononenko@mail.ru

Антоцианы – натуральные колоранты, формирующие окраску многих напитков, в том числе, и вин. Проблемы идентификации вин по сортовой принадлежности, географическому происхождению и другим признакам заставляют искать новые параметры и вещества-маркеры, позволяющие провести идентификацию вин по данным категориям. Одним из таких параметров является суммарное и индивидуальное содержания антоцианов.

Основные агликоны антоцианов, представленные в винах – мальвидин, цианидин, пеонидин, дельфинидин, петунидин, пеларгонидин и их производные. Для их определения используются в основном хроматографические и спектрофотометрические методы. Хроматографические методы позволяют определять индивидуальные формы антоцианов, спектрофотометрические – суммарные содержания. Одним из наиболее применяемых спектрофотометрических методов является pH-дифференциальный метод, позволяющий определить суммарное содержание мономерных антоцианов. В ряде случаев, например, при идентификации вин, необходимо определять долю дигидроксилированных антоцианов в суммарном содержании мономерных. Это и являлось целью наших исследований. В качестве объектов исследований были выбраны дигидроксилированные антоцианы: цианидин и дельфинидин, а также образцы красных сухих вин.

Определение дигидроксилированных антоцианов основано на способности данных форм, в силу особенности строения, а именно, расположения гидроксильных групп в В-кольце молекулы антоциана, образовывать комплексные соединения с мультивалентными металлами. В качестве комплексообразователей наиболее часто используются Fe (III) и Al (III). Нами было изучено комплексообразование антоцианов с Al (III) на примере цианидина, дельфинидина и пеларгонидина. Образование данного комплекса с алюминием, можно представить в виде двухстадийного процесса [1]:



Реакцию комплексообразования с Al (III) проводили в среде этилового спирта при $pH_s \approx 2,2 \div 2,5$. На спектрах дигидроксилированных антоцианов (цианидина и дельфинидина) в присутствии Al (III) в диапазоне длин волн 350÷700 нм наблюдается батохромный сдвиг на 10-15 нм, что связано с образованием металл-антоцианового комплекса. На примере пеларгонидина показано, что недигидроксилированные антоцианы комплекс с Al (III) не образуют. В аналогичных условиях на спектрах вин в присутствии Al (III) наблюдается максимум поглощения при 540 нм, который сохраняется для всех образцов вин и характеризует суммарное содержание дигидроксилированных форм антоцианов, при этом величина аналитического сигнала различна.

Определение суммарного содержания дигидроксилированных форм антоцианов в винах проводили по градуировочному графику, построенному относительно вещества-стандарта цианидин-3-О-глюкозида в диапазоне от 2 до 25 мг/дм³. В исследованных образцах вин суммарное содержание дигидроксилированных форм антоцианов составило от 2,3 до 28 мг/дм³. В этих же образцах вин было определено суммарное содержание мономерных антоцианов

общепринятым рН-дифференциальным методом (вещество-стандарт – цианидин-3-*O*-глюкозид) [2]. Установлена высокая степень корреляции ($r_p=0,98$; $r_T= 0,63$ при $n=10$; $\alpha=0,05$) между суммарным содержанием дигидроксилированных и суммарным содержанием мономерных форм антоцианов. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать долю дигидроксилированных форм антоцианов в суммарном содержании мономерных форм, которая составила $9,3 \div 18,6$ %.

1. G.D. Schreiber, A.M. Swink, T.D. Godsey // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2010. №. 104. P. 732-739.

2. J. Lee, R.W. Durst, R.E. Wrolstad // *Journal of the AOAC International*. 2005. №. 88. № 5. P. 1269-1278.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01254.

Диагностика нарушений метаболизма жизненно необходимых элементов у детей и их матерей методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Патапович М.П.¹, Дашевская Ю.В.², Булойчик Ж.И.², Зажогин А.П.²

¹УО «Белорусская государственная академия связи»,

Минск, Республика Беларусь

Masha_P@tut.by

²Белорусский государственный университет

Минск, Республика Беларусь

zajogin_an@mail.ru

Одним из расстройств, возникающих вследствие нарушения развития головного мозга, которые характеризуются выраженным всесторонним дефицитом социального взаимодействия и общения, ограниченными интересами и повторяющимися действиями, является аутизм.

Несмотря на обширные исследования, до полного понимания истоков биохимических сбоев еще далеко. Точные причины возникновения аутизма не ясны, однако считается, что речь идет о генетических факторах. Возможно, своевременно проведенная оценка количественных изменений содержания жизненно необходимых элементов за длительный промежуток времени поможет наметить пути коррекции основных направлений в лечении ребенка.

Каждый из микро- и макроэлементов, составляющих минеральный состав организма, выполняет свою незаменимую роль, поэтому тяжело найти, какой из них более важен для человека.

Все химические элементы в различной степени и в разные периоды жизненного цикла оказывают на организм большое влияние, так как вступают в соединение с органическими веществами, синтезируемыми живыми клетками. Они влияют на рост и развитие, на процессы дыхания, кроветворения, оплодотворения, иммуногенеза, словом — на деятельность всех систем организма [1].

Представляет интерес выбор объекта, который мог бы играть роль достаточно консервативного информатора об элементном составе внутренней среды человека. Волосы, как никакой другой биологический субстрат, отражают процессы, годами протекающие в человеческом организме, и поэтому могут служить средством диагностики ряда заболеваний, связанных с нарушениями элементного обмена.

Содержание макро- и микроэлементов в организме малолетних детей в большой степени зависит от баланса элементов в организме матери. В связи с этим в последнее время все больший интерес представляют комплексные исследования волос матери и больного ребенка для выявления состояния обмена макро- и микроэлементов в организме и оценки психологического воздействия на такой обмен.

Для интегрального показателя минерального обмена элементов были исследованы минерализованные образцы волос детей с задержкой развития и их матерей, проживающих на территории Израиля и Республики Беларусь. Минерализацию проб волос проводили методом мокрого озоления. Многоэлементный состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии с использованием экспериментальной установки ЭМАС-200 Д.

Для проведения анализов использовали угольные электроды диаметром 6 мм марки ОСЧ-7-3 с цилиндрическим углублением диаметром 4 мм на торце.

Стандартные и анализируемые растворы в количестве 20 мкл наносили в углубление электрода и высушивали до сухого состояния под излучением ИК-лампы в течение 30-40 мин. Подготовленные пробы сжигали в дуге переменного тока. Сила тока 6 А. Результаты анализа представлены в таблице.

. Концентрация элементов, мкг/100г

Пациент	Al	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn
Израиль						
1 ребенок	564	2833	69719	598	41	7725
2 мать	1156	3195	81385	1262	28	8951
3 ребенок	1067	4224	65143	1217	57	5944
4 мать	717	3751	161674	2426	35	5459
Беларусь						
5 ребенок	1108	13205	9390	1311	48	2876
6 мать	1056	12503	29876	1152	78	1587
7 ребенок	317	15781	12080	1173	58	6523
8 мать	746	20217	27907	1245	64	5245
Референтные значения						
нижнее	200	2500	20000	1500	650	12500
верхнее	4000	12000	150000	5000	1500	25000

При сравнении полученных данных с референтными значениями, видно, что практически во всех исследованных пробах волос наблюдается существенный недостаток меди и цинка. Обращает на себя внимание также тот факт, что содержание кальция в волосах детей и матерей в Беларуси в несколько раз меньше, чем у матерей и детей из Израиля. В большинстве случаев содержание кальция в волосах детей в несколько раз меньше, чем у матерей. В связи с этим нужно учитывать, что причиной аутизма может быть как дефицит поступления кальция и других элементов с пищей, так и болезни желчевыводящих путей, поджелудочной железы, накопление в организме стронция, никеля. Необходимо принимать во внимание тот факт, что дети-аутисты очень избирательны в еде, следовательно, дефицит кальция, меди и цинка в организме может быть как причиной, так и следствием аутизма.

Повышение содержания Са в волосах обычно рассматривается как показатель усиленного кругооборота элемента в организме, что говорит о возрастании подвижности Са и риске возникновения его дефицита. У детей как повышенное, а часто и очень пониженное, содержание кальция отмечено при церебральных параличах, аутизме. Магний играет важную роль в формировании судорожной готовности. Так в ряде исследований описаны судороги у больных с изолированной идиопатической гипомagneзией. С другой стороны, у больных эпилепсией детей часто наблюдается гипомagneзия, имеющая положительную корреляцию с тяжестью течения заболевания.

Регулярно контролируя общее содержания элементов в волосах, можно предупредить серьезные заболевания как коррекцией питания, так и профилактическими психотерапевтическими и медикаментозными мерами.

1. V. Iyengar, J. Woittiez // Clin. Chem. 1988. Vol. 34. No. 1. P. 474.
2. Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин, М.П. Патапович // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2008. № 2. С. 21.

Загрязнение поверхностных вод пресных водоёмов Гомельского района тяжёлыми металлами

Пырх О.В., Алексейкова А.И.

*Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», Гомель, Республика Беларусь
alekseikova1994@mail.ru*

В настоящее время все водные объекты Республики Беларусь испытывают в той или иной степени антропогенное влияние. Развитие промышленности и сельского хозяйства в последние десятилетия шло в основном с использованием традиционных методов без особого учета современных экологических требований. Все это привело к проблеме качества водных ресурсов, так как они наиболее подвержены антропогенному прессу [1].

Увеличение количества автотранспортных средств, а также сопутствующий этому рост числа обслуживающих предприятий ведет к усилению загрязнения атмосферного воздуха в городах и, соответственно, водных объектов. Необходимость данных исследований не вызывает сомнений, так как большинство водоемов городской зоны используются для проведения культурно-массовых, спортивных и других мероприятий [2].

Степень чистоты поверхностных вод является важнейшим показателем качества среды обитания. Металл-токсикант, попав в водоем или реку, распределяется между компонентами этой водной экосистемы [3].

Цель настоящей работы – определить содержание тяжелых металлов в поверхностных водах крупных водоемов окрестностей города Гомеля.

Объектом исследований послужили реки, расположенные в окрестностях г. Гомеля: реки Уза, Ипуть, Сож.

Для оценки состояния поверхностных вод нами были выбраны следующие загрязнители: железо, медь, никель, свинец, цинк.

Были проанализированы данные о содержании тяжелых металлов в водах исследуемых водоемов в период с июня 2016 года по февраль 2017 года.

Таблица 1 – Среднее содержание тяжелых металлов в водоемах окрестностей г. Гомеля в мг/л

Элемент	Концентрация элемента, мг/л			ПДК бытовое	ПДК культурно-рыб-хоз.
	р. Уза	р. Ипуть	р. Сож		
Лето 2016 год					
Fe _{общ.}	0,52	0,225	0,201	0,3	0,1
Cu ²⁺	0,0015	0,0012	0,001	0,1	0,001
Ni ²⁺	0,0052	0,0049	0,0043	0,1	0,01
Pb ²⁺	0,0049	0,0035	0,0045	0,03	0,1
Zn ²⁺	0,011	0,011	0,011	1,0	0,01
Осень 2016 год					
Fe _{общ.}	0,771	0,255	0,238	0,3	0,1
Cu ²⁺	0,0019	0,002	0,0017	0,1	0,001
Ni ²⁺	0,005	0,008	0,005	0,1	0,01
Pb ²⁺	0,005	0,005	0,005	0,03	0,1
Zn ²⁺	0,009	0,007	0,01	1,0	0,01
Окончание таблицы 1					
Зима 2016 – 2017 год					
Fe _{общ.}	0,48	0,666	0,547	0,3	0,1
Cu ²⁺	0,001	0,001	0,001	0,1	0,001
Ni ²⁺	0,007	0,009	0,009	0,1	0,01
Pb ²⁺	0,009	0,02	0,01	0,03	0,1

Zn ²⁺	0,011	0,012	0,009	1,0	0,01
------------------	-------	-------	-------	-----	------

Данные показывают, что сезонные изменения содержания железа в р. Уза превышают ПДК в 2–3 раза. Так, наибольшая концентрация Fe³⁺ отмечалась в ноябре и составила 1,1 мг/дм³. Минимальная концентрация наблюдалась в августе и составила 0,28 мг/дм³. Причиной повышения концентрации указанного металла, может быть неэффективная работа систем по очистке сточных вод, что приводит к увеличению содержания тяжелых металлов в воде. Река Уза является правым притоком реки Сож. В долине реки расположены многочисленные фермерские хозяйства и сельскохозяйственные комплексы.

В реке Ипуть превышение ПДК по железу отмечалось в октябре и январе. Концентрация металла в эти месяцы для р. Ипуть составила 0,48 и 0,66 мг/л соответственно. В другие месяцы превышения ПДК по железу в указанном водоеме не отмечались.

Минимальная концентрация железа отмечалась в реке Сож. Превышение ПДК отмечалось лишь в январе и составила 0,58 мг/дм³. Низкие значения концентрации железа в поверхностных водах реки могут быть связаны с эффектом «разбавления». Ширина русла реки Сож составляет 230 м в нижнем течении, что превышает ширину реки Уза приблизительно в 15,3 раза. Немаловажными факторами являются также и скорость течения и количество сбрасываемых стоков.

Содержание меди во всех изученных водоемах составило менее 0,002 мг/л, при ПДК 0,005 мг/л. Концентрация никеля и свинца оценивалась менее 0,01 мг/л и 0,02 при ПДК 0,01 и 0,1 мг/л соответственно. Концентрация цинка для всех водоемов колебалась от 0,007 мг/л до 0,012 мг/л. В июле концентрация цинка составила 0,011 мг/л для всех водоемов, что ниже ПДК примерно в 2 раза. В августе концентрация цинка изменялась от 0,007 мг/л до 0,015 мг/л. В течении исследуемого периода не было зафиксировано повышения концентрации этих тяжелых металлов в поверхностных водах.

Таким образом, по имеющимся показателям состояние поверхностных вод в реках в районе г. Гомеля можно оценить, как удовлетворительное. Исходя из данных реки окрестностей г. Гомеля можно распределить по степени загрязненности ионами железа Fe³⁺ в следующий ряд, начиная с наиболее загрязненной: Уза → Ипуть → Сож.

Литература:

1. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Наука. 1972. 250 с.
2. Орлов Л.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа. 2002. 334 с.
3. Babel S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review // J. Hazard. Mater. 2003. № 97. pp. 219–243.

Исследование компонентов отвалов коксового производства с помощью ИК-Фурье спектроскопии и хромато-масс-спектроскопии

*Лактюхин К.А., Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П.Королева,
Самара, Российская федерация
xiredn@mail.ru*

К отходам коксохимической промышленности относят угольные шламы - высокодисперсные частицы, которые по своей массе составляют до 10% от перерабатываемого угля [1]. При объеме производства кокса в 800 млн.т./год объем коксовых шламов составляет 6-7 млн.т./год. На данный момент не выработана единая система утилизации отходов производства коксового угля в связи с недостаточной информацией по их составу[2]. Поскольку утилизации подвергается только 35% всех шламов, все остальное помещают в отвалы, которые постепенно загрязняют прилегающие территории, что затрудняет их использование в сельском хозяйстве[3]. Поэтому сейчас особо важны вопросы утилизации отвалов и изучения их состава с помощью различных методов исследования.

В работе проводилось исследование выделенных компонентов пробы отвалов коксового производства с помощью хромато-масс-спектроскопии.

В ходе работы проба была подвергнута предварительному разделению на компоненты с помощью простой перегонки (отделение легколетучих компонентов), колоночной жидкостной хроматографии (разделение пробы на отдельные компоненты) и ИК-Фурье спектроскопии (определение ключевых функциональных групп выделенных компонентов). Дальнейшее фракционирование и исследование проводилось на жидкостном хромато-масс-спектрометре с использованием метода электрораспыления.

В масс-спектрах компонентов наблюдаются молекулярные ионы соединений с массами более 400. Наиболее выраженными направлениями фрагментации их является отщепление фрагментов CH_2O , CH_3CHO , CO , что может говорить о наличии сложно-эфирных карбонильных, карбоксильных групп. Совместный анализ ИК и масс-спектров позволил предположить, что выделенные компоненты отвалов производства коксового угля содержат полиароматические полифенолы и их производные.

Список литературы

1. Папин А. В., Неведров А. В., Жбырь Е. В. // Вестник КузГТУ. 2010. № 4. С. 46.
2. Смирнов Л. А., Кобелев В. А., Потанин В. Н., Школьник Я. Ш. // Сталь. 2001. №1. С. 89.
3. Зоря В.Н. Исследование техногенных отходов черной металлургии, в том числе отходов от обогащения и сжигания углей, и разработка технологий их переработки: автореф. дис. канд. тех. наук. М. 2015. 27 с.

Разработка методик спектрофотометрического и ИК-Фурье спектрометрического определения масла в бензине

*Лактюхин К.А., Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П.Королёва,
Самара, Российская федерация
xiredn@mail.ru*

Двигатели бензопил, легких лодочных моторов и некоторых скутеров и мопедов не имеют отдельной смазочной системы, как в автомобилях. В них смазка добавляется при заправке прямо в топливо и доставляется к узлам и агрегатам вместе с топливом. Содержание масла для различных типов двигателей варьируется обычно в пределах 3-5 %. Следует отметить, что не только отсутствие масла или его заниженное содержание будут способствовать выходу двигателя из строя, но и его избыточное количество.

