

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА имени М.В. Ломоносова

УДК 543

№ госрегистрации 01201064162

Инв.№ 0365-1

УТВЕРЖДАЮ

Зам. декана по научной работе

\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов

«24» ноября 2010 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ  
ПО ГОСУДАРСТВЕННОМУ КОНТРАКТУ № 14.740.11.0365  
в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-  
педагогические кадры инновационной России» по теме «Разработка  
высококочувствительных методов определения содержания органических  
веществ в объектах окружающей среды, медицины и материаловедения»

(промежуточный, за этап № 1)

Наименование этапа: Разработка методов выделения и определения биологически  
активных, в том числе особо токсичных, веществ в объектах окружающей среды.

Создание новых приемов химического анализа пищевых продуктов, некоторых  
продуктов переработки нефти и полимерных пленок.

Руководитель темы

заведующий кафедрой аналитической химии

академик РАН

Ю.А.Золотов

Москва 2010

## Список

исполнителей по государственному контракту № 14.740.11.0365

в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические

кадры инновационной России»:

Руководитель темы, докт. хим. наук, академик РАН	Золотов Юрий Введение, Александрович, зав. заключение кафедрой
Исполнители:	Дмитриенко (разделы Станислава 1.1.1, 1.1.4, Григорьевна, проф. 2.2, 2.4)
	Моросанова Елена разделы Игоревна, проф. (1.1.1. и 2.2)
	Цизин Григорий (разделы Ильич, в.н.с. 1.1.6. и 2.7)
	Тихомирова (разделы Татьяна Ивановна, 1.1.6. и 2.7) с.н.с.
	Плетнев Игорь разделы Владимирович, (1.1.6. и 2.7) в.н.с.
	Ревельский Игорь (разделы Александрович, 1.1.8. и 2.9) в.н.с.
	Ревельский (разделы Александр 1.1.8. и 2.9) Игоревич, в.н.с.
	Карякин Аркадий (разделы Аркадьевич, проф. 1.1.2. и 2.4)
	Беклемишев (разделы Михаил 1.1.4. и 2.5) Константинович, в.н.с.
	Алов Николай (разделы Викторович, в.н.с. 1.1.4. и 2.5)
	Шпигун Олег (разделы Алексеевич, проф. 1.1.7. и 2.8)
	Иванов Александр (разделы Вадимович, доц. 1.1.2. и 2.3)
	Ананьева Ирина (разделы Алексеевна, с.н.с. 1.1.7. и 2.8)
	Пирогов Андрей (разделы Владимирович, 1.1.7. и 2.8) в.н.с.
	Смоленков (разделы Александр 1.1.7. и 2.8) Дмитриевич, в.н.с.
	Кудринская Вера (разделы Александровна, асп. 1.1.1, 2.2)
	Андреева Елена (разделы

	Юрьевна, асп.	1.1.1, 2.2)
	Матюшина Таисия Александровна, м.н.с.	разделы (1.1.1. и 2.2)
	Статкус Михаил Александрович, с.н.с.	(разделы 1.1.6. и 2.7)
	Кубышев Сергей Сергеевич, м.н.с.	(разделы 1.1.6. и 2.7)
	Джигайло Дмитрий Иванович, м.н.с.	разделы (1.1.6. и 2.7)
	Бурмыкин Дмитрий Александрович, асп.	(разделы 1.1.8. и 2.9)
	Апери Владимир Владимирович, н.с.	(разделы 1.1.1. и 2.2)
	Воронин Олег Геннадьевич, асп.	(разделы 1.1.2. и 2.4)
	Большаков Иван Александрович, асп.	(разделы 1.1.2. и 2.4)
	Борисова Анастасия Владимировна, асп.	(разделы 1.1.2. и 2.4)
	Яшина Евгения Ивановна, м.н.с.	(разделы 1.1.2. и 2.4)
	Волков Антон Иванович, асп.	(разделы 1.1.4. и 2.5)
	Родин Игорь Александрович, н.с.	(разделы 1.1.7. и 2.8)
	Ланская Светлана Юрьевна, асс.	(разделы 1.1.6. и 2.7)
	Яблоцкий Константин Витальевич, асп.	(разделы 1.1.7. и 2.8)
	Пашкова Елена Борисовна, асп.	(разделы 1.1.7. и 2.8)
	Прохорова Александра Федоровна, асп.	(разделы 1.1.7. и 2.8)
	Олейник Любовь Игоревна, м.н.с.	разделы (1.1.2. и 2.3)
	Сохраняева Александра Сергеевна, асп.	(разделы 1.1.6. и 2.7)
	Федюнина Наталья Николаевна, студ.	(разделы 1.1.6. и 2.7)
	Волков Павел Александрович, студ.	(разделы 1.1.2. и 2.3)
	Архипова Виктория Владиславовна, студ.	(разделы 1.1.2. и 2.3)

_____	Атнагулов Айдар	(разделы 1.1.3
_____	Газинурович, студ.	и 2.4)
_____	Игошин Андрей	(разделы 1.1.3
_____	Александрович,	и 2.4)
_____	студ.	
_____	Облезова	(разделы
_____	Александра	1.1.2. и 2.3)
_____	Владимировна,	
_____	студ.	
_____	Буслова Татьяна	(разделы
_____	Сергеевна, студ.	1.1.4. и 2.5)
_____	Полянина Дарья	(разделы
_____	Анатольевна, студ.	1.1.2. и 2.3)
_____	Кузнецова Ольга	(разделы
_____	Игоревна, студ	1.1.2. и 2.3)
_____	Михалюк Анна	(разделы
_____	Николаевна, студ.	1.1.2. и 2.3)
_____	Барбалат Юрий	
_____	Александрович,	
_____	доц, номоконтролер	

## РЕФЕРАТ

Отчет 133 с., 14 рис., 22 табл., 114 источников.

Разработка высокочувствительных методов определения содержания органических веществ в объектах окружающей среды, медицины и материаловедения.

Этап № 1. Разработка методов выделения и определения биологически активных, в том числе особо токсичных, веществ в объектах окружающей среды. Создание новых приемов химического анализа пищевых продуктов, некоторых продуктов переработки нефти и полимерных пленок.

Объектом исследования и разработки являются новые наноструктурированные полимерные сорбенты для концентрирования пестицидов из растворов, новые сорбенты на основе кремнеземов для разделения биологически важных биполярных соединений, методики определения веществ, в том числе особо токсичных, в разнообразных объектах.

Цель работы - создание новых сорбентов, в том числе наноструктурированных, для высокоселективного извлечения и разделения биологически активных и токсичных соединений, их мониторинга; разработка современных методов анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, некоторых продуктов переработки нефти и полимерных пленок.

В результате исследований разработаны новые материалы, обеспечивающие разработку эффективных методов анализа важнейших объектов.

Разработанные наноструктурированные сорбенты обеспечивают селективное извлечение пестицидов из растворов на 95-100%.

Синтезированные сорбенты для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов) характеризуются плотностью прививки олигоэтиленаминов 1,1 – 1,4 молекулы/ нм<sup>2</sup>, размеры частиц составляют от 7,5 до 100 мкм.

С использованием этих сорбентов, а также других материалов и устройств, предложенных авторским коллективом ранее, разработаны методики определения пестицидов и полициклических ароматических углеводородов в водах, токсичных веществ в почвах, глюкозы в соках и напитках, анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти и в органических растворах (экстрактах). Разработана методика полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена.

Степень внедрения – методики определения токсичных веществ в почвах прошли метрологическую аттестацию и в настоящее время внедряются на предприятиях Роскосмоса. Остальные разработанные методики проходят метрологическую аттестацию с целью последующего внедрения.