Проблема определения концентрации масла в бензине возникает при проведении экспертизы (гарантийной или постгарантийной) при выходе двигателей из строя. Наиболее очевидный способ проведения такого анализа, отгонка компонентов бензина, далеко не всегда позволяет получить приемлемые результаты. Именно поэтому разработка новых подходов для решения задачи количественного определения масла в бензине является актуальной.

Работа посвящена разработке и оценке метрологических характеристик методик определения концентрации масла в бензине с помощью методов спектрофотометрии и ИК-Фурье спектрометрии. Показано, что, используя метод спектрофотометрии, можно определять концентрации масла в пределах от 10 до 50%.

Для методики ИК-Фурье спектрометрического анализа рассмотрены различные варианты записи и обработки спектров. Подобраны оптимальные условия определения концентрации масла в бензине в интервале концентраций 0,1-50 %. Показано, что для исследуемых концентраций следует использовать различные градуировочные графики 0,1-1; 1-5; 5-50%.

Определение азота в упрочняющих тугоплавких модификаторах

*Синяева Н.П., Луганская О.В., Омелянчик Л.А.
Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина
290574olga@mail.ru*

Одной из проблем современных металлургии и машиностроения является получение жаростойких сплавов с высокими показателями эксплуатационных свойств [1].

Улучшение механических и жаропрочных свойств в результате легирования практически исчерпано. Одним из перспективных направлений в настоящее время считают модифицирование дисперсными тугоплавкими материалами и, в частности, карбонитридами титана [2-5].

Введение модификаторов, содержащих газообразующие примеси (С, N) требует надежных методов их определения, знания форм нахождения и геометрических размеров частиц [6].

Известные методы определения углерода в таких материалах позволяют получить надежные результаты. Определение азота возможно тремя методами: восстановительное плавление в токе аргона в графитовом тигле ($T \sim 3500^\circ\text{C}$), окислительное плавление в токе аргона с окислительным плавнем $\text{KOH} + \text{CaO}$ (2:1) при температуре 900°C и кислотно-основным титрованием, и метод Кьельдаля [7].

Мы сравнили эти методы. В качестве объектов исследования использованы 3 пробы карбонитридов различной крупности и химического состава.

Проба с размером частиц 18–20 мкм представляла собой смесь двух фаз предположительно $\text{Ti}(\text{CN}) \sim 2/3$ и $\text{TiN} \sim 1/3$ от общего объема пробы. Проба с размером частиц 14–16 мкм - представлена одной фазой $\text{Ti}(\text{CN})$ с соотношением $\text{C}:\text{N} = 1:2$.

Проба с размером частиц 0,2–8 мкм представлена одной фазой $\text{Ti}(\text{CN})$ с соотношением $\text{C}:\text{N} = 1:1$.

Кристаллическая решетка всех образцов кубическая, изоструктурная. При определении азота установлено, что на полноту выделения азота из пробы существенно влияла крупность порошка пробы. Лучшие результаты по воспроизводимости между методами наблюдались у пробы с геометрическим размером частиц 0,2–8 мкм, т.е. приближающимся к наночастицам.

При сравнении методов по полноте выделения лучшие результаты получены методом окислительного плавления с окислительным плавнем $\text{KOH} + \text{CaO}$ (2:1) при $T = 900^\circ\text{C}$ в атмосфере инертного газа и титриметрическим окончанием.

Правильность метода доказана методом дробных навесок [8].

1. Е.Н.Каблов // Литые лопатки газотурбинных двигателей / М.: МИСИС, 2001. 631 с.

2. В. Е. Замковой, А. Я. Качан, А. С. Дудников, Н. Е. Калинина, Н. В. Андрейченко // Изготовление заготовок рабочих лопаток турбины ГТД из жаропрочных никелевых сплавов на основе применения нанотехнологий / Вестн. двигателестроения. 2008. № 1. С. 40.

3. А.В. Богуслаев, В.В. Клочихин, Н.А. Лысенко, В.В. Наумик // Использование нанотехнологий в литейном производстве / Вісник Донбаської машинобудівної академії. №4(25). 2011. С. 23.

4. О.Х. Фиткуллин // Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений / Новокузнецк. Литейное производство. 1993. №4. С. 13.
5. А.В. Богуслаев, В.В. Клочихин, Г. Л. Дубров, Н.П. Синяева // Композиционный материал для отливки поршней ДВС / Запорожье, Вестник двигателестроения, №1. 2008. № 1. С. 75.
6. А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов / Химия высоких энергий. 2006. Т 40, №2. С. 120.
7. А. М. Вассерман, Л. Л. Кунин, Ю. Н. Суровой // Определение газов в металлах. Метод восстановительного плавления в атмосфере инертного газа-носителя / М.: Наука, 1976. 344 с.
8. В. И. Дворкин // Метрология и обеспечение качества количественного анализа / М.: Химия, 2001. 263 с.

Выявление полезных минеральных веществ в сныти обыкновенной (*Aegorodium podagraria* L)

Сокол В.П.¹, Пальчук О.Н.,² Галюк Е.Н.², Беляцкий В. Н.².

¹*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск*

²*Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск
olga3palchuk@gmail.com*

В рационе современного человека наблюдается нехватка витаминов и минеральных веществ, особенно в весенний период. Для восполнения их дефицита часто используют различные овощные культуры, из которых усвояемость минеральных веществ весьма высока. Однако выращивание сельскохозяйственных культур требует экономических затрат, в то время как дикорастущие растения могут не уступать им по содержанию полезных веществ, при этом не требуя агротехники. В качестве объекта исследования было выбрано растение сныть обыкновенная (*Aegorodium podagraria*). Сныть появляется ранней весной, поэтому ее побеги являются важной добавкой к пище, восполняя запас полезных веществ в организме. В отличие от других культур, сныть почти не накапливает техногенные элементы, в том числе свинец, хорошо растет после обрезки, что позволяет собирать урожай несколько раз в год [1].

В надземной части сныти содержится большое количество витамина С. В зелени содержится до 3% жира, в составе которого идентифицированы ненасыщенные и насыщенные жирные кислоты: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, арахидоновая, а также хлорофиллы и каротиноиды, обладающие антиоксидантным и бактерицидным действием. Среди микро- и макроэлементов в сныти обнаружены (мг/кг): Fe – 166, Mg – 130, K – 38-83, B – 39, Cu – 19,9, Ti – 16,8, а также: Ca, Si, P, Al, Mo, V, Ga, Zn. [1]

Целью данной работы было выявить наличие катионов металлов в растении сныть обыкновенная. Исследование высушенного сырья сныти было проведено в Институте физико-органической химии НАН Беларуси с помощью метода атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (чувствительность метода ~ 1 мг/кг). Исследование показало содержание ионов в высушенных листьях сныти в следующих концентрациях (мг/кг): Al – 199,5; B – 21,5; Ba – 14,2; Cr – 0,8; Cu – 7,7; Fe – 226,9; Mn – 14,5; Ni – 12,6; Sr – 16,0; Zn – 32,2; Pb – 2,9. Таким образом, выявленный нами минеральный состав образца сныти обыкновенной близок к литературным данным. Расхождения можно объяснить разными видами почвы и различными климатическими условиями произрастания.

Все вышеизложенное позволяет рекомендовать введение сныти обыкновенной в рацион питания для его обогащения минеральными веществами, особенно в весенний период.

1. С.В. Федотов // Материалы V Международной научно-практической конференции (Ялта, 27–29 октября 2015). -2015. - С. 69-79.

Разработка метода выделения генно-инженерного эритропоэтина человека из лекарственных препаратов

Вододохов В.Г.², Гулюта И.А.¹, Сяхович В.Э.^{1,2}, Беляев С.А.¹

¹ Учреждение здравоохранения «Национальная антидопинговая лаборатория»,
аг. Лесной, Республика Беларусь,

² Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова» Белорусского государственного университета
Республика Беларусь, г. Минск
vododokhov.vladislav.1995@mail.ru

Эритропоэтин представляет собой гормон гликопротеидной природы, стимулирующий развитие эритроцитов из прогениторных клеток. После клонирования гена эритропоэтина в 1985 г. началось его массовое производство. В настоящее время существует большое количество лекарственных препаратов, содержащих генно-инженерный эритропоэтин, которые используются при лечении различных гемолитических и онкологических заболеваний, ВИЧ-инфекций, а также при послеоперационной терапии. В связи с этим, контроль качества поступающих на рынок Республики Беларусь биоаналогов эритропоэтина человека является насущной проблемой. Одним из факторов, препятствующих проведению ряда испытаний, является наличие во многих препаратах значительной примеси других белков, применяемых для стабилизации основного компонента. В частности, концентрация сывороточного альбумина человека в таких лекарственных средствах может на один-два порядка превышать концентрацию основного соединения. Таким образом, необходимой становится разработка методов очистки генно-инженерного эритропоэтина человека от сопутствующих веществ белковой природы в лекарственных препаратах [1].

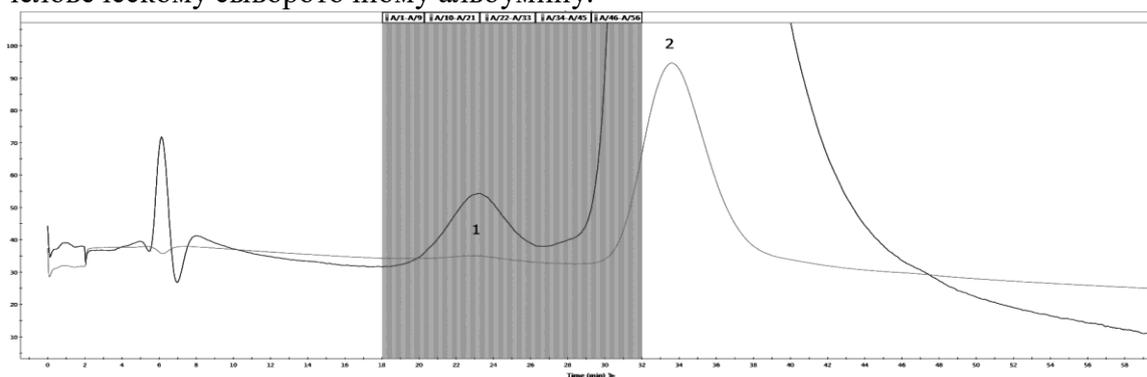
Целью данной работы является разработка эффективного метода выделения генно-инженерного эритропоэтина человека из лекарственных препаратов с использованием ионообменной хроматографии. В качестве образца использовали лекарственный препарат, содержащий рекомбинантный эритропоэтин α и человеческий сывороточный альбумин.

Очистку эритропоэтина осуществляли методом ионообменной хроматографии на колонке ХК 26/100 «GE Healthcare» (США), предварительно заполненной ионно-обменной смолой Q-Sepharose Fast Flow «GE Healthcare» (США) с использованием хроматографической системы низкого и среднего давления NGC Discover «Bio-Rad» (США). Колонка была предварительно уравновешена 20 mM Tris-HCl буфером (pH 8,0). Элюция эритропоэтина производилась градиентом 1 M NaCl в 20 mM Tris-HCl pH (pH 8,0) при скорости потока 10 мл/мин.

Перед хроматографической очисткой эритропоэтина проводили диализ лекарственного препарата в 20 mM Tris-HCl (pH 8,0), 0,02% Tween 20 с последующим его концентрирование методом ультрафильтрации. Фракции эритропоэтина, полученные при выделении, соединяли, концентрировали ультрафильтрацией, замораживали и хранили при -80°C.

С целью подбора условий хроматографического разделения были проанализированы растворы с различным содержанием человеческого сывороточного альбумина, а также препараты, содержащие оба рассматриваемых белка. Были подобраны состав буфера, форма градиента, температурный режим при хроматографировании, произведена оценка влияния различных видов Tween на качество разделения.

На рисунке приведены результаты очистки эритропоэтина из лекарственного препарата. Пик 1 соответствует эритропоэтину, пик 2 – человеческому сывороточному альбумину.



Для оценки чистоты полученного эритропоэтина использовалась высокоэффективная жидкостная хроматография при денатурирующих условиях. Анализ проводили на UHPLC системе Agilent 1290 Infinity LC System (Agilent Technologies, Inc., США) с использованием обращенно-фазной колонки BioBasic C8 2,1×150 мм «Thermo» (США). Детекция соединений осуществлялась с помощью диодноматричного (DAD) детектора на длинах волн 214 и 280 нм.

Анализ проб показал высокую степень очистки эритропоэтина от альбумина с выходом целевого белка более 90%.

В настоящей работе с использованием ионообменной хроматографии был разработан метод выделения эритропоэтина из лекарственного препарата, который содержит в качестве вспомогательного вещества значительное количество альбумина. Данный метод позволяет получить фракцию эритропоэтина лекарственных препаратов с целью контроля его качества, а также может быть использован для дальнейших разработок подходов детекции генно-инженерного эритропоэтина в биологических образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Danyi Wen [et. al.] // The Journal of Biological Chemistry. 1994. V.269.Is. 36. P. 22839.

Зависимость состава и физико-химических свойств *Oleum Hipporphaes* от способов его получения

Гусейханова Ф. М., Шихрагимова Ш. М.
Дагестанский государственный университет, химический факультет,
Республика Дагестан, Российская федерация
shiker_97@mail.ru

Облепиховое масло – один из основных продуктов промышленной переработки плодов облепихи. Характерной особенностью облепихового масла является высокое содержание каротиноидов, токоферолов и других биологически активных веществ, обуславливающих его пищевую и физиологическую ценность, фармакологические свойства [1]. Количественный и качественный состав масла из мякоти облепихи непостоянен и зависит от физиолого-генетических особенностей сорта облепихи, агроклиматических условий ее выращивания, анатомической локализации в плодах [2]. Это значительно усложняет получение облепихового масла со стабильным составом, отрицательно сказывается на рентабельности производства, требует разработки новых подходов и решений, как в области селекции облепихи, так и технологии выделения масла.

Целью наших исследований являлось определение степени извлечения масла, а также изменение концентрации биологически активных веществ и его физико-химических показателей при использовании различных методов его получения.

Наиболее оптимальными способами получения масла являются следующие:

- прессовый способ. Масло выделяют из сухого жома, который сушат после выделения сока под вакуумом при температуре не более 70⁰С до полного удаления влаги.

- диффузионный способ. Способ предусматривает диффузионное извлечение масла и липидорастворимых веществ из сухого жома растительным маслом.

- экстракционный метод. В качестве растворителя используется петролейный эфир, который в дальнейшем перегоняется.

Выход масел, полученных перечисленными методами составляет: 12% при экстракции мякоти плодов облепихи петролейным эфиром (ЭМПОПЭ), 9% при экстракции мякоти плодов облепихи подсолнечным маслом (ЭМПОПМ) и 8,5% - прессование при низких температурах.

Основными действующими веществами в облепиховом масле являются каротиноиды и витамин Е. Количественное определение суммы каротиноидов проводили фотоколориметрически по методике, описанной в ФС 42-1730-95 [3]. Определение витамина Е проводили фотоколориметрическим методом при 490 нм [2,3]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание биологически активных веществ в масле

Методы получения масла	Содержание каротиноидов, мг%	Содержание витамина Е, мг%
ЭМПОПЭ	207	34,5
ЭМПОПМ	118	14,0
Прессование при низких t ⁰ С	85	33,7
Требования ФС	Не менее 180	-

Определение летучих веществ, показателя преломления, кислотного числа и плотности проводили по методике ФС 42-1730-95. Определение числа омыления, эфирного и йодного числа проводили по методикам ГФ XI [4].

Таблица 2. Физико-химические показатели масла

Методы получения масла	Летучие вещества, %	Плотность, г/см ³	Число омыления, мг/г	Эфирное число, мг/г	Йодное число, мг/г	Показатель преломления	Кислотное число, мг/г
ЭМПОПЭ	0,08	0,919	245	241	33	1,464	3,6
ЭМПОПМ	0,12	0,976	88	81	54	1,641	7
Прессование при низких t ⁰ C	0,07	0,801	118	115	72	1,477	2,6
Требования ФС	не более 0,15	от 0,915 до 0,922	-	-	-	от 1,468 до 1,476	не более 7,5

Выводы:

- масло, полученное экстракцией петролейным эфиром, по содержанию жирного масла, каротиноидов и витамина Е превосходит масла, полученные диффузионным и прессованием, однако показатель преломления данного масла не отвечает требованиям НТД.

- наименьший выход масла наблюдался при получении его методом прессования при низких температурах. Однако по содержанию каротиноидов и витамина Е данное масло почти не уступает маслу, полученному экстракцией петролейным эфиром. Показатели доброкачества данного масла соответствуют требованиям НТД.

- масло, полученное экстракцией подсолнечным маслом, по содержанию каротиноидов почти не уступает маслу, полученному экстракцией петролейным эфиром, но имеет наименьшее содержание витамина Е.

Литература

1. В. Миронов, «Биология, химия и фармакология облепихи», Новосибирск: Наука, Сиб. отдел-е, 1983 г. С.93.
2. С. Гавриш, SU 1604835 «Способ переработки плодов облепихи», опубл. 07.11.1990 г.
3. Ю. Кошелев «О некоторых проблемах промышленной переработки облепихи», Сборник научных трудов «Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи», Академия наук СССР, Сибирское отдел., Новосибирск, «Наука», 1991 г. С.161.
4. Государственная Фармакопея СССР XI издания. Т.1. М., 1989. 400с.

Фитохимическое изучение травы чистотела

*Исмаилова Ф. О., Шихрагимова Ш. М.
Дагестанский Государственный Университет, химический факультет,
Республика Дагестан, Российская федерация
shiker_97@mail.ru*

Чистотел является ценным лекарственным растением. В нем содержатся алкалоиды, эфирное масло, витамины, органические кислоты, флавоноиды, сапонины. В медицинских целях применяются настои, отвары, порошки. У него есть интересная особенность — он сразу отыскивает корень болезни. Если сок или порошок поместить на биологически активную точку, то наблюдается мгновенная трансформация, перенос его к источнику болезни. Также и внутри организма — он сразу находит больную зону и приступает к ее лечению. Однако ограниченность применения вызвана присутствием в чистотеле ядовитых веществ, которые экстрагируются вместе с другими при получении настоек, отваров, мазей [1].

В этой связи нам представляется актуальным анализ такого ценного и малоизученного лекарственного растения, как Чистотел Большой *Chellidonium Majus*, сем. *Ranunculaceae*, произрастающего на территории Республики Дагестан.

Трава чистотела была заготовлена в фазу цветения и высушена в тени. Сырье состояло из цельных или частично измельченных листьев, цветков, кусочков стеблей, бутонов и незрелых плодов. Листья зеленые, снизу сизоватые, перистораздельные с почти супротивными, отставленными парами листочков. Цветки ярко-желтые на длинных цветоножках, собранные на концах стебля зонтиками. Запах — неприятный, вкус — горький [2].

Целью является изучение химического состава чистотела. В связи с этим нами было выявлено количественное содержание различных групп химических соединений, содержащихся в траве и настойке исследуемого растения.

Для анализа доброкачественности лекарственного растительного сырья травы чистотела (ЛРСТЧ) оценивали числовые показатели — влажности, общей золы, золы нерастворимой в соляной кислоте и содержание экстрактивных веществ, согласно методикам, приведенным в ГФ XI [3]. Для полноты исследования при получении экстрактивных веществ использовали этанол различной концентрации (40, 70 и 90 %). Настойки получали методом перколяции, время контакта сырья с экстрагентом 9 суток. Наибольшая извлекаемость экстрактивных веществ наблюдалось при использовании 70% спирта.

Результаты экспериментальных данных по определению числовых показателей соответствуют требованиям НТД, что свидетельствует о доброкачественности сырья.

Из биологически активных веществ в траве чистотела нами определены алкалоиды (1,30 %), флавоноиды (0,50 %), каротиноиды (0,02 %), аскорбиновая кислота (0,05 %) и дубильные вещества (6,21 %). Из полученных данных видно, что алкалоидов и дубильных веществ содержится больше, чем остальных биологических компонентов.

Минеральный состав ЛРСТЧ определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС IN (Германия). Пробоподготовку проводили озолением в присутствии азотной кислоты, с последующим прокаливанием [4]. Содержание макроэлементов мг/г составляет: К (17,520), Na (0,910), Ca (1,092), Fe (0,55), Mg (2,907) и микроэлементов: мкг/г Zn (0,020), Ni (0,002), Mn (0,101), Pb (0,003), Li (0,018), Rb (0,116), Cs (0,135).

Количественное определение фармакологически активных веществ в настойке чистотела проводили по тем же методикам, что и определение их суммарного содержания в сырье. Для анализа брались аликвоты настоек 5 мл и разводились дистиллированной водой в 5 раз. Основные действующие вещества перешли в настойку в следующем соотношении: флавоноиды (0,30), алкалоиды (0,32), дубильные вещества (1,07), аскорбиновая кислота (0,02).

Литература

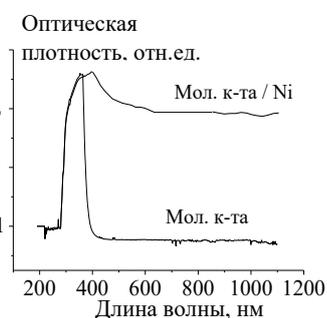
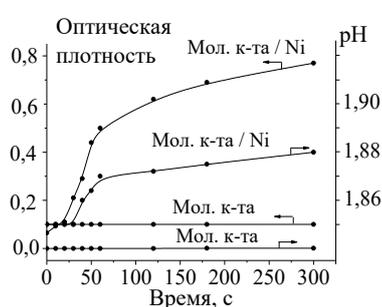
1. Н. А. Орлин // *Фундаментальные исследования*. 2015. №7. С. 79.
2. П.С. Чиков. *Справочник. Лекарственные растения*. М., 1989. 307с.
3. *Государственная Фармакопея СССР XI издания*. Т.1. М., 1989. 400с.
4. *Атомно-абсорбционные методы определения токсических элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. Методические указания*, 1993. 23с.

Сдвиг равновесия в водных растворах полимолибденовой кислоты в контакте с металлами-восстановителями

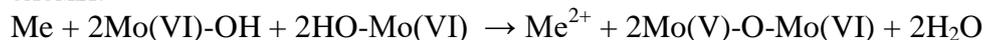
Логвинович А.С., Свиридова Т.В., Свиридов Д.В.
Белорусский государственный университет, г. Минск
sviridov@bsu.by

Молибденовая кислота относится к классу неорганических кислот-полимеров. Водный раствор молибденовой кислоты характеризуется наличие подвижного равновесия между молекулярными и олигомерными оксометаллатными формами различной степени полимеризации. Положение равновесия в растворах молибденовой кислоты определяется условиями ее получения, концентрацией и кислотностью раствора, а также присутствием в нем посторонних веществ и ионов [1]. Целью исследования являлось изучение возможности сдвига полимеризационного равновесия в водном растворе молибденовой кислоты в контакте с металлами различной химической природы (никелем, кобальтом, медью).

Из динамики изменения оптической плотности и кислотности водного раствора молибденовой кислоты следует, что ее спонтанная полимеризация заторможена во времени.



В случае контакта раствора молибденовой кислоты с поверхностью металлов, характеризующихся выраженной химической активностью (свежеосажденными гальваническими никелем и кобальтом), в отличие от пленок меди, наблюдается резкое ускорение полимеризационных процессов, что выражается в снижении кислотности и росте светорассеяния раствора вследствие формирования в его объеме оксидно-гидроксидной дисперсной фазы. При этом раствор молибденовой кислоты приобретает интенсивную синюю окраску, что отчетливо прослеживается в трансформации его оптического спектра и свидетельствует о частичном восстановлении атомов молибдена с переходом в пятивалентное состояние. Суммарный процесс, реализующийся в растворе молибденовой кислоты в присутствии никеля и кобальта, может быть представлен в виде схемы:



Данное обстоятельство открывает возможность контактного осаждения продуктов поликонденсации оксокислот на поверхности активных металлов с образованием оксидно-гидроксидных пленок для получения защитных покрытий и микроэлектродов.

1.

T. Sviridova et al. In: Molybdenum: Characteristics, Production and Applications, New York: Nova Sci. 2012.

Определение хлорогеновой кислоты в растворимом кофе электрофоретическим и спектрофотометрическим методами

*Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г. Рябчун Е.С., Воронова О.Б.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
ekaterina-pudyk@mail.ru*

При изучении состава пищевого продукта с целью оценки его качества целесообразно рассматривать компоненты, которые могут участвовать в формировании органолептических свойств готового продукта, а также являются полезными для организма человека. Такими компонентами в кофе являются хлорогеновые кислоты, которые, с одной стороны, обуславливают кислый вкус, горечь и терпкость напитка, с другой, обладают антиоксидантными и другими фармакологическими свойствами.

Цель данной работы – определение содержания хлорогеновой кислоты (ХГК) в растворимом кофе методами капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и УФ-спектроскопии.

Объект исследования – коммерчески доступные образцы растворимого кофе разных производителей. Определение ХГК методом КЗЭ проводили с использованием системы Agilent^{3D}CE G1600A, оснащенной диодно-матричным детектором и немодифицированным кварцевым капилляром. В качестве электролита применен боратный буфер, обеспечивающий наиболее селективное разделение фенольных кислот в сложной матрице. Оптимизированы условия разделения (рН и концентрация буфера, напряжение в системе). Идентификацию ХГК проводили путем сопоставления спектров и времен миграции аналита и 3-О-кофеилхинной кислоты (3-О-КХК), как одного из изомеров ХГК. Количественное определение ХГК проводили методом градуировочного графика, построенного в диапазоне 20-320 мкг/мл. Время анализа составило 12 мин.

Для определения ХГК в растворимом кофе применен ранее разработанный для зеленого и жареного кофе спектрофотометрический метод (Moores et al./ Analytical Chemistry, 1948), основанный на измерении при $\lambda = (325 \pm 5)$ нм оптических плотностей растворов кофе до и после осаждения ХГК насыщенным раствором ацетата свинца с последующим определением концентрации аналита по градуировочному графику, построенному относительно 3-О-КХК.

Содержание ХГК в образцах растворимого кофе варьируется в диапазоне 11-60 мг/г, что соответствует литературным данным (Mills et al./ Food Chemistry, 2013). В образце сублимированного кофе «Арабика» (Московская кофейня на паях) содержание ХГК максимально и примерно в шесть раз больше, чем это содержание в гранулированном кофе «Максвелл Хаус». При определении ХГК спектрофотометрическим методом содержание ХГК в испытуемых образцах несколько выше. Для полученных двумя методами данных наблюдается сильная корреляция ($r_{\text{расч}} = 0,88$, $r_{\text{табл}} = 0,66$, при $n = 9$, $p = 0,05$). Это позволяет использовать оба метода для определения ХГК в растворимом кофе. Однако при спектрофотометрическом измерении необходимость применения длительной пробоподготовки (порядка 90 мин) остается существенным недостатком метода по сравнению с простотой электрофоретического.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-01254.

Использование данных ИК и ЯМР спектров для подтверждения региоселективности ацилирования 1(Н)-3-арилпиразол-5-онов 4-алкоксибензоилхлоридами.

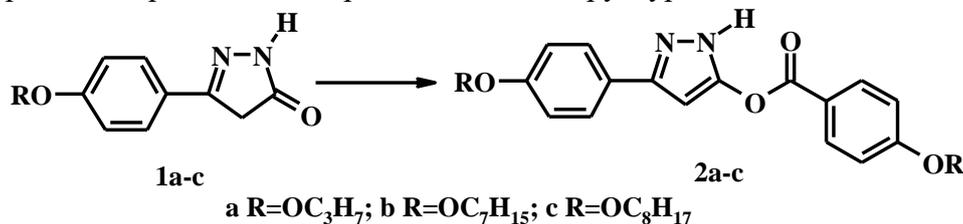
Ковганко В.Н.¹, Ковганко Н.Н.², Дорощук Д.С.¹

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

²Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск
umkauhanka@3belstu.by

Соединения ряда 3-арилпиразолонов являются ключевыми промежуточными веществами при получении 4-ацилпиразолонов. В свою очередь интерес к замещенным 4-ацилпиразолонам связан с их способностью образовывать устойчивые хелатные комплексы с катионами металлов. Это позволяет использовать соединения данного ряда в качестве эффективных экстрагентов для выделения и определения катионов металлов.

Нашей исследовательской группой синтезированы 3-арилпиразолоны **1a-c**, которые могут быть использованы для получения 4-ацилпиразолонов. Известно, что для замещенных пиразол-5-онов характерна keto-енольная таутомерия и данные вещества могут существовать в виде 5-гидроксипиразолов. Нами исследовано ацилирование соединений **1a-c** с целью синтеза замещенных 5-бензоилокси пиразолов **2a-c**. Это важно при планировании направленного синтеза новых реагентов ряда 4-ацилпиразолонов и их структурных аналогов.



При разработке препаративного метода синтеза установлено, что наилучшие результаты могут быть получены при взаимодействии соединений **1** с 4-алкоксибензоилхлоридами в присутствии пиридина. По литературным данным при ацилировании 1(Н)-3-арилпиразол-5-онов возможен синтез нескольких региомеров. Однако в разработанных нами условиях протекает региоселективное образование эфиров 5-гидроксипиразолов **2**. Это подтверждается данными ИК и ЯМР спектроскопии.

В ИК спектрах соединений **2a-c** присутствуют полосы колебаний N-H связи при 3313-3358 см⁻¹. Также в ИК спектрах в области колебаний C=O группы присутствуют две полосы: при 1735-1738 см⁻¹ и 1705-1708. Первая полоса менее интенсивна и характерна для бензоатов. Вторая полоса соответствует колебаниям C=O группы, связанной водородной связью с NH группой. В ЯМР ¹H спектре пиразолов **2** присутствуют сигналы протонов алкоксильных групп и ароматических заместителей. Данные по интегральной интенсивности указывают, что в процессе синтеза к соединениям **1** присоединяется только один остаток бензойной кислоты. Протонам 4-СН пиразольного цикла веществ **2** соответствуют синглеты при δ 6.61 м.д. В ЯМР ¹³C спектре пиразолов **2** сигнал углерода 4-С пиразольного гетероцикла присутствует около 93.1 м.д. соответственно.

Определение диоксидина и линкомицина в составе препарата «Диоксилин-гель»

*Юркитович Н. К., Алиновская В. А., Юркитович Т.Л., Голуб Н.В.
Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск,
Alinovskaya@tut.by*

Местная терапия дисфункции молочной железы у коров в лактальный период гидрогелем «Диоксилин-гель» является составной частью нового эффективного комплексного лечения и профилактики мастита у коров, которое не влияет на качество молока и мяса. В качестве основы гелеобразующего препарата используется полиакриловая кислота, которая способна образовывать на раневой поверхности пленку, защищающую от вторичного инфицирования раны и способствующую снижению минимальной ингибирующей концентрации линкомицина и диоксидина.

В связи с этим целью данной работы является разработка количественных методик анализа содержания активных компонентов в препарате «Диоксилин-гель».

Объект исследования – гидрогель наружного применения при следующем соотношении компонентов (масс. %): линкомицина гидрохлорид – $1,0 \pm 0,15$; диоксидин – $0,8 \pm 0,15$; полиакриловая кислота – $1,0 \pm 0,2$; вода для инъекций – 96,8-98,7. Определение активных веществ в гидрогеле проводили спектрофотометрически.

Для извлечения диоксидина и линкомицина из гидрогеля на основе полиакриловой кислоты применяли водные растворы соляной кислоты разной концентрации (0,01 – 0,1 н) при УЗ-воздействии в течение от 10 до 60 мин при температуре 20 – 50 °С. Исследовались системы при соотношении водной и полимерной фаз от 100 : 1 и 100 : 5. Анализ спектров растворов показал, что пики определяемых веществ разделены между собой, не накладываются на пики примесей из растворителя, на пики полиэлектролита и в случае диоксидина фиксируются в УФ-области при длине волны 258 нм; линкомицина гидрохлорида в виде гетерокомплекса с реактивом Фолина - при длине волны 660 нм [1].

Установлено, что максимальная степень высвобождения (100%) биологически активных веществ из состава полиэлектролита наблюдается при использовании соотношения навески гидрогеля и экстрагента – 1 : 100, УЗ-обработке в течение 30 минут и температуре 30 °С.

Установлено, что градуировочные графики для количественного определения диоксидина линейны в диапазоне концентраций от 1,0 до 8,0 мкг/мл; для линкомицина хлорида – 0,1-10,0 мкг/мл.

Таким образом, в работе разработана высокочувствительная, селективная и воспроизводимая методика определения диоксидина и линкомицина гидрохлорида при их совместном присутствии, которая является приемлемой для определения количественного состава препарата «Диоксилин-гель».

1. Государственная фармакопея СССР. XI издание. Выпуск 2. Общие методы анализа.

Влияние кислотности среды на селективность дитиооксамидированного полисилоксана к ионам серебра

Черныш М. Л.⁽¹⁾, Холмогорова А. С.⁽¹⁾, Неудачина Л. К.⁽¹⁾, Пузырев И. С.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская федерация

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН, г.Екатеринбург, Российская федерация

marya.chernish@yandex.ru

Издавна серебро активно применялось в различных сферах жизни в качестве антисептического средства, для изготовления посуды, украшений, позже оно нашло применение и в других сферах жизни. В настоящее время потребление серебра резко возросло, поэтому одной из задач современности является селективное извлечение данного металла из промышленных и природных материалов. Ранее установлено, что полисилоксан с привитыми дитиооксамидными группами проявляет селективные свойства в отношении серебра(I) при сорбции из многокомпонентных систем, однако степень десорбции не превышает 60% [1].

В настоящей работе исследовано влияние кислотности среды на количественное селективное извлечение серебра(I) из бинарного раствора на фоне меди(II) дитиооксамидированным полисилоксаном (ДТОАПС) с концентрацией привитых групп 1,17 ммоль/г в динамических условиях.

Эксперимент проводили путем пропускания растворов металлов со значениями рН=1-8 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) через концентрирующий патрон ДИАПАК с сорбентом со скоростью 2 см³/мин. Раствор после сорбции собирали порциями по 10 см³ и определяли содержание в нем ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Solaar M6.