В рамках выполнения работ по этапу защищено 7 кандидатских диссертаций, опубликована 31 статья в высокорейтинговых журналах, разработан новый лекционный курс «Тест-методы анализа смесей органических соединений», программы дисциплин «Современные методы химического анализа» (для магистров) и «Аналитическая химия» (для бакалавров и специалистов).

## СОДЕРЖАНИЕ

	Страница
1. ВВЕДЕНИЕ	9
1.1. Оценка современного состояния решаемой проблемы (Разработка методов выделения и определения биологически активных, в том числе особо токсичных, веществ в объектах окружающей среды. Создание новых приемов химического анализа пищевых продуктов, некоторых продуктов переработки нефти и полимерных пленок)	9
1.1.1. Разработка путей синтеза наноструктурированных сорбентов для концентрирования пестицидов. Проведение исследований по концентрированию ПАУ	9
1.1.2. Разработка лабораторных образцов анионообменных сорбентов на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов)	12
1.1.3. Разработка методик сорбционно- спектрофотометрического и сорбционно-жидкостно- хроматографического определения органических токсикантов в водах	13
1.1.4. Разработка методики определения глюкозы методом ТСХ в соках и напитках, а также методики определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния	14
1.1.5. Разработка методики полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys- плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при суммарном содержании форм на уровне 1	18

мг/мл

1.1.6. Разработка автоматизированного метода определения полициклических ароматических углеводородов в водах	19
1.1.7. Разработка методик определения токсичных соединений в почвах	21
1.1.8. Разработка методик определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти и в органических растворах (экстрактах)	24
1.1.9. Выводы к обзору литературы	28
<b>2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>28</b>
2.1. Выбор направления исследований, методы решения задач	28
2.2. Разработка путей синтеза наноструктурированных сорбентов для концентрирования пестицидов. Проведение исследований по концентрированию ПАУ	34
2.3. Разработка лабораторных образцов анионообменных сорбентов на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов)	49
2.4. Разработка методик сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-жидкостно-хроматографического определения органических токсикантов в водах	52
2.5. Разработка методики определения глюкозы методом ТСХ в соках и напитках, а также методики определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния	57
2.6. Разработка методики полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при	66

суммарном содержании форм на уровне 1 мг/мл	
2.7. Разработка автоматизированного метода определения полициклических ароматических углеводородов в водах	69
2.8. Разработка методик определения токсичных соединений в почвах	75
2.9. Разработка методик определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти и в органических растворах (экстрактах)	82
<b>3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ФАКТОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О НАУКОМЕТРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО КОНТРАКТА</b>	<b>92</b>
3.1. Статьи, опубликованные по результатам выполнения государственного контракта	92
3.2. Разработанные учебные курсы и программы	96
3.3. Изданные учебники и методические пособия	97
3.4. Кандидатские диссертации, защищенные по результатам выполнения государственного контракта	97
3.5. Список молодых специалистов, принимавших участие в выполнении государственного контракта	99
3.6. Сравнение полученных результатов с техническими характеристиками, заявленными в Техническом задании государственного контракта	100
3.7. Индикаторы и показатели	102
<b>4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЫНОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ НИР</b>	<b>104</b>
<b>5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>105</b>
<b>6. ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>107</b>
<b>7. ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	<b>115</b>
7.1. Акты изготовления лабораторных образцов и методик	116
7.2. Акты внедрения результатов НИР в учебный процесс	130

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов важна не только для развития эффективных промышленных технологий, но и для разработки принципиально новых, экспрессных и высокочувствительных методов химического анализа. Создание новых прорывных технологий, наноматериалов, способов диагностики и лечения заболеваний, развитие других важнейших отраслей науки и промышленности фактически невозможно без соответствующих методов и средств химического анализа. Настоящий проект направлен на разработку новых материалов, в том числе наноструктурированных, для создания комплекса современных методов и средств химического анализа большого числа важнейших объектов.

### 1.1. Оценка современного состояния решаемой проблемы

#### 1.1.1. Разработка путей синтеза наноструктурированных сорбентов для концентрирования пестицидов. Проведение исследований по концентрированию ПАУ.

Полимеры с молекулярными отпечатками относят к относительно новому поколению наноструктурированных сорбентов [1], которые получают путем полимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии специально введенных молекул-шаблонов (темплатов или импринт-молекул), с которых предполагают «снять отпечатки» [2 – 4]. Схема синтеза молекулярно импринтированных полимеров включает образование предполимеризационного комплекса между молекулами функционального мономера и темплата в выбранном растворителе, сополимеризацию этого раствора в присутствии больших количеств сшивающего агента и последующее удаление темплата из измельченного полимера. После удаления темплата в ПМО остаются высокоспецифические центры связывания (сайты молекулярного распознавания), комплементарные по размеру, форме, структуре и физико-химическим свойствам молекуле-темплату. Наиболее важным свойством этих материалов является способность селективно связывать те органические молекулы, в присутствии которых был осуществлен их синтез [5 – 7].

Чаще всего для синтеза молекулярно импринтированных полимеров используют метод радикальной полимеризации в массе (bulk polymerization) [2, 6]. Полимеризацию инициируют нагреванием реакционной смеси до 50–60 °С или ультрафиолетовым облучением. В последнем случае синтез ПМО проводят при пониженных температурах (от 15 до – 20<sup>0</sup>С). В связи с тем, что кислород ингибирует процесс полимеризации, импринтингу обычно предшествует его удаление пропусканием инертного газа или ультразвуковой обработкой. ПМО можно приготовить в виде примерно одинаковых по размеру сферических частиц с помощью суспензионной, эмульсионной или преципитационной полимеризации [2, 8 – 12].

Несмотря на интенсивные исследования в области молекулярного импринтинга, многие вопросы, определяющие селективность этих материалов пока не решены. Сорбционные свойства ПМО и селективность процессов с их участием зависят от большого числа факторов, варьируемых на стадии синтеза этих материалов: природы функционального мономера и молекулы-темплата, их соотношения в реакционной смеси, природы и количества растворителя [2]. По-видимому, влияние на способность нековалентно импринтированных ПМО к повторному связыванию молекул-темплатов должен оказывать и способ получения ПМО [11, 12], однако систематических исследований в этом направлении, как следует из обширного обзора [2] (1495 ссылок), выполнено немного.

Чтобы изучить влияние способа получения ПМО на их удельную поверхность и сорбционные свойства, в настоящей работе использованы методы термической полимеризации с воздействием и без воздействия ультразвука, фотополимеризации и суспензионной полимеризации. Разными способами на основе акриламида синтезированы новые материалы – полимеры с молекулярными отпечатками 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты. При синтезе ПМО поддерживали постоянным состав реакционной смеси и отношение акриламид:2,4-Д. Ранее на примере ПМО с отпечатками различных органических соединений нами было показано, что лучшими распознавательными способностями обладают ПМО, синтезированные с соотношением функциональный мономер:темплант=1:1 [13 – 17].

Полициклические ароматические углеводороды – вещества, состоящие из конденсированных бензольных колец, атомы углерода и водорода которых расположены в одной плоскости [18]. Растворимость ПАУ в воде низкая и уменьшается с возрастанием молекулярной массы. Из-за гидрофобности молекул ( $\log K_{ow}=3-8$ ) концентрация ПАУ в воде очень низкая [19, 20]. Физические и химические свойства этих соединений, нормируемых американским агентством по охране окружающей среды (US EPA) [18].

ПАУ попадают в окружающую среду в первую очередь за счет природных и антропогенных процессов горения. Наиболее крупными источниками ПАУ считают извержения вулканов и пожары степей. Важными антропогенными источниками ПАУ являются горение природного топлива, сжигание отходов, производство асфальта, кокса, алюминия и многие другие отрасли производства. Несмотря на то, что наибольшее количество выбросов ПАУ происходит в городах и местах производств, эти соединения накапливаются и в сельских местностях из-за способности перемещаться на длинные расстояния в виде газов и аэрозолей [18].

Для извлечения ПАУ из водных образцов применяют разные методы. Наиболее часто используют жидкостную экстракцию и сорбцию, применяют также: твердофазную микроэкстракцию, извлечение соединений с использованием иммуносорбентов, мицелярную экстракцию и методы обратного осмоса.

Сорбция в отличие от жидкостной экстракции не требует больших объемов органических растворителей, время анализа может быть значительно уменьшено. Особенно перспективен динамический вариант сорбции, не требующий разделения фаз после завершения концентрирования и поэтому имеется возможность использовать автоматизированные «on-line» процедуры. Еще одно преимущество состоит в широком диапазоне сорбционных условий, которые можно варьировать для достижения оптимальных условий концентрирования [21]. В процессе сорбции образец проходит через неподвижную твердую фазу, и соединения, входящие в его состав, сорбируются или не сорбируются в зависимости от их свойств. Для сорбционного концентрирования ПАУ широко используют полимерные сорбенты и кремнеземы, химически модифицированные различными радикалами, например, октадецилсиликагели Symmetry и Zorbax ODS1 [22, 23]. Полимерные сорбенты представляют собой сополимеры стирола и дивинилбензола (Amberlite XAD-2 и

XAD-4, PRP-1 (5 - 10 мкм) [24]), полиметилметакрилаты (Amberlite XAD-7 и XAD-8), пенополиуретаны, поли-2,6-дифенилфениленоксид (Тенакс), сверхсшитые полистиролы (Styrosorb MN-200). Их сорбционная емкость выше, чем у ХМК. Это связано с развитой пространственной и пористой структурой полимеров и обусловленной этим большой площадью поверхности.

Еще один метод, который успешно применяли для извлечения ПАУ из водных образцов – твердофазная микроэкстракция [25]. При ТФМЭ соединения равновесно распределяются между неподвижной фазой (волокна сорбента) и водной фазой. Ультразвуковая обработка может быть использована для уменьшения времени, необходимого для установления равновесия. Соединения десорбировали непосредственно в инжекторе газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (с ионной ловушкой).

1.1.2. Разработка лабораторных образцов анионообменных сорбентов на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов).

В настоящий момент ряд зарубежных фирм ("Pharmacia", "Amersham Biosciences"), производящих сорбенты для ионообменной хроматографии, выпускают полибуфер-ионообменники РВЕ-94, РВЕ-118 и др. для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений [26]. Сорбенты РВЕ основаны на полисахаридной матрице с дополнительной поперечной сшивкой полимерных цепей; размер частиц 45 – 165 мкм. На поверхности сорбентов привиты такие олигоэтиленамины, как триэтилентетрамин (ТЕТА, Trien), тетраэтиленпентамин (ТЕРА, Tetren) и пентаэтиленгексамин (РЕНА, Penten) [26], ковалентно связанные с моносахаридными звеньями матрицы. Привитые первичные и вторичные аминогруппы с различными значениями  $\lg K_p$ , равномерно распределенными в широком интервале рН (4 – 9), позволяют создать линейный плавный градиент в указанном диапазоне рН при пропускании через хроматографическую колонку буферного элюента с рН в слабокислой области. Анионообменная емкость РВЕ (32 мкмоль/ед.рН/мл) постоянна в широком интервале рН. Сорбент устойчива в диапазоне рН от 2 – 3 до 10 – 11, при высоких

концентрациях солей, во многих органических растворителях, однако он обладает низкой механической прочностью, особенно при повышенных давлениях, что не позволяет применять его в системах с высоким рабочим давлением. Также сорбенты РВЕ постепенно подвергаются биодegradации под действием микроорганизмов из-за полисахаридной матрицы.

1.1.3. Разработка методик сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-жидкостно-хроматографического определения органических токсикантов в водах.

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (**2,4-Д**) относится к гормональным гербицидам системного действия и широко используется в мире для борьбы с сорняками [27]. На практике 2,4-Д применяют в виде растворимых в воде солей с алифатическими аминами (препараты аминка, дикамин-Д и др.), концентратов эмульсий ее эфиров с различными спиртами (препараты элант премиум, октапон, чисталан и др.), которые сравнительно нестойки и быстро разлагаются в воде до свободной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. В открытые водоемы 2,4-Д поступает за счет вымывания из почвы, со стоками химических и родственных производств, а также в процессе разложения других гербицидов из класса хлорфеноксикарбоновых кислот [28, 29].

Из-за токсичности этого пестицида (ПДК для питьевой и речной воды составляет 0,03 и 1 мг/л соответственно) актуальна проблема определения микроколичеств 2,4-Д в объектах окружающей среды. Сведения о методах определения 2,4-Д и других хлорфеноксикарбоновых кислот систематизированы в обзорах [30 – 34]. В большинстве случаев 2,4-Д определяют хроматографическими методами после предварительного концентрирования, чаще всего твердофазной экстракции, прокачивая относительно большой объем анализируемой пробы через сорбционный патрон, заполненный небольшим количеством сорбента. Это требует меньшего расхода растворителей для последующей десорбции сконцентрированного соединения и в большинстве случаев устраняет необходимость упаривания [32]. Для концентрирования используют силикагели с привитыми октадецильными группами, активные угли и различные полимерные

сорбенты, которые являются сорбентами группового действия и наряду с 2,4-Д извлекают из растворов и другие органические соединения. Кроме того, при использовании некоторых сорбентов, например активных углей, десорбция незначительная. Поэтому для селективного сорбционного выделения 2,4-Д в нескольких работах предложено использовать полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) 2,4-Д на основе 4-винилпиридина [35 – 38] и метакриловой кислоты [39].

1.1.4. Разработка методики определения глюкозы методом ТСХ в соках и напитках, а также методики определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния.

Несмотря на все большее распространение современных аппаратных методов анализа, существует потребность в экспрессных и простых методах, основанных на "мокрой химии". Среди таких методов благодаря своей простоте и чувствительности выделяются кинетические. Однако если определение неорганических аналитов кинетическими методами – хорошо разработанная область, то число органических соединений, определяемых этими методами, относительно невелико. Наибольшее число работ посвящено определению активаторов или ингибиторов каталитического действия металлов, катализирующих индикаторную реакцию [40]. Собственное каталитическое действие известно лишь для отдельных классов соединений, например, серосодержащих [41, 42] и фосфорорганических [43]. Потенциал кинетических методов анализа, основанных на собственном действии аналитов, раскрыт далеко не полностью. Большинство индикаторных реакций – окислительно-восстановительные, протекающие по радикальному механизму, поэтому собственное влияние следовых количеств веществ в таких реакциях связано прежде всего с их взаимодействием с активными центрами цепного процесса. Если природа таких промежуточных частиц в индикаторной реакции известна, то можно определить и круг потенциальных аналитов как соединений, взаимодействующих с

этими активными центрами. Информацию о том, какие классы органических соединений взаимодействуют с определенными радикалами, можно найти в литературе. Владение такой информацией позволяет проводить целенаправленный выбор систем: индикаторная реакция (с известным активным центром) – аналит (тип соединений). Дальнейший скрининг можно проводить уже в рамках выбранных систем. Ценность такого подхода – в возможности создавать методики определения соединений, которые ранее не определяли кинетическими методами (что особенно актуально в случае веществ, для определения которых существует мало удобных химических методов).