В ходе эксперимента определено, что с ростом рН увеличивается сорбция металлов; при рН=8 сорбционная емкость ДТОАПС достигает значений 0,359 и 0,248 ммоль/г для серебра(I) и меди(II). С понижением кислотности среды значения коэффициентов селективности (см. таблицу 1) по серебру(I) уменьшаются, а по меди(II) возрастают.

Коэффициенты селективности	Значения рН		
	3,0	7,0	8,0
$\beta_{Ag/Cu}$	33,40	3,30	2,61
$\beta_{Cu/Ag}$	0,03	0,30	0,38

Для изучения регенерационных свойств поверхности полисилоксана, после стадии сорбции через сорбент пропускали 5%-ый раствор тиомочевины в 1М растворе серной кислоты, подогретый до 70°C. Установлено, что 30 см³ раствора тиомочевины достаточно для элюирования серебра(I) более чем на 80% .

1. Холмогорова А. С. Сорбционно-спектроскопическое определение палладия(II), платины(IV) и серебра(I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана: дис... канд. хим. наук – Екатеринбург, 2016. – 190 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00292 мол_а.

Разработка и валидация методики определения количественного содержания сахарозы, фруктозы и глюкозы в соковой продукции методом ферментативного анализа

Борис М.С.¹, Михнюк О.Н.², Винарский В.А.¹,

¹Белорусский Государственный Университет, г. Минск

²Учреждение образования ГИПК и ПК таможенных органов Республики

Беларусь, г. Минск

mashaboris68@gmail.com

Сейчас во всем мире очень актуальной является проблема фальсификации соковой продукции. При производстве соков не допускается добавление консервантов, пищевых красителей, искусственных ароматизаторов, в том числе идентичных натуральным, а также искусственных углеводов (сахароза, глюкоза, фруктоза). Фальсифицированный и контрафактный товар ущемляет на рынке производителей качественных оригинальных товаров, также может стать причиной их вытеснения с рынка, а также может быть вредным для здоровья потребителя. Поэтому существуют различные методы анализа соковой продукции.

В таможенной лаборатории УО «ГИПК и ПК таможенных органов Республики Беларусь» проводятся исследования таких контрафактных товаров методом ферментативного анализа, который является очень точным и достаточно быстрым, но в то же время - очень дорогим, так как необходимо постоянно закупать дорогие наборы ферментов.

Известно, что высокоэффективная жидкостная хроматография (далее ВЭЖХ) является одним из самых эффективных методов идентификации и количественного анализа веществ. Данный метод достаточно универсален, позволяет быстро и с высокой точностью проводить разделение и идентификацию исследуемых веществ.

Поэтому целью данной работы является разработка и валидация методики определения фруктозы, глюкозы и сахарозы в пищевых продуктах, а именно, в соковой продукции.

В ходе исследования изучены классификации и технологии производства соковой продукции, их химический состав и нормы содержания сахаров. Проанализированы методики определения сахаров в пищевых продуктах и на основании этого выбрана и адаптирована методика для определения фруктозы, глюкозы и сахарозы в соковой продукции. Данная методика заключается в анализе водных растворов соков (соковой продукции) методом ВЭЖХ, при этом в ней используется колонка Agilent Zorbax Carbohydrate, рефрактометрический детектор, а в качестве подвижной фазы смесь ацетонитрил/вода в процентном соотношении 75/25, скорость потока = 1,4 мл/мин. Большим преимуществом данной методики является то, что для анализа используются водные растворы исследуемых веществ, а также то, что анализ проводится при температуре, близкой к комнатной ($T=30^{\circ}\text{C}$), что позволит продлить срок эксплуатации колонки. Также, исследования показали, что времена удерживания сахарозы, глюкозы и фруктозы составляют менее 10 минут, что говорит об экспрессности данной методики.

Для проверки пригодности системы были определены валидационные характеристики методики: линейность и диапазон применения, нижний предел обнаружения и предел количественного определения, избирательность, правильность (смещение), повторяемость, воспроизводимость, неопределенность.

Определение макрокинетических параметров фронта при фронтальной сополимеризации акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой в водном растворе высокомолекулярного карбоксилированного полиакриламида

Гринюк Е.В., Соломевич Е.О.
Белорусский государственный университет, г. Минск
grinyuk@tut.by

Полимеры на основе акриламида (АА) широко используются в различных областях промышленности. Для улучшения физико-химических свойств полимеров и гидрогелей на основе АА используют ионные сомомеры, такие как, например, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота (АМПС) и акриловая кислота. АМПС привлекает внимание исследователей своей сильно ионизирующей сульфогруппой: АМПС диссоциирует полностью во всем диапазоне рН.

Основным способом получения сополимеров АА в настоящее время является традиционный способ радикальной полимеризации. В гораздо меньшей степени используется такой метод как фронтальная полимеризация, представляющий собой способ синтеза полимеров, отличающийся от других режимов полимеризации наличием подвижной узкой (обычно плоской) пространственной границы, в которой происходит реакция (фронт полимеризации) и которая отделяет исходный мономер от конечного продукта. Данный способ полимеризации является перспективным для быстрого синтеза полимеров, гидрогелей.

Проведено изучение возможности осуществления фронтальной сополимеризации АА с АМПС в разбавленном водном растворе высокомолекулярного карбоксилированного полиакриламида (КПАА) марки FP-307 производства фирмы SNF Floerger при различных концентрациях инициатора полимеризации персульфата аммония (ПСА). Растворы высокомолекулярного КПАА имеют высокую вязкость даже при относительно низких концентрациях полимера, что приводит к стабилизации фронта сополимеризации и к снижению концентрации инициатора, необходимой для осуществления процесса. Определены скорости движения фронтов сополимеризации и их температуры в зависимости от концентрации ПСА (таблица).

Концентрация ПСА, мол. %	Концентрация КПАА в растворе, мас. %		Концентрация КПАА в растворе, мас. %	
	0,1	0,2	0,1	0,2
	Температура фронта, °С	Скорость фронта, см/мин	Температура фронта, °С	Скорость фронта, см/мин
0,025	130	0,8	136	0,9
0,05	131	0,9	151	1,7
0,1	150	1,9	156	2,0
0,2	151	2,7	151	3,0

Показано, что минимальная концентрация ПСА, при которой возможно осуществление процесса сополимеризации АА с АМПС во фронтальном режиме составляет 0,025 мол. %. При концентрации инициатора 0,01 мол. % сополимеризация во фронтальном режиме не протекает. С увеличением концентрации ПСА возрастают и скорости фронтов сополимеризации и их температуры.

Мониторинг химического состава сапропеля и рапы озера подборное – лечебной базы санатория «Урал»

Печёрских Е.Г.¹, Сулейманова Н.А.², Жернакова З.М.³

¹*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Россия*

²*Уральский государственный педагогический университет,
Екатеринбург, Российская федерация,*

³*ФБУН «Екатеринбургский медицинский - научный центр профилактики и
охраны здоровья рабочих промпредприятий»,
Екатеринбург, Российская федерация
u721@yandex.ru*

В данной работе, на основании анализа результатов наблюдений химического состава, органолептических, физико-механических, токсикологических, микробиологических, радиологических показателей лечебной грязи (сапропеля) и рапы озера Подборное, сделано заключение о возможности дальнейшего использования сапропеля, рапы для лечения больных согласно установленным медицинским показаниям.

Лечебные грязи, обладая комплексом термических, химических, механических и других свойств, оказывают влияние на основные функции организма человека: кровообращение, дыхание, обмен веществ. Для подтверждения качества и бальнеологического действия ежегодно выполняется полный физико-химический анализ лечебных грязей и регламентация в соответствии с нормативными документами [1-7]. Увеличившаяся антропогенная нагрузка сказывается на состоянии месторождения лечебных грязей.

Для анализа образцов лечебных грязей и рапы озера применялись титриметрические, весовые, спектрофотометрические, потенциометрические, атомно-абсорбционные методы с использованием спектрофотометра СФ-26, иономера лабораторного И-160 МИ, атомно-абсорбционного спектрофотометра АА665 Shimadzu, анализатора общего органического углерода ТОС-Ссрп. Используемые химические реактивы имели квалификацию чда и хч. Режимные наблюдения за химическим составом проб лечебных грязей из озера и грязехранилища и рапы озера проводились в разные сезоны, начиная с 2006 г.

В результате проведенных исследований установлен состав иловых растворов и рапы. Состав илового раствора гидрокарбонатно-хлоридный натриевый щелочной активной реакции среды (рН 8,48-9,0) с минерализацией (М) 8,168-12,4910 г/дм³. По результатам исследований 2014 г. состав илового (грязевого) раствора характеризуется как гидрокарбонатно-хлоридный натриевый щелочной активной реакции среды (рН 8,65), с М 11,4824 г/дм³ (возможны сезонные колебания). Состав рапы гидрокарбонатно-хлоридный натриевый, щелочной активной реакции среды (рН 8,82 - 9,57). В 2014 г. М = 8,03 г/дм³. Содержание общего органического углерода рапы достигает в 2014 году 134,6 г/дм³. Редокс-потенциал (Еh) рапы в 2014 году составляет 345 mV, что говорит о доминировании окислительных процессов. Влажность исследованных проб грязи составляет 84,23 %, а проб из грязехранилища 85,64-87,34 %.

Исследуемая лечебная грязь из грязехранилища и участка грязедобычи обладает слабым запахом сероводорода, имеет мазеподобную консистенцию, однородную структуру. Окраска - от темно-серой до коричнево-черной, что объясняется присутствием сульфидов железа (0,044-0,055%).

Минерализация иловых растворов в пробах из грязехранилища и участка грязедобычи с 2006 по 2014 года изменялось от 8,168 г/дм³ до 12,4910 г/дм³, щелочность иловых растворов составляла 70,74-75,2 мг-экв/дм³.

По физико-химическим показателям исследуемая лечебная грязь относится к минерализованным ($M=8,168-11,482 \text{ г/дм}^3$), сульфидным (содержание сероводорода 0,0117 – 0,230% на естественную грязь) сапропелевым грязям, активной реакции среды (рН 8,48-9,00), с влажностью 84,231-87,34%, что соответствует требованиям, предъявляемым к лечебным грязям. Объемный вес ($1,031-1,121 \text{ г/см}^3$) и величины сопротивления сдвигу (1030 – 2124 дин/см²) близки к значениям установленных показателей для сапропелей, что позволяет использовать его для аппликаций. Уровень теплоемкости сапропеля (0,8-0,89 кал/г.град) соответствует требованиям, предъявляемым к теплофизическим факторам. Микробиологическое состояние грязи удовлетворительное, не требующее бактериального очищения. Содержание микроэлементов в иловом растворе сапропеля, рапе не превышают величин допустимого уровня. Радиологические исследования сапропеля показали, что естественные и техногенные радионуклиды также не превышают нормативных уровней.

Лечебная грязь озера Подборное и грязехранилища обладает индивидуальным химическим составом и относится к сапропелевой грязи класса минерализованных, подкласса сульфидных пелоидов Луневской разновидности. По органолептическим, физико-механическим, токсикологическим, радиологическим и микробиологическим показателям она соответствует нормативам для лечебных грязей и может быть использована для лечения больных согласно установленным медицинским показаниям.

Согласно проведенным исследованиям рапа озера Подборное классифицируется как хлоридно-гидрокарбонатная натриевая минеральная вода средней минерализации. Содержание изученных токсичных и других нормируемых компонентов находится в пределах, допустимых для минеральных вод наружного применения. По результатам проведенных исследований рапа озера Подборное может быть использована в лечебной практике для наружного применения.

Литература

1. Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации: Методические указания № 2000/34. М., 2000. 34 с.
2. Критерии оценки качеств лечебных грязей при их разведке, использовании и охране: Методические указания № 10-11/40. М., 1987 г.
3. Классификация запасов и прогнозных ресурсов лечебных грязей. Утверждена приказом МПР РФ от 22.02.2013 г. № 27263.
4. Методические рекомендации по микробиологическому анализу лечебных грязей. М.: Минздрав СССР, 1991. 21 с.
5. Требования к горно-санитарной охране месторождений минеральных вод и лечебных грязей: Методические рекомендации. М., 1997. 19 с.
6. Бахман В. И. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов) / В. И. Бахман, К. А. Овсянникова, А.Д. Вадковская. М.: Геоминвод, 1965. 141 с.
7. ГОСТ 31958-2012. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М.: Стандартиформ, 2013. 14 с.

Суммарное содержание полифенольных соединений как показатель качества черного чая

*Гурова А.А., Гурова Н.А., Гуцаева К.С., Чувьорова А.Е., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» г. Краснодар
tsytko@inbox.ru*

Употребление чая, в качестве напитка, связано как с его приятным вкусом и ароматом, так и ценными физиологическими свойствами. Последние во многом обусловлены наличием широкого спектра фенольных веществ, экстрагируемых из чайного листа. Нормативы качества чая, регламентированные в ГОСТ 32573-2013 «Чай черный. Технические условия», не включают содержания этих веществ.

Целью исследования являлось установление диапазонов содержания полифенольных веществ как показателей качества черного чая разного происхождения (цейлонском, китайском, индийском, кенийском) спектрофотометрическими методами FRAP и по Фолину-Чиокальтео.

Существующий ГОСТ Р ИСО 14502-1-2010 «Чай. Метод определения общего содержания полифенолов» включает спектрофотометрическое определение полифенолов по методу Фолина-Чиокальтео из метанольных экстрактов. Не смотря на достигаемую в этом случае высокую степень экстракции, с точки зрения потребительской характеристики напитка, такой подход не оправдан. Целесообразным можно считать подход, основанный на анализе водных экстрактов чая.

Известно, что методом FRAP, основанном на окислительно-восстановительном процессе, протекающем в индикаторной системе Fe(III)/Fe(II) с восстановителями органической природы, определяется суммарное содержание фенольных веществ [1]. Найденную величину можно рассматривать также как железо-восстанавливающую способность или как антиоксидантную активность чая. Таким образом, величины, найденные по общепринятому для пищевых продуктов методу Фолина-Чиокальтео и методу FRAP, можно рассматривать как альтернативные.

В качестве объектов исследования были выбраны черные чаи (количество образцов 56) высшего сорта четырнадцати торговых наименований, которые различались по происхождению. Образцы приобретены в розничной сети.

При установлении характерных диапазонов содержания полифенольных веществ в черном чае принято допущение, что информация о происхождении чая, указанная на упаковке, достоверна, и доля купажного чая, соответствует требованиям ГОСТ и не превышает 5%.

Для обеспечения достоверности результатов анализа проводили три параллельных определения, включающих экстракцию и измерение аналитического сигнала, и метрологическую оценку полученных результатов. Содержание полифенольных веществ выражали, как это принято для суммарных показателей, относительно веществ-стандартов – аскорбиновой кислоты (АК) в методе FRAP и галловой кислоты (ГК) в методе Фолина-Чиокальтео.

В результате проведенного эксперимента двумя методами получены массивы данных суммарного содержания полифенолов в черном чае, которые затем были обработаны методами математической статистики. Это позволило выделить диапазоны суммарного содержания полифенолов для чая разного происхождения.

Установлено, что для черных чаев значения величины суммарного содержания полифенолов, определенных методом FRAP, находятся в пределах

выделенных диапазонов, ммоль АК/г: (0,533÷0,869) для цейлонского, (0,612÷0,902) для кенийского, (0,490÷0,688) для китайского, (0,605÷0,869) для индийского чая.

Аналогично были выделены диапазоны содержания полифенольных соединений при их определении по методу Фолина-Чиокальтео, мгГК/г: (107÷147) для цейлонского, (122÷158) для кенийского, (99÷126) для китайского, (124÷139) для индийского чая.

Проведенная первичная проверка выделенных диапазонов с использованием образцов чая, не участвующих в разработке модели (20 образцов), дала удовлетворительные результаты. Это позволяет считать целесообразным дальнейшее проведение работ по установлению диапазонов суммарного содержания полифенолов в качестве нормируемых показателей.

1. З.А.Темердашев, Н.В. Храпко, Т.Г. Цюпко, О.Б. Воронова, А.Н. Балаба // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т .72. №11. С .15 – 19.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01254

Применение масс-спектрометрии в клинической лабораторной диагностике для определения метотрексата в плазме крови

*Шуилова Е.П., Кулеш Е.С., Требуховский А.Ю., Радьков Р.Н., Матусевич В.А.
ГУ «Республиканский научно-практический центр онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова»
kotya84@tut.by*

В настоящее время в медицине и клинической лабораторной диагностике уделяется важное значение мониторингу лекарственных средств с узким терапевтическим диапазоном. Если концентрация превышает минимальную токсическую, то это может привести к неблагоприятным последствиям для организма человека, а снижение концентрации ниже минимальной терапевтической, свидетельствует о неэффективности проводимой терапии.

Метотрексат – антиметаболит группы структурных аналогов фолиевой кислоты, который широко применяется в клинической практике при химиотерапевтическом лечении хориокарциномы, менингеальной лейкемии, острого лимфобластного лейкоза, неходжкинской лимфомы. Для достижения терапевтического эффекта его часто применяют в высокой дозе, с последующим назначением кальция фолината для уменьшения токсических эффектов, которые возникают при превышении максимальной допустимой концентрации метотрексата в крови. С целью предупреждения возникновения симптомов интоксикации необходимо контролировать содержание метотрексата в плазме крови пациента.