Для развития данного направления в качестве индикаторных следует использовать цепные реакции с известным механизмом и известными активными центрами. Это могут быть и реакции, которые ранее не использовали в качестве индикаторных в химическом анализе, например, реакция Фентона:



Известны условия (слабощелочная среда, присутствие комплексонов), в которых гидроксильный радикал по реакции Фентона генерируется селективно (т. е. образуется мало других активных форм кислорода) [44]. Гидроксильный радикал далее быстро реагирует с восстановителем индикаторной реакции Red, что может быть зафиксировано, например, по появлению окраски его окисленной формы Ox:



На скорость реакции (2) будут влиять перехватчики гидроксильных радикалов – алифатические спирты, некоторые карбоновые кислоты (муравьиная, бензойная), полиолы, тионные и тиольные соединения, некоторые амины, а также сахара, в том числе глюкоза [45].

Наиболее распространены методы определения глюкозы, основанные на реакции ее превращения в глюконовую кислоту под действием глюкозооксидазы [46, 47] с детектированием образующегося пероксида водорода по анодному току [48] либо в присутствии пероксидазы или катионов переходных металлов [49]. К недостаткам многих методик определения глюкозы относятся их многостадийность, длительность, необходимость термостатирования, а также мешающее влияние других соединений, в том числе полиолов и альдегидов.

Сахара, в частности глюкоза, не относятся к числу соединений, типичных для определения кинетическими методами. Есть единичные примеры таких методик [50-52].

Для обнаружения глюкозы в планарной хроматографии используют неспецифические реактивы или обугливание зон [53], что малоэффективно при анализе сложных объектов, образующих большое число перекрывающихся пятен. Известны селективные реактивы для детектирования восстанавливающих сахаров, однако недостаток соответствующих методик проявления – использование агрессивных реактивов, необходимость нагревания, УФ-облучения или работы в вытяжном шкафу.

Еще одна проблема кинетических методов анализа – их ограниченная селективность. Для преодоления этого недостатка необходимо сочетать кинетические методы с методами разделения и концентрирования. В качестве такого метода можно было бы применять ранее не использовавшийся прием – диффузию аналитов через полиэлектролитные мультислои.

Полиэлектролитные мультислои (ПЭМ) – это результат последовательного (послойного) нанесения полиэлектролитов противоположного заряда на твердые подложки. Этот прием, предложенный Дечером в 1990-х гг. [54], позволяет формировать тонкие пленки заданной толщины (от нм до мкм) на самых разных поверхностях. Получаемые структуры отличаются высокой регулярностью и воспроизводимостью. В химическом анализе полиэлектролитные мультислои использовали для модифицирования стенок капилляров в электрофорезе и капиллярной электрохроматографии для управления электроосмотическим потоком [55]. Наибольшее число публикаций по аналитическому применению ПЭМ связано с получением биосенсоров [56] и чувствительных слоев газовых сенсоров [57]. ПЭМ (а также слои из единственного полиэлектролита) применяли для модификации поверхности электродов, например, для разделения  $H_2O_2$ , и более крупных заряженных частиц – аскорбата, уреаата и др. [58]. Мембраны, модифицированные ПЭМ, позволяют разделять вещества, различающиеся по молекулярным массам (например, моно- и дисахариды) [59], однако это разделение проводят методом не диффузии, а фильтрации.

Прямых данных о диффузии веществ через ПЭМ (с определением их концентрации в принимающем растворе) немного, большая часть сведений о проницаемости полиэлектролитных мембран получена путем измерения электропроводности или амперометрическим методом.

Подложкой для ПЭМ могут служить различные мембраны, неорганические или органические [60]. Из-за своей регулярной структуры привлекают внимание трековые мембраны, которые представляют собой пористые полимерные пленки, поры в которых образованы осколками деления или ускоренными тяжелыми ионами и последующим травлением облученного материала с целью расширения образовавшихся латентных треков. В химическом анализе трековые мембраны не применяли; в последние годы их начали использовать для фракционирования частиц и макромолекул [61].

Одним из перспективных направлений современной плазмохимии, позволяющих успешно решать важные задачи микро- и нанoeлектроники, микросистемной техники является формирование тонких полимерных пленок на поверхности кремния в неравновесной химически активной плазме [62, 63]. Плазму высокочастотного индукционного разряда перфторциклобутана в его смеси с гексафторидом серы  $C_4F_8+SF_6$  при ионной бомбардировке поверхности используют для осаждения тонких фторуглеродных пленок на поверхности кремния [64, 65]. Такой процесс осуществляется в две стадии. На первой стадии пассивации, происходящей в плазме  $C_4F_8$ , осуществляется осаждение фторуглеродной полимерной пленки на дно и боковые стенки канавок травления. На второй стадии травления, которая происходит преимущественно в плазме  $SF_6$ , осуществляется травление фторуглеродной полимерной пленки и кремния только со дна канавки. Травление боковой стенки при этом должно быть минимальным. В таком процессе стадия пассивации или осаждения фторуглеродной полимерной пленки является основной, поскольку осаждение необходимо провести таким образом, чтобы образование фторуглеродной полимерной пленки происходило преимущественно на стенке, а не на дне канавки. Потоки заряженных частиц на них различны, следовательно, разной будет скорость образования на стенке и дне канавок фторуглеродной полимерной пленки, поскольку скорость плазменной

полимеризации зависит от плотности потока ионов и электронов [66]. Скорость образования фторуглеродной полимерной пленки зависит также от состава плазмы.

Для оперативного управления качеством полимерных пленок и изучения сложных физико-химических механизмов их формирования необходимы достоверные сведения о химическом и вещественном составе пленок. В связи с этим актуальной становится разработка методики неразрушающего спектроскопического определения химического и вещественного состава тонких полимерных пленок на поверхности кремния.

1.1.5. Разработка методики полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при суммарном содержании форм на уровне 1 мг/мл.

Плазмин (фибринолизин) - гликопротеин, фермент класса гидролаз, образующийся при активации содержащегося в крови Lys-плазминогена (профибринолизина). Фибринолизин является физиологическим компонентом естественной противосвертывающей системы организма, он катализирует разрушение (растворение) нити фибрина и тем самым препятствует образованию тромбов в кровеносных сосудах [67, 68]. На основе плазмина в НИИ медицинской экологии (МНИИМЭ) разрабатывает отечественный лекарственный препарат для лечения тромбозов, тромбоза коронарных сосудов и сосудов мозга, подобных заболеваний, сопровождающихся внутрисосудистым выпадением сгустков фибрина и образованием тромбов, в офтальмологии - при обильных кровоизлияниях в переднюю камеру глаза или тромбозе центральной вены сетчатки и т.д. [67].

В плазме крови фибринолизин содержится в виде профермента - плазминогена, имеющего две изоформы - Glu- и Lys- (профибринолизин), отличающиеся молекулярной массой (90000 и 83000, соответственно). Концевая цепь менее плотной, активной конформации содержит лизин, а у неактивной изоформы - глутамин; изоэлектрические точки активной и неактивной изоформ лежат в узком интервале рН (5,82 и 5,66, соответственно) [68], и их практически

невозможно разделить методом ионообменной хроматографии при изократическом элюировании [69, 70]. Элюирование со градиентом ионной силы (увеличение ионной силы элюента на основе цитратных или фосфатных буферных растворах до 0,1-0,2) приводит к денатурированию плазминогенов [70], что неприемлемо при выделении активного Lys-плазминогена (профибринолизина) для лекарственных препаратов. Таким образом, задача отделения активной формы плазминогена от неактивной, особенно при содержаниях изоформ на уровне мг/мл, актуальна для биохимиков, медиков и фармацевтов.

#### 1.1.6. Разработка автоматизированного метода определения полициклических ароматических углеводородов в водах.

Определение малых количеств органических соединений, особенно токсичных, в водах и растворах необходимо при анализе объектов окружающей среды, а также для контроля многих технологических и биохимических процессов. Эту задачу часто трудно решать даже с использованием современных инструментальных методов. Разделение и концентрирование органических компонентов улучшает метрологические характеристики этих методов, расширяет круг определяемых соединений и анализируемых объектов. Целесообразна разработка автоматизированных проточных методов анализа, включающих последовательно осуществляемые в едином цикле анализа стадии концентрирования и определения.

Для концентрирования органических соединений из водных растворов используют жидкостную экстракцию, сорбцию («твердофазную экстракцию»), хроматомембранные, электрохимические и другие методы. Одним из наиболее технологичных и поддающихся автоматизации методов концентрирования является сорбция соединений в динамических условиях, не требующая сложной аппаратуры, обеспечивающая достижение высоких коэффициентов концентрирования за минимальное время.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является одним из наиболее универсальных методов определения большого числа органических соединений. Однако чувствительность этого метода часто недостаточна для определения предельно допустимых количеств токсичных веществ, таких как

полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), пестициды различной природы и др., в водах. Перед определением микрокомпонентов в биологических жидкостях и других сложных по составу растворах требуется также отделение органических макрокомпонентов. Такие задачи могут быть решены с использованием проточных сорбционно-хроматографических методов анализа.

Для сорбционно-ВЭЖХ определения гидрофобных органических соединений, органических и неорганических ионов предложены специализированные комплексы оборудования и приставки к жидкостным хроматографам, которые выпускаются несколькими фирмами – PROSPEKT (Spark Holland, Netherlands), OSP-2 (Merck, Germany), ASPEC (Gilson, USA) [71]. В зависимости от решаемых задач (необходимости концентрирования микрокомпонентов, очистки от макрокомпонентов) комплексы включают 2-4 хроматографических насоса высокого давления и 1-3 управляемых инъекционных крана. Предложенные с использованием таких комплексов методы характеризуются высокой чувствительностью, за счет введения всего концентрата в хроматографическую колонку пределы обнаружения соединений снижены на два порядка и более по сравнению с прямым ВЭЖХ определением [71].

Проточное сорбционно-ВЭЖХ определение органических соединений в растворах, как и проточное сорбционно-спектроскопическое определение элементов [72], возможно лишь при соблюдении ряда требований к жидкостной системе и используемым сорбентам. Необходимо быстрое и количественное извлечение определяемых соединений на стадии концентрирования, а также отделение их от сопутствующих макрокомпонентов. Размеры колонки для концентрирования должны быть минимальными, иначе объем зоны концентрата в потоке после десорбции будет большим, что приведет к дополнительному уширению хроматографических пиков. При этом емкость таких миниколонок должна быть достаточна для извлечения определяемых соединений из растворов. Емкость колонок не должна меняться и после многократных циклов сорбции-десорбции. Объемы вводимой пробы и десорбирующего раствора должны быть строго дозированы и воспроизводимы, жидкостные линии герметичны.

Сочетание концентрирования и ВЭЖХ определения в “on-line” варианте может быть реализовано несколькими способами. Наиболее распространенный –

десорбция соединений из колонки для концентрирования и перенос концентрата без остановки потока непосредственно в хроматографическую колонку подвижной фазой, оптимальной по составу для разделения и детектирования определяемых соединений. Именно этот способ реализован в коммерческих комплексах оборудования [73, 74]. Очевидно, что в таких системах для концентрирования и разделения соединений можно использовать лишь идентичные или близкие по удерживающей способности сорбенты, так как в противном случае состав десорбирующего раствора и элюента будут различаться и параметры разделения соединений существенно ухудшатся. Существенным недостатком такого сочетания концентрирования и ВЭЖХ определения является введение в хроматографическую колонку некоторого количества исходного водного раствора пробы, занимающего свободный объем миниколонки и часть жидкостных магистралей после завершения концентрирования. Эти остатки водного раствора при десорбции вносятся потоком элюента в хроматографическую колонку, что приводит к появлению на хроматограмме больших инъекционных пиков и изменению времен удерживания соединений по сравнению с обычным хроматографическим определением этих соединений [75, 76].

Более совершенным, на наш взгляд, является сочетание сорбционного концентрирования и ВЭЖХ разделения и определения, предполагающий «вычленение» зоны концентрата из потока десорбирующего раствора в петле хроматографа. Прием «вычленения» части раствора из потока после предколонки известен (в зарубежной литературе - «heart-cutting»), он был реализован в ряде работ для очистки от матричных компонентов [77, 78], для отбора части раствора в предколоночный реактор перед хроматографическим определением, например, при определении витаминов D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>3</sub> и некоторых продуктов разложения витамина D<sub>3</sub> в плазме крови [79]. «Heart-cutting» применяли также для «вычленения» части зоны концентрата из потока десорбирующего раствора после сорбционного концентрирования [79].

#### 1.1.7. Разработка методик определения токсичных соединений в почвах.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) относится к категории опасных экотоксикантов (1 класс опасности). Для НДМГ установлен достаточно жесткий гигиенический норматив, ограничивающий его ориентировочно допустимый уровень в почвах до 0,1 мг/кг [80]. Основным источником поступления НДМГ в окружающую среду является эксплуатация ракетно-космической техники, где он используется в качестве основного компонента высокоэффективного топлива. Неизбежность проливов ракетного топлива при пусках привела к необходимости создания особых районов падения отделяющихся частей ракет, содержащих остатки неотработанного топлива. Проблема загрязнения почв в районах падения в результате эксплуатации ракетной техники вызывает серьезное беспокойство на региональном и глобальном уровнях, требует пристального внимания, поскольку негативные последствия могут выйти за разумные рамки и приобрести катастрофический характер [81].

Опасность применения НДМГ связана не только с его токсичностью, но и широким спектром продуктов разложения. Однако исследования по изучению превращения НДМГ в почвах в настоящее время находятся только на стадии идентификации образующихся продуктов окисления НДМГ и не идут далее, хотя для экологического мониторинга важной задачей является определение не только НДМГ, но и продуктов его трансформации.

Интерес к идентификации продуктов связан с расширением возможности современной приборной базы, поскольку в распоряжении исследователей появились мощные хромато-масс-спектрометры, позволяющие решать задачи идентификации сложных смесей продуктов. Исследования по достоверной идентификации продуктов окисления НДМГ кислородом в органических растворителях начаты в 1981 году [82]. Исследованию подвергали растворы НДМГ в диэтиловом эфире и циклогексане с концентрацией 4 г/л. Идентификация образовавшихся соединений проводили методами ГХ, ГХ-МС и спектроскопии ПМР. Однако в этой работе идентифицированы не все соединения в смеси и таких соединений как 1-метил-1-Н-1,2,4-триазол (МТ), N,N-диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГМК), диметиламин (ДМА) и N,N-диметилгуанидин не было найдено.

Впервые МТ был идентифицирован в работе Тулупова и сотрудников [83], где изучали медленное окисление паров НДМГ кислородно-гелиевой смесью при

комнатной температуре и атмосферном давлении в закрытых реакторах методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Структуры обнаруживаемых веществ идентифицировали путем интерпретации масс-спектров с использованием общих закономерностей фрагментации органических молекул в условиях электронного удара. В данной работе подтверждено образование тетраметилтетразена, диметиламина, диметилгидразонов формальдегида и ацетальдегида и нитрозодиметиламина. В дальнейшем МТ был идентифицирован в почвах методом ГХ-МС по библиотеке масс-спектров NIST [84, 85].