Масс-спектрометрия зарекомендовала себя как высокочувствительный, селективный, достоверный метод. Простота подготовки проб, возможность работы с небольшим объемом образца и определение большого количества анализов в одной пробе позволяет говорить об универсальности данного метода.

Предложена методика количественного определения метотрексата в плазме крови при проведении химиотерапевтического лечения. Подготовка пробы заключалась в осаждении белков ацетонитрилом в соотношении 1:1. Компоненты полученного экстракта разделяли и регистрировали на жидкостном хроматографе «Agilent 1290», совмещенном с масс-спектрометрическим детектором «Agilent 6460» с использованием обращенно-фазной колонки Zorbax SB-C18 (50 mm X 2,1 mm, 3,5 μ m). Источник ионизации – электроспрей с регистрацией положительных ионов. В качестве подвижной фазы применяли смесь, состоящую из ацетонитрила и 0,1%-ного водного раствора муравьиной кислоты в соотношении 5:95 в момент начала анализа в режиме градиентного элюирования. Скорость потока подвижной фазы 0,4 см³/мин. Температура термостата колонки 20°C. Время удерживания анализируемого соединения составило 2,5 минуты. Нижний предел детектирования – 0,044 мкмоль/л.

Разработан высокочувствительный, селективный, точный метод определения метотрексата в плазме крови, который позволит скорректировать дозы и режимы введения лекарственного средства для каждого пациента, что повысит эффективность лечения и сведет к минимуму токсические эффекты.

Тест метод определения катионных поверхностно-активных веществ

Алиева Н.В.

ФГБОУ ВО «Дагестанский Государственный Университет», химический факультет, Республика Дагестан, Российская федерация
alieva.nariza@mail.ru

Для определения поверхностно-активных веществ (ПАВ) получили распространение экстракционные, гравиметрические, титриметрические и другие методы анализа. Основными недостатками указанных методов являются необходимость работы с органическими токсичными растворителями, длительность проведения анализа и невысокая чувствительность. Устранение указанных недостатков возможно заменой экстракции сорбцией на твердых носителях различной природы. [1] В этой связи для определения ПАВ перспективны тест-методы, основанные на образовании и сорбционном извлечении ионных ассоциатов, образующихся при их взаимодействии с кислотными красителями. Они менее трудоемки и не требуют больших расходов реагента, специального оборудования, сложных приемов подготовки пробы. [2]

В данной работе обсуждаются условия взаимодействия азокрасителя галлиона (ГН) с цетилпиридиния хлоридом (ЦП) и хлоргексидином (ХГ), и разработка визуального тест-метода определения КПАВ в лекарственных препаратах

Объектами исследования являлись лекарственные препараты: Хлоргексидин, Граммидин детский. Хлоргексидина биглюконат (1,6-ди-(пара-хлорфенил-гуанидо) гексан) - бактерицидное и антисептическое средство, эффективное в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий. Граммидин детский предназначен для симптоматической терапии воспалительных заболеваний полости рта и горла. [3] В качестве сорбента использовали пенополиуретан (ППУ), в виде таблеток диаметром 16мм, толщиной 1см и массой 0,04г. Отсутствие собственной окраски делает его перспективным в визуальных тест-методах. [4]

Взаимодействие галлиона с ЦП изучали в широком диапазоне рН (1-10). Максимум сорбируемости галлиона наблюдается в кислой среде рН (0,5-3), а при рН>5 практически сорбция чистого реагента отсутствует. В присутствии ЦП расширяется область сорбируемости до рН 10, что связано с образованием ионного ассоциата [ГН-ЦП]. При этом наблюдается контрастное изменение окраски сорбента от бесцветного до синего (табл.1).

рН система	1	2	4	6	8	10
ППУ-ГН						
ППУ-[ГН-ЦП]						

Изучение времени контакта фаз при сорбции ионного ассоциата ГН-ЦП показало, что сорбционное равновесие достигается при 30 минутном перемешивании. Определение КПАВ возможно в присутствии ингредиентов, входящие в состав лекарственных препаратов «Граммидин» и «Хлоргексидин».

Устойчивость тест-формы во времени, ее интенсивное окрашивание, отсутствие сорбции чистого реагента при рН>5 послужило перспективной

формой для разработки простого, экспрессного визуального тест-метода определения КПАВ при рН 6.

При анализе граммидина, точную навеску растертых таблеток (1,000 г) растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе на 25,00 мл. К аликвоте раствора образца добавляли раствор галлиона, создавали рН 6 и обрабатывали таблеткой ППУ. Аликвоту разбавленного раствора хлоргексидина обрабатывали по аналогии анализа граммидина.

О наличии КПАВ судили по изменению окраски таблеток ППУ из белой в синюю, содержание ЦП и ХГ определили, сравнивая визуально интенсивность окраски таблеток с заранее приготовленной цветовой шкалой. Интервал концентраций, определяемых тест-шкалой составляет от 1 до 20 мг/л.

Выводы:

- Установлено, что чистый реагент сорбируется ППУ в пределах рН 1-5, а в присутствии ЦП область сорбируемости расширяется до рН 10.
- Содержание ЦП в лекарственном препарате «Граммидин» составляет $1 \pm 0,02$ мг/г ($Sr=0,068$), а содержание ХГ в лекарственном препарате «Хлоргексидин» - $2,5 \pm 0,01$ г/л ($Sr=0,031$). Вычисленная сумма КПАВ (ЦП+ХГ) равняется $0,85 \pm 0,02$ ($Sr=0,012$).
- Предложенный метод позволяет определять КПАВ с достаточной точностью и не требует отделения от сопутствующих веществ. Предложенная методика исключает использование экстракции органическими растворителями, что значительно упрощает анализ и экологически безвредна, и может быть использована не только для определения одного, но и суммы различных КПАВ.

Список литературы:

1. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1998. – 251с.
2. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 299с.
3. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Михалева О.В. Определение катионных поверхностно-активных веществ в лекарственных препаратах. // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т42. – №4. – С. 50-52.
4. Дмитриенко С.Г., Цизин Г.И., Золотов Ю.А., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов – М.: Наука, 2007. – 319с.

Унификация процедуры химико-аналитического исследования биологических образцов с целью выявления наркотических и психотропных веществ

Камышников В.С.¹, Чубуков А.М.²

¹*Белорусская медицинская академия последипломного образования*

²*Централизованная химико-токсикологическая лаборатория*

УЗ «Городской клинический наркологический диспансер г. Минска»

E-mail: kam-prof@mail.ru

В основу стратегии разработки методик определения психоактивных веществ в биологических образцах были положены принципы унификации и стандартизация технологий аналитического исследования, реализация которых была достигнута благодаря использованию научно обоснованного алгоритма выполнения анализа. Последний включает в себя ряд последовательно осуществляемых с применением табельного оснащения лабораторий этапов -- от проведения предварительного скрининга групповой принадлежности наркотических средств (методами сухой химии на основе иммунохроматографического анализа) до идентификации и количественного их определения -- с применением хроматографии в тонком слое сорбента, газовой хроматографии с пламенно-ионизационным или масс-спектрометрическим детектированием; абсорбционной фотометрии, иммунохимических методов анализа (иммунохроматографии, иммунотурбидиметри, поляризационного флюоресцентного иммуноанализа – ПФИА), высокоэффективной жидкостной хроматографии и др.

Выбор той или иной технологии проведения химико-токсикологического анализа (ХТА) определяются конкретными задачами исследования, экономическими возможностями и характером приборного оснащения лабораторий медицинских учреждений.

Разработанные методики ХТА прошли апробацию в специализированных учреждениях нашей страны и утверждены Министерством здравоохранения в виде Инструкций по применению:

1. «Экспресс - тесты на основе моноклональных антител для идентификации наркотических средств и психотропных веществ в биологических пробах (опийных алкалоидов, героина; амфетамина, метафетамина и их дериватов; каннабиноидов (марихуаны))» (2009). **Авторы:** Камышников В.С., Голубев В.П., Чубуков А.М., Марьянкова Р.Ф., Шилейко И.Д., Вергун О.М.
2. «Методика обнаружения и количественного определения опиатов в биологических жидкостях» (2010). **Авторы:** Камышников В.С., Чубуков А.М., Вергун О.М., Шилейко И.Д.
3. Методика идентификации и количественного определения метадона в биологических жидкостях (2011): **Авторы:** Камышников В.С., А.М. Чубуков А.М., И.Д. Шилейко И.Д.. – Минск, 2010.
4. Клиническая и лабораторная диагностика состояний интоксикации, вызванных немедицинским употреблением трамадола (2011): **Авторы:** Камышников В.С., Чубуков А.М., Мигаль Т.Ф., Боровикова Л.Н., Шилейко И.Д., Статкевич Д.А.. – Минск, 2011.
5. Клиническая и лабораторная диагностика состояний интоксикации, вызванных каннабиноидами : **Авторы:** Камышников В.С., Айзберг О.Р., Чубуков А.М., Турцевич А.М., Шилейко И.Д., Д.А. Статкевич Д.А.. – Минск, 2012.

6. «Метод лабораторной диагностики состояний интоксикации, вызванных потреблением фенобарбитала». Авторы: Камышников В.С., Чубуков А.М., Выдрицкий А.В., Мастяйкина И.Л.
7. Клинико-лабораторная диагностика употребления психоактивных веществ. Учебное пособие / В.С.Камышников, А.М.Чубуков, И.Д. Шилейко, А.Т. Кузьменко, Д.А. Статкевич. Минск, 2016 – 374.

Получение комплексных соединений, состоящих из металла (железо(III), марганец(II), цинк(II)), пролина и гепарина, в твердом виде

Феофанова М. А., Скобин М. И., Крюков Т. В.
ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
poiuytrew246813@yandex.ru

Гепарин – биополимер класса гликозаминогликанов, синтезируется в печени и легких животных. В форме натриевой или кальциевой соли гепарин широко используется в медицине, как антикоагулянт прямого действия. Попадая в кровеносную систему, гепарин связывается в тройные комплексы с катионами металлов и аминокислотами, что создает их дефицит, а также влияет на антикоагулянтную активность гепарина. Вследствие этого, выделение вышеописанных комплексных соединений в твердом состоянии с целью дальнейшего физико-химического исследования представляет значительный интерес.

Для получения необходимых комплексных соединений (FeHepPro^{2-} , MnHepPro^{2-} , ZnHepPro^{3-} , ZnNHepPro^{2-}) был применен метод математического моделирования, использующий данные рН-метрического исследования систем: $\text{Fe}^{3+} - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{Pro}^-$, $\text{Mn}^{2+} - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{Pro}^-$, $\text{Zn}^{2+} - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{Pro}^-$, где соотношение компонентов (ион металла : гепарин : аминокислота) в растворе было определено, как 1 : 1 : 1.

рН-метрический анализ был проведен в модельных системах, соответствующих по значениям температуры (37°C), ионной силе (фоновый электролит 0,15 М NaCl) и интервалу изменения компонентов исследуемых растворов параметрам плазмы крови.

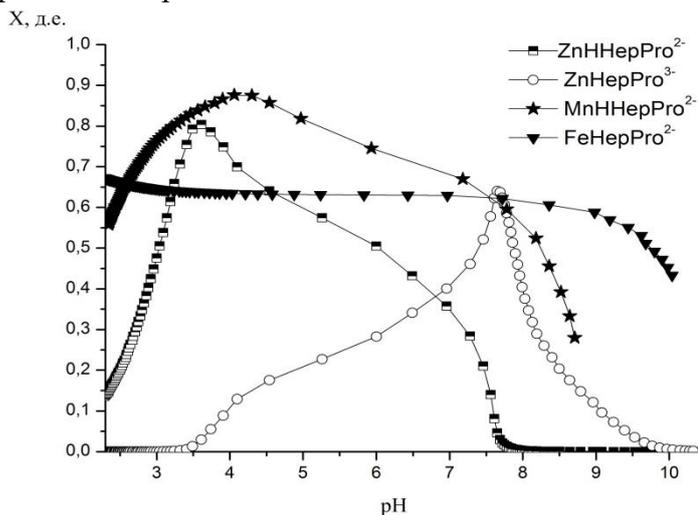


Рис.1. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм (FeHepPro^{2-} , MnHepPro^{2-} , ZnHepPro^{3-} , ZnNHepPro^{2-}).

На основе результатов математического моделирования были построены концентрационные диаграммы распределения комплексных форм (FeHepPro^{2-} , MnHepPro^{2-} , ZnHepPro^{3-} , ZnNHepPro^{2-}) в исследуемых системах. По диаграммам были определены значения pH, при которых выходы нужных комплексных форм (FeHepPro^{2-} , MnHepPro^{2-} , ZnHepPro^{3-} , ZnNHepPro^{2-}) были максимальны (рис. 1), после чего они были получены в твердом виде.

Для выделения комплексных форм (FeHepPro^{2-} , MnHepPro^{2-} , ZnHepPro^{3-} , ZnNHepPro^{2-}) к растворам добавляли ацетон в соотношении 1 : 5. После

перемешивания образовывались бесцветные гелеобразные осадки в системах с цинком и марганцем и гелеобразный осадок оранжевого цвета в системе с железом, которые отделяли центрифугированием, промывали ацетоном и сушили в сушильном шкафу при 80 °С в течение 2 часов до постоянного веса. Полученные стеклообразные продукты измельчали в агатовой ступке и хранили в эксикаторе над слоем силикагеля.

Методы определения качественного состава макромолекулярных металлокомплексов ионов *d*-элементов с сополимером акриламида и акрилата натрия

Фомина Е.К.¹, Круль Л.П.², Гринюк Е.В.², Бутовская Г.В.¹

¹ Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
Минск, Республика Беларусь

² Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
famina@bsu.by

Макромолекулярные металлокомплексы (ММК) отличаются от классических комплексных соединений тем, что в их состав входят атомы, принадлежащие полимерным молекулам. Комплексообразователем обычно является ион металла, имеющий свободные электронные орбитали и способный выступать в роли акцептора неподеленных пар электронов атомов как основной цепи, так и функциональных групп макромолекулы [1]. ММК обладают рядом ценных физико-химических свойств. Реакции хелатообразования с участием высокомолекулярных лигандов применяются для получения устойчивых к окислению катализаторов, в гидрометаллургии для извлечения и концентрирования ионов редких и благородных металлов, в процессах ионного обмена в почвах, для очистки сточных вод от тяжелых металлов и т. п. В настоящее время ММК ионов микроэлементов (например, Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II)) с водорастворимыми карбоксилатсодержащими полимерами используются в качестве высокоэффективных микроудобрений, предназначенных не только для устранения дефицита питания у растений, но и для закрепления и равномерного распределения подкормочных составов на листовой поверхности, пролонгированного высвобождения ионов микроэлементов из полимерной матрицы.

Наиболее часто в РБ в качестве высокомолекулярного комплексона для микроэлементов используется сополимер (СП) акриламида (АА) с акрилатом натрия (АNa) (СП АА с АNa). Наличие двух видов функциональных групп (амидных и карбоксилатных) обуславливает многовариантность возможного состава комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с СП АА и АNa. С практической точки зрения выяснение природы функциональной группы, принимающей участие в образовании комплексов, а также их дентатности важно, поскольку состав ММК влияет на их растворимость. Для использования в растениеводстве необходимо сохранить водорастворимость микроудобрений на основе ионов микроэлементов и СП АА с АNa, так как они наносятся на вегетирующие растения через форсунки специальных машин.

Нами обнаружено, что некоторые традиционно применяемые методы для определения состава низкомолекулярных комплексов, например, потенциометрического титрования, непригодны для ММК ионов микроэлементов с СП АА с АNa, поскольку при изменении рН значительно меняется конформация макромолекул полиэлектролита, что приводит к изменению вязкости и выпадению осадка.

Для установления состава ММК ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с СП АА и АNa использованы различные спектроскопические методы анализа. Весьма информативным оказался метод Фурье-ИК спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), поскольку он позволяет получать спектры образцов как растворимых, так и нерастворимых ММК.

Показано, что предложенные ранее для белковых молекул методики [2] оценки разницы между значениями волновых чисел валентных асимметричных (ν_a) и симметричных (ν_s) колебаний связи C=O в карбоксилатной группе ($\Delta\nu_{a-s}$), позволяющие установить тип образующейся связи между ионами металлов и карбоксилатными группами (ионные, мостиковые, псевдомостиковые связи, моно- или бидентатные комплексы), применимы и для ММК ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с СП АА и АNa. Обнаружено, что использование специальных способов обработки данных Фурье-ИК спектров (нахождение реперных полос и отнесение к ним спектров, проведение коррекции базовой линии, ATR-коррекции, определение вторых производных спектров, разделение сложных контуров спектров с перекрывающимися полосами на составляющие пики) позволяет установить точный состав ММК.

Методы абсорбционной спектрофотометрии и спектроскопии ЯМР ^{13}C пригодны только для изучения растворимых ММК. В частности, метод спектроскопии ЯМР ^{13}C позволил определить, какие именно функциональные группы СП АА и АNa (карбоксилатные или амидные) входят в состав ММК, которые формируются в водных растворах указанных СП и парамагнитных ионов микроэлементов Cu(II), Mn(II), Co(II). Установлена необходимость подбора отношений концентраций функциональных групп СП, участвующих в комплексообразовании, и ионов металлов с учетом величины парамагнитности иона микроэлемента для определения качественного состава ММК методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Выявлено, что высокая лабильность комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) не позволяет установить их количественный состав методом ЯМР ^{13}C , как это было сделано ранее для инертных (не лабильных) комплексов Cr(III) с СП АА с АNa [3].