В последнее время в Республике Казахстан проводятся интенсивные исследования, направленные на идентификацию продуктов трансформации. Проведена [86] и идентификация 27 соединений, образующихся при трансформации НДМГ в почвах, с применением высокотехнологичного оборудования. Накопление веществ проводили на волокне в условиях парофазного анализа с последующей десорбцией и уносом десорбированных веществ в газовый хроматограф. Для идентификации веществ применяли метод ГХ-МС, сравнивая совпадение спектров в библиотеке NIST. окружающей среде проводились либо с применением устаревшей методической и аппаратурной базы, либо оказывались недостоверными из-за отсутствия подтверждения предложенных структур с использованием синтезированных стандартов.

Достоверная идентификация продуктов трансформации НДМГ в водных растворах и водно-почвенных суспензиях проведена методами ВЭЖХ-МС, ГХ-МС и ЯМР. Применение метода ВЭЖХ-МС позволило выявить новые продукты трансформации, такие как ДМГМК и ДМГу [87]. Далее проведен поиск идентифицированных продуктов в почвах, загрязненных НДМГ, и показано, что в них в значительных количествах ДМГМК, МТ, ДМГу и ДМА [88]. Необходимость изучения воздействия этих веществ на окружающую среду обуславливает задачу разработки надежных и удобных методик их определения.

Для определения МТ в почвах предложено использовать метод ГХ-МС после экстракционного извлечения хлористым метилом [89], однако в работе отсутствуют данные, характеризующие степень извлечения и правильность определения МТ.

1.1.8. Разработка методик определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти и в органических растворах (экстрактах).

Контроль за суммарным содержанием F-, Cl-, Br- и S-содержащих органических соединений в сырой нефти и соответствующих продуктах нефтепереработки необходим, т.к. эти соединения (вернее соответствующие неорганические соединения – продукты превращения) отравляют дорогие катализаторы, используемые в процессах нефтепереработки. Кроме того, существуют серьезные проблемы с коррозией как при нефтепереработке, так и различных химических процессах, связанные с присутствием этих соединений.

Определение суммарного содержания рассматриваемых соединений необходимо для характеристики качества бензинов, дизельного топлива, газового конденсата, растворителей, мономеров, полимеров и резин.

В большинстве случаев суммарное содержание Cl-органических соединений в продуктах нефтепереработки (жидких или газовом конденсате) –  $n \times 10^{-5}$ – $10^{-4}\%$ , для S-органических –  $10^{-4}$ – $10^{-3}\%$  и для F-органических –  $10^{-5}$  %. В связи с возрастающими требованиями EPA и Европейского Сообщества существует необходимость в снижении суммарного содержания сероорганических соединений в дизельном топливе и бензине.

Стандартные методы (такие как ASTM) определения суммарного содержания Cl- и S-органических соединений в продуктах нефтепереработки применяются для последовательного, но не одновременного определения этих соединений. Селективное и одновременное определение суммарного содержания Cl и Br сегодня невозможно (результаты определения, рассчитываемые как суммарный Cl, некорректны). Пределы обнаружения (по элементу) при использовании этих методов по Cl и S составляют  $5 \times 10^{-5}$ – $10^{-4}\%$  (в зависимости от элемента и метода определения) [90 – 92]. Методы ASTM, предназначенные для определения суммарного содержания хлора (хлорорганических соединений) основаны на высокотемпературной окислительной конверсии и микрокулонометрическом титровании образующегося HCl; ограничения этого метода хорошо известны в промышленности [92].

Методы ASTM, наиболее часто применяемые для определения суммарной серы (сероорганических соединений), основаны на высокотемпературной окислительной конверсии и микрокулонометрическом титровании образующегося  $\text{SO}_2$ ; эти методы еще более сложны, по сравнению с соответствующими методами, применяемыми для определения суммарного Cl [93, 94]. Дополнительные трудности связаны с одновременным образованием  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ; последний не регистрируется. Соотношение содержаний этих продуктов конверсии непостоянно и зависит от состава и вида матрицы пробы, условий конверсии и скорости подачи пробы в реактор.

Точность ASTM метода для определения суммарного содержания S, основанного на рентгеновской флуоресценции [95], не высока. Это связано с тем, что сигнал S сильно зависит от состава смеси; предел обнаружения этого метода – не менее  $10^{-3}$  %.

Предел обнаружения по суммарной сере при использовании метода ASTM 5453-05 [96] составляет около  $5 \times 10^{-6}$  %, ( $\text{SO}_2$  регистрируется методом ультрафиолетовой флуоресцентной спектроскопии). Однако систематическая ошибка, связанная с образованием  $\text{SO}_3$  и его нерегистрацией, не исключена. Нет метода ASTM для определения суммарного содержания F-органики в продуктах нефтепереработки, однако потребность в таком методе существует.

Компании Mitsubishi Co. и Dionex Corporation предложили метод [97] одновременного определения суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений, основанный на высокотемпературной конверсии пробы в потоке смеси воздуха, кислорода, аргона и паров воды, абсорбции продуктов конверсии вместе с водой, и анализе малой части абсорбата (2–5%) при использовании ионной хроматографии с градиентным элюированием. Предел обнаружения соответствующих элементов в продуктах нефтепереработки составляет около  $10^{-4}$ % (при объеме пробы 80–240 мкл). Однако степень конверсии и погрешность определения этого метода для различных F-, Cl-, Br- и S- органических соединений не была показана.

Фирма Antek Instruments (Inc) предложила метод определения суммарного содержания фтора, основанный на высокотемпературной окислительной конверсии в потоке кислорода и селективном определении образующегося HF с помощью

ион-селективного электрода [98]. В этом случае степень конверсии различных F-органических соединений и связанная с ней погрешность определения также не были указаны. Предел обнаружения –  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ %. В то же время определение суммарного содержания F на уровне  $10^{-5}$  % актуально в конденсате, пропане и бутане, а на уровне  $10^{-4}$ % – в бензоле, ксилоле, бензине, продуктах переработки дизельного топлива, отработанных смазочных маслах, этилене, пропилене, соответствующих полимерах и др.

В ряде случаев необходимо определять и общий фосфор в продуктах нефтепереработки, так как фосфор входит в состав многих присадок к нефтепродуктам, например, к смазочным маслам. Дитиофосфат цинка – одна из форм фосфора, добавляемая к нефтепродуктам. Контроль его концентрации и других форм фосфора важен в контроле качества конечных продуктов и в связи с вредным влиянием фосфора на окружающую среду.

В настоящее время аналитический контроль воздуха, вод, почв (и других твердых матриц), сельскохозяйственных растений, продуктов питания осуществляется чаще всего на содержание ограниченного числа нормируемых органических соединений, в то время, как общее число опасных ненормируемых соединений многократно превосходит число нормируемых (для которых установлены ПДК). Необходимо отметить также, что число соединений, для которых установлены ПДК в случае почв, химических отходов, продуктов питания и др. существенно меньше, чем для вод и воздуха. Наиболее опасными являются галоген- (фтор-, хлор-, бром-), фосфор- и серосодержащие среднетлетучие органические соединения.

На сегодняшний день в мире используется около 500 тысяч соединений, из которых большую часть составляют органические. Более 40 тысяч из них являются опасными, а около 12 тысяч - токсичными [99]. Образование этих соединений возможно в результате трансформации безопасных соединений в окружающей среде, либо в результате водоподготовки, применяемой при получении питьевой воды. Существует большое количество используемых соединений, физиологические свойства которых известны не полностью. Постоянно синтезируются все новые и новые органические соединения, влияние которых на окружающую среду и человека практически не изучено [100]. Определение общего

содержания этих соединений может обеспечить быстрый скрининг вод на содержание нормируемых и ненормируемых опасных соединений и осуществлять благодаря этому действенный контроль за загрязнением окружающей среды и продуктов питания. Таким образом, актуальной проблемой является разработка новых и совершенствование уже известных методов, позволяющих определять общее содержание галоген-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений, особенно среднелетучих, входящих в число наиболее опасных экотоксикантов.

Общепринятый подход к определению содержания примесей нормируемых среднелетучих органических соединений на следовом уровне в рассматриваемых объектах основан в большинстве случаев на жидкостной экстракции, предварительной очистке экстракта, концентрировании экстракта за счет упаривания (до объема 0.5 – 1мл) и анализе малой (0.001 – 0.01) части концентрата методом капиллярной хроматографии с различными высокочувствительными и селективными детекторами (ЭЗД, ТИД, ПДФ) либо хромато-масс-спектрометрии [101 – 104]. Характерным является большое число стандартизованных методик анализа, особенно в случае определения различных пестицидов в почвах, растениях и продуктах питания [101, 102]. В то же время в пробах содержатся ненормируемые соединения, многие из которых являются опасными, но они не подлежат определению при использовании стандартизованных методик анализа, предназначенных для определения ограниченного числа заданных соединений.

Число только известных пестицидов намного больше числа подлежащих определению в соответствии с нормативными документами, и ПДК для наиболее опасных из них составляют около  $10^{-8}\%$  (в большинстве случаев –  $10^{-4}$ - $10^{-5}\%$ ). Анализ подлежащих определению соединений требует больших затрат времени, связанных с пробоподготовкой, газохроматографическим разделением, градуировкой прибора. Кроме того, он требует наличия стандартных образцов определяемых соединений.

В результате реальный действенный контроль объектов окружающей среды, продуктов питания и др. при существующем подходе неосуществим и невозможен. Актуальным является быстрый скрининг соответствующих проб на содержание всех наиболее опасных соединений – нормируемых и ненормируемых.

### 1.1.9. Выводы к обзору литературы

Рассмотрено современное состояние вопросов синтеза высокоэффективных сорбентов, в том числе наноструктурированных, для разделения и концентрирования веществ, методов определения токсичных и биогенных веществ в водах, почвах, технологических продуктах. Обсуждены области применения этих методов, их основные недостатки. Показана актуальность и перспективность разработки новых сорбентов и методик определения конкретных соединений.

## 2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Выбор направления исследований, методы решения задач

Направлениями исследований первого этапа работ были разработка методов выделения и определения биологически активных, в том числе особо токсичных, веществ в объектах окружающей среды, а также создание новых приемов химического анализа пищевых продуктов, некоторых продуктов переработки нефти и полимерных пленок

Цель работы по направлению 1.1. состояла в разработке и синтезе новых наноструктурированных сорбентов – материалов с молекулярными отпечатками 2,4-Д, а также двух других пестицидов – 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты (дикамба, 3,6-ДМБ) и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ола (RS); исследовании и сопоставлении свойств сорбентов, синтезированных с применением различных способов; оценке возможности применения этих материалов для сорбционного концентрирования 2,4-Д.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- оптимизацию методик синтеза нековалентно импринтированных ПМО на основе акриламида с отпечатками 2,4-Д методами: термической полимеризации с использованием и без использования ультразвука; фотополимеризации и суспензионной полимеризации;
- оценку удельной поверхности синтезированных ПМО и соответствующих полимеров сравнения (ПС);

- изучение особенностей сорбции 2,4-Д и некоторых структурно родственных соединений на полимерах с отпечатками этих соединений в зависимости от факторов, варьируемых как на стадии синтеза новых материалов, так и на этапе сорбции;
- оценку селективности и сравнение сорбционных свойств новых материалов, синтезированных с использованием различных подходов.

По направлению 1.2. в качестве матрицы анионообменных сорбентов, используемых в системах ВЭЖХ для градиентного разделения, следует предложить кремнеземы - Силохром С-120 (размер частиц 100 - 160 мкм, удельная поверхность 120 м<sup>2</sup>/г) и Силасорб Si-600 (размер частиц 7,5 мкм, удельная поверхность более 580 м<sup>2</sup>/г). Из литературы известны способы модифицирования поверхности кремнеземов группами этилендиамина, диэтилентриамин и тетраэтиленпентамина после предварительного хлорирования поверхности [2, 3]. Более перспективным представляется модифицирование поверхности кремнезема по кислородсодержащим группам (эпоксигруппам) после эпоксилирования поверхности. Присутствие эпоксигрупп позволит расширить диапазон буферной емкости анионообменных сорбентов и в результате – создавать градиенты рН для разделения более сложных, многокомпонентных смесей биологически важных биполярных соединений.

По направлению 1.3. целью была разработка методик сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-жидкостно-хроматографического определения 2,4-Д и некоторых других органических соединений после сорбционного концентрирования 2,4-Д на полимере с молекулярными отпечатками.

Цель работы по направлению 1.4. – селективное определение органических соединений кинетическим методом с использованием концентрирования на примерах разработки методик определения глюкозы и анилина. Селективность определения глюкозы в объектах сложного состава предполагалось обеспечить за счет проведения тонкослойной хроматографии с последующим определением аналита непосредственно на пластине кинетическим методом. В качестве восстановителя в индикаторной реакции Фентона может выступать любой хромогенный восстановитель, окисляющийся под действием гидроксильных

радикалов. Удобно использовать легко окисляющиеся ароматические диамины, в частности 3,3',5,5'-тетраметилбензидин (ТМБ), не окрашенный в свободном состоянии и образующий сине-зеленый продукт окисления (мерихинон). Реакцию окисления ТМБ пероксидом водорода ранее не применяли для определения органических соединений. Для разработки методики определения глюкозы предварительно требовалось выбрать условия проведения индикаторной реакции на пластинах для ТСХ.

Селективность определения анилина кинетическим методом с использованием той же индикаторной реакции планировали обеспечить за счет мембранной диффузии через трековую мембрану, модифицированную полиэлектролитными мультислоями.

Для исследования полимерных пленок чаще всего используют методы оптической и электронной спектроскопии. Однако при этом определению подлежит в основном химический состав пленок. В то же время большое значение при создании новых микро- и наноматериалов имеет вещественный состав пленок, который в значительной степени определяет их физико-химические свойства. В настоящей работе будет разработана методика качественного и количественного определения химического и вещественного состава тонких полимерных пленок, осажденных на поверхности кремния во фторсодержащей плазме, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Предполагается определять углерод, фтор и кислород в тонких полимерных пленках с пределом обнаружения 0,1 ат.% и воспроизводимостью не хуже 7,0 %. Вещественный состав пленок (химические связи C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>, C-F, C-CF<sub>n</sub> и C-C) будет определен с помощью математической обработки спектров рентгеновской фотоэмиссии уровня C 1s не только качественно, но и количественно. При этом точность определения составит 1,0 %.

По направлению 1.5. возможным решением проблемы отделения изоформ с близкими значениями изоэлектрических точек может быть рН-градиентное элюирование. Наиболее перспективным представляется использование внутренних градиентов рН, формируемых в области рН 7-4 в анионообменных колонках, т.е. с помощью техники хроматофокусирования. Внутрикколоночные градиенты рН отличаются широким интервалом линейности (более 3, а иногда - до 4-5 ед. рН) и

достаточно высокой воспроизводимостью (стандартное отклонение не более 0,05-0,1 ед. рН). При их формировании на хроматограммах не возникает ложных пиков, затрудняющих интерпретацию полученных результатов и снижающих селективность метода, что часто характерно для элюирования с внешним градиентом рН. Для формирования внутренних градиентов рН в технике хроматофокусирования пригодно стандартное хроматографическое оборудование с изократическим насосом.

Следует отметить основной недостаток хроматофокусирования: на сегодняшний день в общепринятой практике для создания градиентов рН используют высокомолекулярные полиамфолитные элюенты, обладающие высокой оптической плотностью в УФ-области, что осложняет детектирование разделяемых компонентов в полупрепаративном варианте и существенно снижает чувствительность определения в аналитическом варианте хроматофокусирования. Следовательно, для повышения чувствительности метода необходимо предложить простые элюенты, заменяющие полиамфолиты.