Показано, что метод абсорбционной спектрофотометрии подходит для определения константы устойчивости ионов Cu(II) и СП с применением уравнения Бенеша–Гильдебранда, как и для низкомолекулярных комплексов. Для смещения равновесия в сторону образования комплекса определение константы проводилось при избытке лиганда и низкой концентрации ионов Cu(II) (от 0,574 до 1,34 ммоль/л). В электронных спектрах поглощения ММК ионов Cu(II) с сополимером, содержащим большое количество звеньев АNa (78 мол. %), наблюдалось появление полосы поглощения в области ≈ 380 нм, что свидетельствует об образовании двуядерных комплексов (требуется дополнительное подтверждение методом ЭПР спектроскопии).

1. D. Wöhrle, A. D. Pomogailo. // Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties. – Weinheim, 2003. – 685 p.
2. M. Nara, H. Morii, M. Tanokura // Biochim. Biophys. Acta. 2013. V. 1828. P. 2319–2327.
3. О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 3. С. 63–69.

Изучение влияния гистидин- и цистеинсодержащих дипептидов на свободнорадикальную деструкцию фосфолипидов в модельных мембранах методом ВЭТСХ

Юркова И.Л.^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, Минск

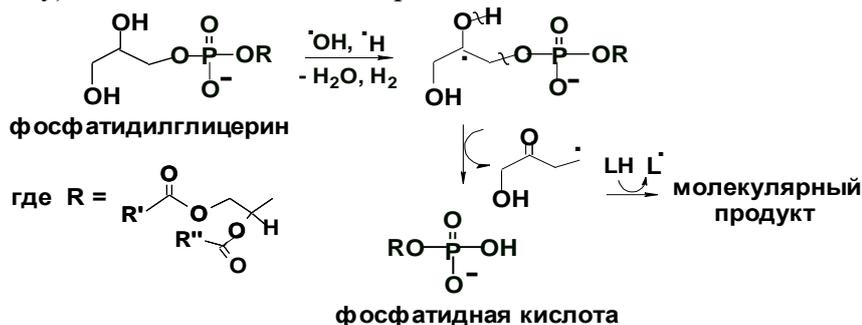
²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск
yurkovail@tut.by

Глицеро- и сфинголипиды – важнейшие биоэффекторы и структурные компоненты биомембран. Повреждение химической структуры липидов, опосредованное активными формами кислорода (АФК) ($O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , $HOCl$, HO^{\cdot}), будет приводить к нарушению их свойств и функций и, следовательно, жизнедеятельности клетки.

При определении вклада липидов в механизмы свободнорадикального повреждения биомембран нужно учитывать, что такие процессы могут развиваться как в ее гидрофобном (пероксидное окисление), так и гидрофильном (свободнорадикальная фрагментация, СРФ) слое [1, 2]. Процесс СРФ приводит не только к деструкции глицеро- и сфинголипидов с разрывом эфирных, *O*-гликозидных и амидных связей в их молекулах, но и образованию глицеридов, глицерофосфатидов, церамидов и амидов жирных кислот, обладающих функциями вторичных мессенджеров в биосистемах [2].

В последние десятилетия огромное внимание уделяют изучению биологической активности пептидов, выделенных из натуральных продуктов или полученных путем ферментативного гидролиза пищевых белков [3]. Биоактивные пептиды рассматривают как потенциальные компоненты для разработки эффективных фармацевтических и диагностических препаратов, нутрицевтиков. Тестирование антиоксидантных свойств пептидов проводится *in vitro* или *in vivo* только с учетом возможности образования пероксильных радикалов липидов в гидрофобной части биомембраны. Влияние пептидов на развитие свободнорадикальной фрагментации липидов в полярной части бислоистой мембраны не исследовано.

Целью данной работы явилось изучение влияния гистидин- и цистеинсодержащих дипептидов на протекание свободнорадикальной фрагментации димиристоилфосфатидилглицерина (ДМФГ) в модельных мембранах, индуцированной γ -излучением или Fe^{2+} (Cu^{2+})-содержащими редокс-системами. Свободнорадикальную фрагментацию ДМФГ оценивали по образованию ДМФК (см. схему) в липосомальных мембранах методом ВЭТСХ.



Анализ продуктов свободнорадикальной деструкции фосфолипидов (ФЛ) биомембран сопряжен с определенными сложностями. С одной стороны, ФЛ не растворяются в воде, очень плохо переводятся в газовую фазу и не имеют

характерных хромофорных групп. С другой стороны, продукты деструкции ФЛ образуются в очень низких количествах на фоне высоких концентраций исходных субстратов. Это требует особых подходов при их разделении и анализе. Экстракция ФЛ из водных дисперсий с помощью хлороформно-метальной смеси (2:1, v/v) и метод ВЭТСХ позволяет достаточно успешно решать такие задачи. По сравнению с классической ТСХ (диаметр частиц силикагеля $d = 10-12$ мкм, толщина слоя 200-250 мкм) ВЭТСХ (5-6 мкм, 100-150 мкм) обеспечивает намного более высокую эффективность, разрешение, чувствительность (в 5-10 раз), воспроизводимость, а также гораздо меньшее время анализа и снижение объема анализируемой пробы (0.1 – 0.5 мкл).

Установлено, что исследованные дипептиды (β -аланил-L-гистидин, γ -L-глутамил-L-цистеин, цистеинил-глицин) обладают мембранозащитным действием *in vitro*, снижая степень свободнорадикальной деструкции фосфатидилглицерина в полярной части мембраны. Гистидин-содержащий дипептид, карнозин, проявляет протекторные свойства, независимо от вида индуктора в дозо-зависимой манере. Карнозин эффективнее ингибирует Cu^{2+} -индуцированную фрагментацию (в 2 раза), чем Fe^{2+} -опосредованный процесс (в 1.4 раза). Глутамил-цистеин и цистеинил-глицин оказывают на процесс фрагментации больший радиопротекторный эффект, чем карнозин. В присутствии цистеин-содержащих дипептидов и карнозина радиационно-химический выход ДМФК, молекулярного продукта фрагментации, снижается в 1.7-1.9 и 1.45 раза, соответственно.

Полученные результаты имеют значение для установления путей регулирования свободнорадикальной деструкции фосфолипидов в гидрофильной части биомембран и молекулярных механизмов антиоксидантного действия дипептидов.

1. В. Halliwell, J.M.C. Gutteridge. Free radicals in biology and medicine, fourth edition / Oxford : University press, 2012. 851 p.
2. И.Л. Юркова // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 2. С. 175-190.
3. В. Hernández-Ledesma, C.-C. Hsieh. Bioactive food peptides in health and disease / Croatia : In Tech, 2013. 276 p.

Изучение антирадикальной активности соединений в условиях Fe²⁺-опосредованного генерирования радикалов методом флуоресцентных зондов

Юркова И.Л., Веренич А.
Белорусский государственный университет, Минск
yurkovail@tut.by

В организме в результате биохимических процессов или при действии внешних физико-химических факторов образуются активные формы кислорода (АФК) ($O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , $HOCl$, HO^{\cdot}). Среди АФК гидроксильный радикал (HO^{\cdot}) является самой реакционноспособной и токсичной частицей, известной в настоящее время. Радикалы HO^{\cdot} инициируют процессы деструкции важнейших биомолекул и играют решающую роль в развитии патологических процессов в биосистемах [1]. Один из путей образования радикалов HO^{\cdot} в организме – это разложение H_2O_2 , катализируемое ионами переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^+).

Образование АФК в биосистемах контролируется различными эндо- и экзогенными соединениями, антиоксидантами (АО). Антиоксидантные свойства соединений могут быть обусловлены как их способностью акцептировать АФК, так и связывать ионы $Fe^{2+}(Cu^{2+})$ в неактивный комплекс. Роль АО не всегда однозначна, при определенных условиях они могут оказывать прооксидантное действие. Для выбора подходящих веществ в качестве АО и понимания механизма их действия необходимы различные методы оценки антирадикальной и антиоксидантной активности соединений.

Метод флуоресцентных зондов позволяет детектировать короткоживущие активные частицы. Он базируется на том, что взаимодействие АФК с определенными органическими веществами приводит либо к снижению их собственной флуоресценции, либо к образованию флуоресцирующих продуктов [2]. Данный метод обладает высокой чувствительностью и прост в исполнении, что дает возможность проводить экспресс-оценку уровня АФК в системах и антирадикальной активности (АРА) различных веществ.

Целью данной работы было определение антирадикальной активности различных соединений с помощью флуоресцентного зонда, терефталевой кислоты, в условиях Fe^{2+} -опосредованного генерирования радикалов HO^{\cdot} . АРА оценивали по величине константы скорости реакции соединения с частицами HO^{\cdot} ($k_{vHO^{\cdot}}$) и индексу IC_{50} (концентрация полумаксимального ингибирования). Радикалы HO^{\cdot} генерировали с помощью $Fe^{2+}(Cu^+)$ -содержащих редокс-систем. В качестве объектов исследования выбраны азид натрия, маннит, а также серосодержащие аминокислоты – цистеин (Цис) и таурин (Тау). Серосодержащие соединения могут влиять на потенциал $Fe^{2+}(Cu^{2+})$ -содержащих редокс-систем продуцировать АФК, хелатируя ионы $Fe^{2+}(Cu^{2+})$ и/или изменяя соотношение $Fe^{2+}(Cu^{2+})/Fe^{3+}(Cu^+)$.

Терефталевая кислота (ТФ) является специфичным и высокочувствительным детектором радикалов HO^{\cdot} ($< 0,5$ пикоМ), она не реагирует с другими АФК ($O_2^{\cdot-}$, 1O_2 , H_2O_2). ТФ взаимодействует с HO^{\cdot} ($k_v = 4,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) с образованием только одного моно-гидроксилированного изомера, 2-гидрокси-терефталата (2-ГТФ). Данный продукт является стабильным и в отличие от ТФ обладает флуоресценцией ($\lambda_{\text{воз}} = 315 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{эм}} = 427 \text{ нм}$). В соответствии со стехиометрией реакции концентрация радикалов HO^{\cdot} прямо пропорциональна интенсивности флуоресценции 2-ГТФ. Тестируемые вещества могут конкурировать с ТФ (0.05 мМ) за взаимодействие с HO^{\cdot} , что приведет к

снижению концентрации 2-ГТФ и, следовательно, уменьшению интенсивности флуоресцентного сигнала.

При исследовании образования радикалов $\text{HO}\cdot$ в $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^+)$ -содержащих редокс-системах (рН 7.4) установлено, что введение EDTA, эффективного хелатора ионов железа и меди, значительно повышает способность системы $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ генерировать $\text{HO}\cdot$ в сравнении с $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Добавление аскорбата к $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ выражается в повышении уровня $\text{HO}\cdot$ в системе. Полученные результаты согласуются с литературными ЭПР-данными [3]. В целом, это указывает на то, что метод, базирующийся на применении ТФ, является надежным для детектирования радикалов $\text{HO}\cdot$. Кроме того, в отличие от ЭПР данный метод не требует дорогой аппаратуры и сложной подготовки проб.

При тестировании соединений в системе ТФ- Fe^{2+} -EDTA- H_2O_2 установлено, что АРА снижается в ряду азид натрия, маннит, Тау в соответствии с их величинами индекса IC_{50} 0.04, 0.13, 22.4 мМ. Значения констант скорости $k_{\text{vHO}\cdot}$ для NaN_3 , маннита и Тау составили соответственно 4.55×10^9 , 1.2×10^9 и $1.05 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными (1.1×10^{10} , 1.7×10^9 и $2.42 \times 10^6 - 1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [1]).

Исследование АРА цистеина (RSH), содержащего активную SH-группу, показало, что его эффект значительно отличается от такового, полученного для сульфокислоты Тау. Установлено, что при добавлении Цис в систему ТФ- Fe^{2+} -EDTA- H_2O_2 флуоресцентный сигнал в сравнении с контролем изменяется неоднозначным образом. А именно, в диапазоне концентраций Цис 0.005-0.5 мМ повышается, а в области 1-10 мМ – снижается. Для Цис получена достаточно высокая величина индекса IC_{50} 1.4 мМ. Согласно данным импульсного радиолиза Цис реагирует с радикалами $\text{HO}\cdot$ с высокой константой скорости $3.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и является хорошим акцептором данных частиц [1]. В целом, полученные результаты указывают на то, что в условиях Fe^{2+} -опосредованного генерирования радикалов $\text{HO}\cdot$ роль Цис в регулировании уровня $\text{HO}\cdot$ более сложная, чем просто акцептирование этих частиц. Данные этой работы согласуются с нашими ранее полученными результатами о действии серосодержащих соединений на свободнорадикальное дефосфорилирование глицерофосфата, индуцированное системой Fe^{2+} -EDTA- H_2O_2 , для Цис оно было прооксидантным, а Тау – нейтральным.

Так, флуоресцентный зонд, терефталевая кислота, позволяет не только оценить антирадикальную активность различных веществ, но и получить информацию о их возможном прооксидантном действии в присутствии ионов Fe^{2+} .

1. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge. Free radicals in biology and medicine, fourth edition / Oxford : University press, 2012. 851 p.
2. A. Gomes, E. Fernandes, J. L.F.C. Lima // J. Biochem. Biophys. Methods. 2005. V. 65. P. 45–80.
3. E.H. Fowles, B.C. Gilbert, M.R. Giles, A.C. Whitwood // Free Radic. Res. 2007. V. 41. P. 515–522.

Определение ускорителей вулканизации при санитарно-химических исследованиях изделий медицинского назначения

*Юхник А.В., Лещёв С.М.
Белорусский государственный университет,
Минск, Республика Беларусь
anett89@list.ru, les_1@tut.by*

Ускорители вулканизации - соединения, вводимые в резиновую смесь для ускорения процесса вулканизации и повышения физико-механических свойств резин. Наиболее распространенными органическими ускорителями вулканизации являются альтакс (2,2-дитио-бис-бензтиазол), каптакс (2-меркаптобензтиазол), тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид), тиурам Е (тетраэтилтиурамдисульфид), цимат (диметилдитиокарбамат цинка), этилцимат (диэтилдитиокарбамат цинка).

Согласно требованиям гигиенической безопасности, изложенным в Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к товарам медицинского назначения, максимально допустимые количества миграции в водную среду альтакса и каптакса составляют 0,15 мг/л, тиурама Д, тиурама Е - 0,5 мг/л, цимата – 0,03 мг/л, этилцимата – 0,01 мг/л [1].

Разработка и внедрение высокочувствительной и селективной методики одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата в лабораторную практику позволит с высокой степенью достоверности контролировать изделия медицинского назначения по показателю безопасности применения.

Целью исследования было разработать методику определения содержания альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата при совместном присутствии в водных вытяжках, полученных при санитарно-химическом анализе изделий медицинского назначения, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Приготовление водных вытяжек для определения ускорителей вулканизации проводили согласно Инструкции 1.1.10-12-41-2006 [2].

Разработанная методика основана на градиентном разделении альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата, извлеченных водой из объектов исследования, на колонке Waters XTerra MS C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, зернением фазы 5 мкм при рабочих длинах волн детектора 265 нм и 320 нм. Времена удерживания составили для альтакса 10,3±0,2 минуты, каптакса 3,6±0,2 минуты, тиурама Д 9,0±0,2 минуты, тиурама Е 12,3±0,2 минуты, цимата 11,0±0,2 минуты, этилцимата 15,5±0,2 минуты.

Показано, что методика линейна в диапазоне 0,05 – 0,60 мкг/мл для альтакса, 0,005 – 0,60 мкг/мл для каптакса, 0,005 – 0,75 мкг/мл для тиурама Д и тиурама Е, 0,01 – 0,90 мкг/мл для цимата и этилцимата. С использованием калибровочной прямой и стандартного отклонения аналитического сигнала рассчитан предел определения, который составил 0,01 мкг/мл для альтакса, 0,002 мкг/мл для каптакса, 0,003 мкг/мл для тиурама Д, 0,005 мкг/мл для тиурама Е, 0,01 мкг/мл для цимата и этилцимата.

Методика апробирована при исследованиях хирургических, ортопедических и смотровых латексных перчаток, производства УП «Униксфарм», Беларусь и «Laboratoires Euromedis», Франция. Проанализированные образцы перчаток не соответствовали Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к изделиям медицинского назначения по показателю допустимые количества миграции в водную среду этилцимата.

1. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II, Раздел 18: утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299

2. Инструкция 1.1.10-12-41-2006. Гигиеническая оценка изделий медицинского назначения, медицинской техники и материалов, применяемых для их изготовления

Масс-спектрометрическая визуализация для исследования конструкционных материалов

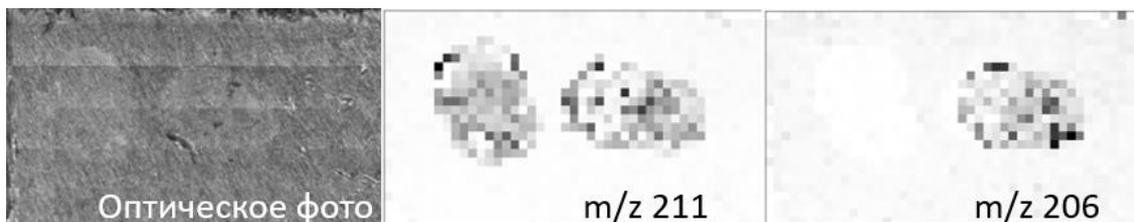
Ярцев С.Д., Матюшин Д.Д., Пыцкий И.С., Буряк А.К.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская федерация.
HPLC-MS@yandex.ru

Материалы, применяемые для изготовления конструкций в ракетной технике – важный объект исследования современной аналитической химии. Вследствие контакта с компонентами ракетного топлива и веществами, используемыми при производстве материалов (ингибиторами коррозии, соединениями, препятствующими солеотложению и др.), химия и морфология поверхности конструкционных материалов претерпевают изменения. Это явление требует изучения и масс-спектрометрия – незаменимый метод в исследованиях такого рода.

Масс-спектрометрическая визуализация (*imaging mass spectrometry*) – метод, позволяющий получить картину распределения веществ на поверхностях реальных объектов. Сочетание возможности определения молекулярного состава с локальным анализом позволяет создать «химический микроскоп» для исследования химии поверхности любых объектов.

С использованием разработанной авторами технологии, включающей способ крепления образцов, программное обеспечение для автоматизированного сбора данных и их обработки, исследованы фрагменты топливных баков ракет-носителей. Слева – оптическая фотография образца, на которой можно различить два «пятна». По центру – диаграмма распределения иона с m/z 211 (соответствует динитробензойной кислоте), справа – иона с m/z 206 (соответствует оксиэтилидендифосфоновой кислоте). Шаг масс-спектрометрической визуализации – 200 мкм.



Из полученных изображений можно заключить, что левое «пятно» содержит только динитробензойную кислоту, а правое «пятно», помимо нее, содержит оксиэтилидендифосфоновую кислоту. Предложенный подход может быть применен не только для определения веществ на поверхности, но и для исследования самой поверхности: по неоднородности распределения веществ можно судить о нарушении ее морфологии, развитии коррозионного поражения.

Сорбционное концентрирование фенобарбитала из биологического материала на активированных углях

Лишай А.В.^{1,2}, Вергун О.М.², Боровикова Л.Н.³, Гриншпан Д.Д.⁴

¹УО «Белорусский государственный университет», Минск, Республика Беларусь

*²УО «Белорусский государственный медицинский университет»,
Минск, Республика Беларусь*

*³УЗ «Городская клиническая больница скорой медицинской помощи»,
Минск, Республика Беларусь*

*⁴Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
Минск, Республика Беларусь*

Лекарственные вещества, относящиеся к классу синтетических токсинов, требуют особого внимания вследствие широкого применения и высокой биологической активности. По данным токсикологического отделения УЗ «Городская клиническая больница скорой медицинской помощи» среди отравлений психотропными препаратами лидирующую позицию уже многие годы занимают отравления фенобарбиталом и средствами его содержащими, такими как корвалол, валокордин и др., которые в 2016 году составили 23,3% от общего числа лекарственных отравлений.

Создание эффективной, экспрессной и экономичной схемы исследования биологического материала на наличие производных барбитуровой кислоты является актуальной задачей химико-токсикологических исследований. При этом наиболее трудоемкую и сложную стадию анализа биообъектов представляет процесс пробоподготовки. Основным методом выделения, очистки и концентрирования определяемых веществ является жидкость-жидкостная экстракция, при которой анализируемый компонент переходит из одной жидкой фазы в другую. В то же время применение на стадии пробоподготовки метода сорбционного концентрирования и, в частности, его разновидности - твердофазной экстракции, позволяет сократить количество используемых органических растворителей, которые нужны в данном случае только на стадии десорбции. Кроме того, по данным [1,2] при использовании твердофазной экстракции возрастает воспроизводимость результатов определения.

Цель исследования: сравнение сорбции и десорбции фенобарбитала на древесном активированном угле марки ОУ-А до и после его модификации водорастворимым сульфатом ацетатом целлюлозы в форме натриевой соли. В качестве объекта исследования в работе использовался биологический материал (моча 12 пациентов с отравлением фенобарбиталом).

Статистическую обработку результатов исследования проводили на IBM PC по стандартным программам. Вычисляли среднее значение показателя с доверительным интервалом $x \pm \Delta x$. Для оценки достоверности использовали критерий Стьюдента при $P=0,95$.

Для подготовки анализов к последующему газохроматографическому анализу с масс-селективным детектированием (ГХ/МС) через хроматографические колонки, представляющие собой стеклянную трубку диаметром 2 см и длиной 20 см, заполненные на 1/4 активированным углем, пропускали биологический материал в объеме 2 мл. Количество сорбированного вещества определяли по разности концентраций в исходном и равновесном растворах. В результате адсорбции наблюдалось значительное снижение

содержания фенобарбитала в испытуемых образцах, как для исходного (на 80 %), так и модифицированного (на 93 %) угля марки ОУ-А.

Десорбцию фенобарбитала проводили в динамических условиях. В качестве органической фазы при элюировании использовали изопропанол (ч.д.а) в количестве 5 см³. Через 15, 30 и 45 минут отбирали фракции выделившегося из колонки элюента, которые анализировали ГХ/МС методом. Оказалось, что для исходного угля десорбция протекает на 10%, а для модифицированного - на 23%.

Полученные данные позволяют заключить, что как исходный, так и модифицированный древесный активированный уголь марки ОУ-А можно эффективно применять для твердофазной экстракции фенобарбитала из биоматериала (мочи). При этом, однако, необходимо осуществить подбор эффективного элюента для более полной десорбции.

1. P.D. McDonald, E.S.P Bouvier Solid Phase Extraction Applications guide and Bibliography. A Resource for Sample Preparation Methods Development / Waters, Milford, MA. - 1995. – 324 p.
2. Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф. Сорбционное концентрирование фенобарбитала на полимерах различного типа // Известия вузов. Серия “Химия и химическая технология”. – 2009. – Т.52, вып.7. – С. 29- 32.

Определение степени кристалличности плёнок поливинилового спирта, модифицированных K_2HPO_4 , с использованием ИК-спектроскопии

Будевич В.А.^{1,3}, Гриншпан Д.Д.², Кузменков Д.Е.³

¹ Белорусский государственный университет, г. Минск

² Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск

³ Государственное учреждение «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь», г. Минск
vl.budevich@gmail.com

Степень кристалличности можно отнести к наиболее важным параметрам полимерных материалов, поскольку она определяет прочность, удлинение, хрупкость и другие свойства.

Одним из физических методов, используемых для определения степени кристалличности полимеров, наряду с рентгенографией и ЯМР является инфракрасная спектроскопия. Последний метод имеет определенные преимущества вследствие как более низкой стоимости оборудования, так и менее сложной процедуры записи спектров. Так в случае поливинилового спирта (ПВС) было установлено [1], что в ИК-спектре по интенсивности пика 1144 см^{-1} , соответствующего валентному колебанию группы атомов C–O, в которой кислород участвует в образовании двух водородных связей с OH-группами, возможно проведение оценки степени кристалличности полимера.

В настоящее время имеется ряд работ, в которых проводилась оценка степени кристалличности ПВС, который был модифицирован различными солями, такими как NaCl, KCl, CsCl, CaCl₂, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NH₄Cl, NaNO₃ и др. [2, 3]. Однако исследования влияния соли K_2HPO_4 на степень кристалличности ПВС с использованием ИК-спектроскопии не проводились.

Образцы пленок ПВС получали методом полива 10 % водных растворов полимера, без и содержащих 0,06–0,20 моль/л K_2HPO_4 , на подложку из нержавеющей стали с последующей сушкой при 90°C с использованием установки MSK-AFA-L800-H Automatic Thick Film Coater (MTI Corporation). Далее образцы выдерживали при температуре окружающей среды и постоянной влажности в течение 2 недель. После этого запись ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet iS 10 FT-IR разрешением 4 см^{-1} путем усреднения 64 снимков в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Степень кристалличности определяли как отношение интенсивностей пиков 1144 см^{-1} и 1095 см^{-1} .

По предложенной методике была проведена оценка влияния количества K_2HPO_4 в пленке ПВС на степень кристалличности. Установлено, что добавление соли приводит к увеличению степени кристалличности пленок ПВС в сравнении с образцом без соли. При этом для образцов с K_2HPO_4 при увеличении концентрации соли наблюдается постепенное снижение степени кристалличности.

1. H. Todokoro, S. Seki, T. Nitta // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1955. V. 28. No. 4. P. 559.

2. O.N. Tretinnikov, S.A. Zagorskaya // J. Appl. Spec. 2012. V. 78. No. 6. P. 904–908.

3. S. Patachia, C. Florea, Chr. Friedrich, Y. Thomann // eXPRESS Polym. Lett. 2009. V. 3. No. 5. P. 320–331.

Новая экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта(II) в роданидных средах

Качанович И.В.¹, Егоров В.В.², Рахманько Е.М.³

¹ Государственная лаборатория пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ»

² Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

³ Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Актуальность разработки простых, экспрессных и чувствительных методик определения кобальта обусловлена широким использованием этого металла в промышленности – с одной стороны, и его высокой токсичностью – с другой [1]. Несмотря на развитие атомно-спектральных методов определения кобальта, не утратил своего значения экстракционно-фотометрический метод, который не требует дорогостоящего оборудования, прост в исполнении и доступен для небольших производственных и агрохимических лабораторий.

В этом плане весьма привлекательной является экстракция кобальта в виде роданидных комплексов, которые имеют характерный спектр поглощения и хорошо извлекаются из водной фазы различными экстрагентами. Хотя роданидный метод определения кобальта известен более ста лет и находит настолько широкое практическое применение, что даже выделяется как самостоятельное направление в аналитической химии кобальта [2], возможности метода постоянно расширяются за счет использования новых экстрагентов.

Нами предложена простая, высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта, которая базируется на количественной экстракции кобальта(II) из 0,1 М фонового раствора роданида аммония раствором роданида N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония и измерении оптической плотности экстракта при 630 или 325 нм. В случае необходимости возможно 100-кратное предварительное концентрирование кобальта. Диапазон определяемых концентраций кобальта составляет 0,1 – 4,0 ppm (без концентрирования) и 1,0 – 40,0 ppb (с предварительным концентрированием). Ошибка определения не превышает 3 % относительных без концентрирования, 12 % относительных с концентрированием. Результаты анализа сплавов на железной основе марки Н2918 приведены в таблице (n = 5, P = 0,95), $\lambda = 630$ нм.

Содержание кобальта, %	
по паспорту	найдено
24,2	24,35 ± 0,15
20,2	19,96 ± 0,18
14,4	14,51 ± 0,22

Определению кобальта не мешают 1000-кратные количества никеля, кадмия, марганца(II), свинца(II), хрома(III), железа(II), а также магния, кальция, бария, калия, натрия, лития.

1. 1. В.Ю. Коган, Н.Е. Петухова Под ред. Измерова Н.Ф. Кобальт. Программа ООН по окружающей среде. М.: Центр международных проектов ГКНТ. 1986.

2. И.В. Пятницкий Аналитическая химия элементов. Кобальт. М.: Наука. 1965. 260 с.

Закономерности анионообменной экстракции комплексных соединений платины (IV) и палладия (II) солями высших четвертичных аммониевых оснований из галогенидных сред

Якименко Т.М., Якименко О.В.
Белорусский государственный университет, г.Минск
Yakimenko_TM@mail.ru

Изучены условия образования и устойчивость в растворах галогенидных комплексов платины (IV) и палладия (II). Установлено, что бромидные комплексы платины (IV) более устойчивы по сравнению с хлоридными; роданидные комплексы при определенных условиях образуются количественно и относительно устойчивы в течение промежутка времени, зависящего от исходной концентрации роданид-ионов; иодидные комплексы неустойчивы вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов. Устойчивость галогенидных комплексов палладия (II) к протеканию процессов гидролиза увеличивается в ряду: хлоридные < бромидные < иодидные. Устойчивость роданидного комплекса палладия (II) максимальна в нейтральной среде: в щелочных и сильноокислых средах комплекс разрушается.

Изучена анионообменная экстракция галогенидных комплексов платины (IV) и палладия (II) состава $[PtHal_6]^{2-}$ и $[PdHal_{4-n}]^{2-n}$ солями высших четвертичных аммониевых оснований (преимущественно солями тринилоктадециламмония (ТНОДА)). Органическая фаза представляла собой растворы ТНОДАAn (где An = Cl⁻, Br⁻, SCN⁻) в толуоле либо в других растворителях и их смесях, водная фаза – растворы H₂[PtHal₆] и H₂[PdHal₄] на фоне соответствующих галогеноводородных кислот.

Методами изолярических серий, сдвига равновесия, насыщения, а также ионометрически установлено, что платина (IV) из галогенидных сред экстрагируется четвертичными аммониевыми солями в виде анионного двухзарядного комплекса состава $[PtHal_6]^{2-}$, палладий (II) – в виде анионного однозарядного комплекса состава $[PdHal_3]^-$. Описан механизм экстракции и определены условные константы обмена.

Установлено, что экстрагируемость галогенидных комплексов платины (IV) и палладия (II) увеличивается в ряду: хлоридные < бромидные < роданидные, что объясняется ростом размера экстрагируемого комплекса.

Значения логарифмов условных констант обмена галогенидных комплексов платины (IV) и палладия (II) солями тринилоктадециламмония в толуоле

Ион А	Условия		$\lg \tilde{K}_{nCl}^A$
	$C_{ТНОДАn}$, моль/л	C_{L^-} , моль/л	
$[PtCl_6]^{2-}$	$10^{-4} - 10^{-3}$	3.0	9.2 ± 0.2
$[PtBr_6]^{2-}$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-1} - 1.0$	11.6 ± 0.2
$[Pt(SCN)_6]^{2-}$	$10^{-4} - 10^{-3}$	1.0	14.1 ± 0.2
$PdCl_3^-$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 1.0$	3.6 ± 0.2
$PdBr_3^-$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 1.0$	7.2 ± 0.2
$Pd(SCN)_3^-$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$	9.3 ± 0.2

Разработка диагностических наборов реагентов для определения компонентов остаточного азота в биологических жидкостях

Якименко Т.М., Снигирева Н.М., Тарибо А.М., Федорова А.Т.,
Обметко А.А., Якименко О.В.

Белорусский государственный университет, г.Минск,
Научно-технический производственный кооператив «Анализ Х», г.Минск
Yakimenko_TM@mail.ru

На кафедре аналитической химии БГУ и в НТПК «Анализ Х» на протяжении многих лет проводится совместная научно-исследовательская работа по разработке новых и усовершенствованию уже имеющихся методик определения различных биохимических показателей в клинико-диагностических лабораториях медицинских учреждений. Одним из направлений этой работы стала разработка диагностических наборов для определения компонентов остаточного азота в биологических жидкостях.

Под остаточным азотом понимают небелковый азот, который определяется в надосадочной жидкости, получаемой после осаждения белков сыворотки (плазмы) крови. В остаточноазотную фракцию входит азот мочевины (46-60%), азот аминокислот (до 25%), азот креатинина и креатина (5-7%), азот мочевой кислоты (4%) и других небелковых азотсодержащих продуктов. Актуальность определения данных веществ обусловлена тем, что увеличение содержания остаточного азота в крови возникает при состояниях, связанных с усилением процессов распада белка: злокачественных заболеваниях, инфекционных заболеваниях, сахарном диабете, циррозе печени, почечной недостаточности и других заболеваниях [1,2].

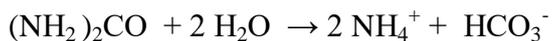
В современной клинической диагностике широкое распространение получили ферментативные методы анализа. В НТПК «Анализ Х» разработаны многие ферментативные реагенты, в том числе и наборы реагентов для определения мочевины и мочевой кислоты ферментативным методом.

Один разработанный метод определения мочевины основан на том, что фермент уреазы гидролизует мочевины с образованием аммиака и углекислого газа:



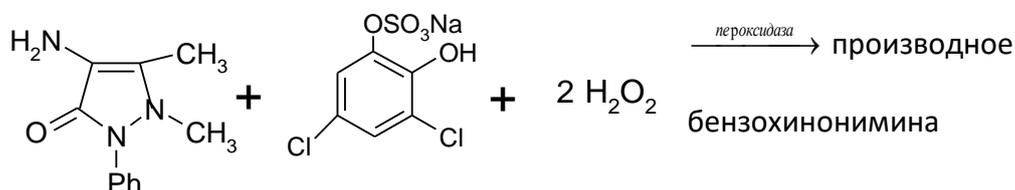
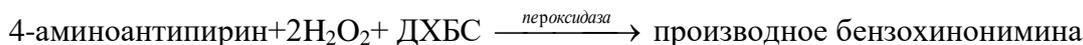
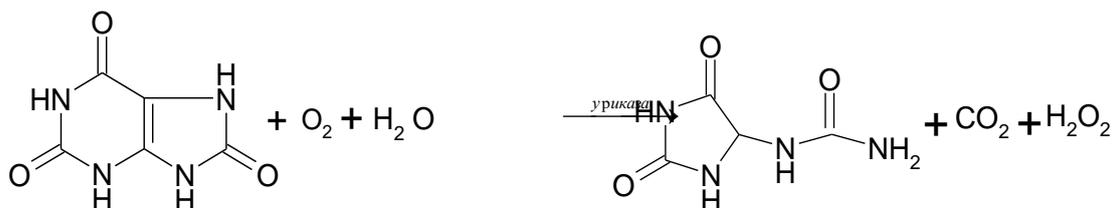
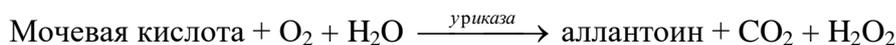
Выделившийся аммиак определяют фотометрическим методом при длине волны 590 нм в виде индофенола, образующегося в ходе модифицированной реакции с использованием тимола и щелочного гипохлорита.

Другой разработанный метод определения мочевины – кинетический, основан на протекании двух ферментативных реакций:



Скорость уменьшения концентрации кофермента НАДН (динатриевой соли никотинамидадениндинуклеотида восстановленного), который имеет максимум поглощения при длине волны 340 нм, пропорциональна концентрации мочевины и измеряется фотометрическим методом.

Метод определения мочевой кислоты основан на протекании следующих двух ферментативных реакций:



Мочевая кислота окисляется кислородом при каталитическом действии фермента уриказы с образованием перекиси водорода и аллантиина. Выделяющаяся перекись водорода в присутствии пероксидазы (из хрена) окисляет субстрат с образованием окрашенного продукта, содержание которого прямо пропорционально концентрации мочевой кислоты и определяется фотометрическим методом при длине волны 500-520 нм. Набор выпускается в виде жидких бирагентов.

Разработанная методика определения креатинина в биологических жидкостях основана на известной реакции образования окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса креатинина с солями пикриновой кислоты в щелочной среде, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации креатинина. Было изучено влияние различных факторов (концентраций реагентов, pH, скорости реакции, времени и температуры проведения реакции и др.) на характеристики аналитической системы. Установлено, что окрашенный комплекс креатинина с пикриновой кислотой максимально образуется при pH 12,4. Оптимальные результаты определения креатинина достигаются при концентрации пикриновой кислоты не менее 0,035 моль/дм³, концентрации гидроксида натрия не менее 0,32 моль/дм³ и соотношении пикриновой кислоты и гидроксида натрия в рабочем растворе 1:1. Установлено, что определение креатинина в биологических жидкостях можно проводить в кинетическом варианте метода без предварительной депротеинизации образцов по двухточечному измерению оптической плотности раствора в точно фиксированные моменты времени в пределах интервала времени, в течение которого скорость реакции строго пропорциональна концентрации креатинина. Длина волны 490 – 510 нм.

1. В.С. Камышников. Справочник по клинико-биохимической лабораторной диагностике: в 2т. Т.1. Мн.: Беларусь. 2000. 495с.

2. Методы клинических лабораторных исследований. Под ред. В.С. Камышникова. Мн.: Бел. наука. 2003. 775 с.

Атомно-абсорбционное определение свинца в почвах города Харькова и области (Украина)

*Юрченко О.И.¹, Мельник В. В.¹, Волков А. В.¹, Ковалев М. Д.¹, Бабашев А.Г.²,
Пуляев С.А.², Бочаров В.А.³, Корнус В.В.⁴, Жуковина Т.В.⁵, Савельев К.О.⁶*

¹*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

²*Харьковская медицинская академия последипломного образования*

³*ННЦ ХФТИ*

⁴*Валковская центральная районная больница*

⁵*Харьковский педагогический университет имени Г.С. Сковороды*

⁶*Харьковский ветеринарный госпиталь*

MelnikViktor@rambler.ru

Стремительное развитие промышленности вызвало существенные изменения химического состава разнообразных природных объектов. Среди веществ, которые подлежат постоянному контролю, свинец (Pb) является одним из приоритетных – согласно санитарно-гигиенической и экотоксикологической классификаций.

Вследствие поступления свинца в атмосферу вместе с выхлопными газами, он накапливается в почвах и растительном покрове вдоль автомобильных дорог. Распространение свинца зависит от направления ветра и общего характера движения транспорта на дорогах.

На сегодняшний день тщательно изучена токсичность свинца. Как известно, существует три класса опасности – эта градация химических элементов по их действию на почвы, растения и животных. Необходимо подчеркнуть, что свинец относится к первому классу опасных соединений.

В данной работе в результате экспериментальных исследований нами было отобрано и проанализировано 20 проб почв г. Харькова и области (Украина). Исследования содержания свинца в почвах проводили атомно-абсорбционным методом, который основан на использовании возможности свободных атомов исследуемых элементов, селективно поглощать резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 при длине волны $\lambda = 283.3$ нм.

Полученные результаты измерений сравнили с предельно допустимой концентрацией (ПДК) свинца в почве - 32 мг/кг. Установлено, что в 9 пробах содержание свинца значительно превышает ПДК (45% от общего количества проанализированных образцов) и достигает максимального значения - 160,80 мг/кг.

Следует также отметить, что концентрация свинца в почве зависит от рельефа местности, на которой находится автомагистраль. На возвышениях вдоль дорог концентрация свинца, как правило, больше, но со временем он смывается дождями и в низинах его концентрация возрастает.

Исследование качества куриного мяса г.Харькова (Украина) с целью определения возможности риска здоровью человека

*Северин Р.В.¹, Головкин Н.П.¹, Боровков С. Б.¹, Юрченко О.И.², Мельник В. В.²,
Боровкова А.С.³, Корнус И.В.³,*

Бабашев А.Г.⁴, Пуляев С.А.⁴, Бочаров В.А.⁵, Корнус В.В.⁶, Савельев К.О.⁷

¹Харьковская государственная зооветеринарная академия

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

³Малоданиловский лицей Дергачевского районного совета Харьковской области

⁴Харьковская медицинская академия последипломного образования

⁵ННЦ ХФТИ

⁶Валковская центральная районная больница

⁷Харьковский ветеринарный госпиталь

MelnikViktor@rambler.ru

Целью работы является исследование качества куриного мяса разных производителей Харьковской области (Украина) и определение возможного риска для здоровья.

Нами были поставлены следующие задачи:

- осуществить органолептическую оценку качества мяса;
- определить лабораторные показатели, которые характеризуют свежесть мяса;
- провести бактериологические исследования.

Контрольные закупки мяса проводили в разных торговых точках г. Харькова (торговые павильоны, специализированные магазины, супермаркет).

Экспериментальная часть работы была проведена на базе Харьковской государственной зооветеринарной академии: кафедра ветеринарно-санитарной экспертизы и судебной ветеринарной медицины (ас. Головкин Н.П.), лаборатория молекулярно-генетических методов исследований им. П.И. Вербицкого. Проведены исследования охлажденного мяса птицы (куриное филе). Пробы мяса составляли 400-500 г.

В целом показатели свежести мяса находятся в пределах нормативных показателей стандарта. Наиболее несвежей оказалась проба №1, которая имела неприятный запах та дряблую консистенцию.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наименьшее количество влаги содержалось в пробе №5 и №4, в то время как в пробах №1,2,3 этот показатель был в 2,5 раза больше, что свидетельствует об избыточном содержании влаги в этих пробах.

Установлено, что по данным бактериологического исследования во всех пробах установлен повышенный рост мезофильных аэробных и факультативно-аэробных микроорганизмов превышал норму, а в пробе №4 были определены бактерии группы кишечной палочки, что свидетельствует о неудовлетворительных условиях транспортировки или хранения мяса.

Следует отметить, что наиболее качественной можно считать пробу №5 (производитель «Наша Ряба»). Лишь в четвертой пробе была обнаружены бактерий группы кишечной палочки.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдрахманова Л.З., 53
Абзалова И.А., 44
Адамчик Д.А., 124
Акулич В.А., 147
Алексейкова А.И., 165
Алиева Н.В., 190
Алиновская В. А., 124, 181
Алифханова Л.М.к., 70
Алов Н.В., 122, 123
Аниканова Е.А., 73
Аракелян С.А., 54
Арипова М.Х., 129
Бабаханова З.А., 129
Бабашев А.Г., 212, 213
Бакуменко А.С., 63
Беляев С.А., 172
Беляцкий В. Н., 171
Болвако А.К., 93
Борис М.С., 183
Борисова И.А., 116
Боровикова Л.Н., 205
Боровков С. Б., 213
Боровкова А.С., 213
Бочаров В.А., 212, 213
Брусницын Д.В., 52, 53
Бруцкий Е.Ю., 131
Будевич В.А., 207
Будников Г.К., 43, 44, 47, 49, 51, 52, 53
Бузук А.Г., 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 120
Булойчик Ж.И., 133, 155, 163
Буряк А.К., 204
Бутовская Г.В., 196
Быковский Д.В., 117
Варламова Р.М., 45
Вергун О.М., 205
Веренич А., 200
Вилейшикова Н.П., 151
Винарский В.А., 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 120, 183
Вододохов В.Г., 172
Волков А. В., 212
Воробьева Е.В., 135
Воронова О.Б., 161, 179, 187
Гаевская Т.В., 61
Газизуллина Э.Р., 52
Галюк Е.Н., 137, 171
Ганеев А.А., 146
Гармай А.В., 138, 140, 142
Гедмина А.В., 43, 44, 51
Генарова Т.Н., 144
Головко Н.П., 213
Голуб Н. В., 124
Голуб Н.В., 181
Горбунов И.С., 146
Григорьева И.М., 115
Гриншпан Д.Д., 205, 207
Гринюк Е.В., 184, 196
Губаль А.Р., 146
Гулевич А.Л., 81, 82
Гулюта И.А., 172
Гурова А.А., 187
Гурова Н.А., 187
Гусейханова Ф. М., 174
Гущаева К.С., 187
Даминова Ш.Ш., 65, 110, 112
Дашевская Ю.В., 147, 163
Демина В.Д., 43
Дорменева Е.Е., 81
Дорощук Д.С., 180
Егоров В.В., 25, 27, 29, 31, 33, 55, 59, 60, 61, 63, 208
Жернакова З.М., 185
Жилко В.В., 63
Жуковина Т.В., 212
Зажогин А.П., 133, 147, 151, 155, 163
Заяц М.А., 87, 89, 150
Заяц М.Ф., 85, 87, 89, 150
Здрачек Е.А., 27, 29
Зинькова Т.Н., 82, 107
Зиятдинова Г.К., 47, 49
Зураев А.В., 115
Зыкова Е.Л., 19
Иванов А.В., 72
Иванов А.О., 153
Ивлиева И. Ю., 144
Ильина Е.Г., 158
Ильина М.А., 51
Исмаилова Ф. О., 176
Кадирова З.Ч., 65, 66, 110, 112, 114
Казак Т.А., 57
Камышников В.С., 192, 193
Качанович И.В., 208
Кашевский В.Н., 61
Кивачицкая М.М., 87, 150
Кислушко П.М., 150
Ковалев М. Д., 212
Коваленко Н.А., 93
Ковганко В.Н., 180

Ковганко Н.Н., 180
 Кожич Д.Т., 104
 Козлова-Козыревская А.Л., 91
 Колос Д.Д., 131
 Комяк А.И., 151
 Комяк Е.Н., 151
 Кононенко Е.И., 161
 Корбан А.Л., 125, 127
 Корзюк В.В., 133, 155
 Корнус И.В., 213
 Корнус В.В., 212, 213
 Коротецкий Б.А., 146
 Косолапова Н. И., 83
 Костерова Р. И., 124
 Котенёв А.С., 119
 Круль Л.П., 196
 Крюков Т. В., 194
 Кузменков Д.Е., 207
 Кулеш Е.С., 189
 Лабузова О.М., 158
 Лактюхин К.А., 76, 167, 168
 Лексина Ю.А., 51
 Лещев С.М., 79, 85, 89
 Лещёв С.М., 202
 Лин Д.Г., 135
 Лисицкая Р.П., 12
 Лишай А.В., 205
 Лобачев А.Л., 76, 167, 168
 Лобачева И.В., 76, 167, 168
 Логвинович А.С., 178
 Лозинская Е.Ф., 73
 Луганская О.В., 21, 169
 Лысенко М.С., 158
 Макаренко Т.В., 153
 Максумова А.М., 77
 Манчик Е.А., 120
 Марчук А.А., 70
 Маслова Г.Т., 133, 155
 Матвейчук Ю.В., 14, 17, 23, 35, 36, 41
 Матусевич В.А., 189
 Матюшин Д.Д., 204
 Махмудов Х.Э., 65, 66, 114
 Медянцева Э.П., 45, 52, 53
 Мезенцева О.Л., 157
 Мельник В. В., 212, 213
 Мирошниченко О. В., 83
 Михеев А.А., 147
 Михнюк О.Н., 79, 183
 Мокшина Н.Я., 9, 12, 116, 117, 118
 Моногарова О.В., 75, 160
 Мухаметшина А.Р., 52
 Неудачина Л. К., 182
 Неудачина Л.К., 39, 70
 Новаковский А.Д., 25, 27, 29, 31, 33, 55, 61
 Носкова Т.В., 158
 Обметко А.А., 210
 Окаев Е.Б., 17, 23, 35, 41, 55, 63
 Омельянчик Л.А., 169
 Осколок К.В., 75, 138, 140, 142, 160
 Остапенко М.С., 37, 102
 Откидач К.Н., 54
 Павлюковец С.А., 147
 Пальчук О.Н., 171
 Панкова М.Г., 119
 Панова Е. И., 79
 Папина Т.С., 158
 Пардаев О.Т., 110
 Патапович М.П., 147, 163
 Пахомова О.А., 117, 118
 Пестов А.В., 70
 Петрашкевич Н.В., 150
 Петрова Ю.С., 70
 Печёрских Е.Г., 185
 Плаксина И. Н., 83
 Плетнев И.В., 54
 Повар И.Г., 68
 Пузырев И. С., 182
 Пузырев И.С., 39
 Пуляев С.А., 212, 213
 Пырх О.В., 165
 Пыцкий И.С., 204
 Радьков Р.Н., 189
 Рассадина Д.С., 17
 Рахманько Е.М., 17, 23, 35, 36, 41, 55, 81, 82, 208
 Рахматов И.Х., 65
 Редькин Н.А., 76, 167, 168
 Ринейская О.Н., 137
 Рогачев А.А., 61
 Рузимова Ш.У., 129
 Рябчун Е.С., 179
 Савельев К.О., 212, 213
 Савицкий А.А., 61
 Садырбаева Т.Ж., 10
 Санкевич Н.А., 94, 96, 98, 100
 Свинцова Е.А., 39
 Свиридов Д.В., 178
 Свиридова Т.В., 178
 Северин Р.В., 213
 Семашко А.С., 41
 Семенов А.В., 55
 Сергей М.А., 133, 155
 Синяева Н.П., 169

- Скобин М. И., 194
Слепченко Г.Б., 37, 157
Слонская С.В., 104
Смирнова М.С., 63
Снигирева Н.М., 210
Сокол В.П., 171
Соломевич Е.О., 184
Сорока С.В., 150
Сорокина Н.М., 80
Спыну О.О., 68
Станишевский Д.В., 23
Стрельникова О.Ю., 9
Стрижевская А.А., 112
Сулейманова Н.А., 185
Суханкина Н.В., 91
Сытова С.Н., 125, 127
Сяхович В.Э., 172
Тараканов П.А., 54
Тарибо А.М., 210
Татаева С.Д., 77
Тихомирова Т.И., 80
Тищенко Е.А., 179
Ткачева О.А., 131
Требуховский А.Ю., 189
Тургунов Ш. Р., 129
Федорова А.Т., 210
Феофанова М. А., 194
Фомина Е.К., 196
Хаданович А. В., 105
Хайбуллина А.И., 45
Харитоновна Л.А., 12
Холмогорова А. С., 182
Холмогорова А.С., 39, 40
Хрипушин В.В., 116
Хужамбердиев М., 66, 114
Цыбикова С., 157
Цыбульская Л.В., 61
Цюпко Т.Г., 161, 179, 187
Чапленко А.А., 75, 160
Челнокова И.А., 43, 44, 51
Черепица С.В., 125, 127
Чернова Т.А., 144
Черныш М. Л., 182
Чубуков А.М., 192
Чувырова А.Е., 187
Шайдарова Л.Г., 43, 44, 51
Шаранов П.Ю., 122, 123
Шарипов Х.Т., 65, 66, 110, 112, 114
Шаталов Г.В., 117, 118
Шведене Н.В., 54
Шендюков В.С., 61
Шихрагимова Ш. М., 174, 176
Шульц Э.В., 75
Шупилова Е.П., 189
Юрениа А.В., 59, 60
Юркова И.Л., 198, 200
Юркштович Н. К., 124, 181
Юркштович Т. Л., 124
Юркштович Т.Л., 181
Юрченко О.И., 212, 213
Юрченко Р.А., 94, 95, 96, 97, 98, 99,
100, 101, 120
Юхник А.В., 202
Якименко О.В., 209, 210
Якименко Т.М., 209, 210
Ярцев С.Д., 204
-