Задача исследования в этом направлении – разработать методику количественного препаративного отделения активной изоформы Lys-плазминогена (профибринолизин) от неактивной формы и от плазминогена в условиях градиентного элюирования с использованием простых элюентов.

Целью работы по направлению 1.6. была разработка методов концентрирования гидрофобных соединений на фторопластовых сорбентах, принципов и методологии сочетания сорбционного концентрирования и жидкостной хроматографии в едином автоматизированном цикле анализа, в том числе, с использованием методов математического моделирования.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- изучение сорбционных свойств фторопластовых порошкообразных сорбентов и фторопластовых капилляров;
- выбор оптимальных условий концентрирования бифенила и некоторых ПАУ из водных растворов;
- разработка оптимальной схемы сочетания сорбционного концентрирования и хроматографического определения;

- разработка проточных сорбционно-хроматографических методов определения гидрофобных соединений в водах различных типов.

В направлении 1.7. с появлением современных методов исследования, таких как ВЭЖХ-МС, хорошо подходящих для исследования полярных и нестойких молекул, появилась возможность провести идентификацию продуктов трансформации НДМГ и разработать селективные методики для их определения в объектах окружающей среды. Решение этих задач позволит в дальнейшем провести полномасштабное изучение процессов, происходящих в окружающей среде с участием НДМГ и оценить реальную опасность его воздействия.

Хроматографические методы обладают значительными преимуществами благодаря сочетанию в одном аналитическом цикле разделения и определения компонентов пробы. Однако стоит отметить, что для соединений относящихся к разным классам существует необходимость применения существенно различающихся подходов в силу значительных отличий в физико-химических свойствах. Например, определение аминов и гидразинов часто подразумевает применение дериватизации для превращения их в форму удобную для определения. Использование методов хромато-масс-спектрометрии позволяет улучшить характеристики определения, однако метод ГХ-МС не является достаточно универсальным для определения всех возможных продуктов трансформации НДМГ, поскольку обладает существенными ограничениями по летучести и термостабильности определяемых веществ. Указанных недостатков лишен метод ВЭЖХ-МС, однако, применение этого метода для определения малых азотсодержащих молекул упоминается в литературе весьма редко, что можно объяснить, в частности тем, что метод достаточно недавно стал доступен для широкого круга исследователей.

Применение масс-спектрометрического детектора позволяет заметно упростить схему анализа и добиться приемлемых характеристик определения. Универсальность данного типа детектирования позволяет отказаться от использования процедуры дериватизации. Высокая чувствительность и высочайшая селективность метода также способствуют упрощению анализа реальных объектов благодаря существенному упрощению процедуры пробоподготовки.

Таким образом, разработка подходов к определению продуктов разложения НДМГ является актуальной и крайне важной задачей. Использование метода ВЭЖХ-МС позволит проводить прямое одновременное экспрессное определение продуктов разложения НДМГ в почвах, характеризующихся сложностью матрицы, с высокой чувствительностью и высочайшей достоверностью.

Цель работы в данном направлении состояла в применении высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии для разработки методик определения продуктов трансформации НДМГ в почвах.

Целью работы в направлении 1.8. являлась разработка методики быстрого и одновременного высокочувствительного и селективного определения общего содержания фтор-, хлор-, бром-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений в органических растворах (экстрактах) на уровне  $10^{-7}\%$  и ниже, основанной на извлечении этих соединений из раствора, окислительной конверсии, поглощении продуктов конверсии и анализе абсорбата методом ионной хроматографии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методику прямого высокочувствительного определения общего содержания фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в водных и органических растворах, основанную на окислительной конверсии, поглощении продуктов конверсии и анализе абсорбата на содержание образовавшихся анионов методом ионной хроматографии (ИХ);
- разработать методику одновременного и высокочувствительного определения общего содержания фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических растворах, основанную на выделении этих соединений из органического раствора, окислительной конверсии концентрата определяемых соединений, поглощении продуктов конверсии и анализе всего абсорбата на содержание образовавшихся анионов, соответствующих определяемым элементам, методом ИХ.

Целью работы в этом направлении являлась также разработка методики для одновременного определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-, P- и S-органических соединений в жидких продуктах нефтепереработки, основанной на

высокотемпературной окислительной конверсии пробы в потоке чистого кислорода, абсорбции продуктов конверсии и ионно-хроматографическом анализе всего абсорбата в изократических условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать способ ионно-хроматографического анализа больших проб водных растворов анионов на уровне следов для обеспечения возможности анализа всего абсорбата продуктов конверсии;
- разработать условия количественной конверсии различных F-, Cl-, Br-, S-органических соединений в органических растворах (особенно углеводородных) до определяемых анионов;
- провести анализ ряда образцов авиационных керосинов и бензинов на суммарное содержание определяемых элементов с использованием разработанных условий конверсии и разработать методику определения такого содержания в рассматриваемых нефтепродуктах.

2.2. Разработка путей синтеза наноструктурированных сорбентов для концентрирования пестицидов. Проведение исследований по концентрированию ПАУ.

**Синтез наноструктурированных сорбентов.** Полимеры с молекулярными отпечатками 2,4-Д синтезировали методом нековалентного импринтинга. Синтез осуществляли по механизму радикальной блочной полимеризации. В качестве функционального мономера использовали акриламид (АА), в качестве сшивающего агента этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА). Инициатором реакции полимеризации служил 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН). Полимеризацию инициировали нагреванием реакционной смеси до 63 °С в ультразвуковой ванне (термическая полимеризация под воздействием ультразвука – ТП-УЗ), нагреванием реакционной смеси до 63 °С без воздействия ультразвука (ТП), и ультрафиолетовым облучением при низких температурах (фотополимеризация – ФП). Кроме того, был синтезирован ПМО с отпечатками 2,4-Д методом суспензионной полимеризации (СП). Мешающее воздействие кислорода

исключали, проводя синтез в инертной атмосфере аргона. В реакционной смеси поддерживали постоянным отношение АА:2,4-Д=1:1. Синтез осуществляли в смеси метанола с водой (4:1) и силиконовом масле (полиметилсилоксановой жидкости – ПМС 400). Одновременно с ПМО, но в отсутствие 2,4-Д получали полимеры сравнения (ПС). Для оценки влияния природы молекулы-темплата были синтезированы сорбенты с отпечатками двух других хлорсодержащих пестицидов – дикамбы и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ола. Выбор пар ФМ-Т обусловлен принципиальной возможностью образования в реакционной смеси ассоциатов между этими компонентами преимущественно за счет межмолекулярных водородных связей. Условия синтеза полимеров были оптимизированы путем варьирования соотношения ФМ:Т и природы растворителя в реакционной смеси. Ниже приведены методики синтеза ПМО.

**1. Синтез методом ТП-УЗ.** В бюкс помещали 2,35 ммоль 2,4-Д и растворяли ее в 3,2 мл смеси метанол-вода (4:1). К раствору прибавляли 2,35 ммоль (0,168 г) акриламида и помещали в холодильник на 1 час. Затем в раствор добавляли 15,7 ммоль (2,96 мл) ЭГДМА и 0,24 ммоль (0,04 г) АИБН. Смесь продували аргоном в течение 15 мин. Полимеризацию проводили в ультразвуковой ванне В 1510-DTH «Branson» (США) при температуре 63 °С в течение 16 часов.

**2. Синтез методом ТП.** Поступали как в методике 1, но после продувки аргоном полимеризацию проводили в термостате при постоянной температуре 63 °С в течение 16 часов.

**3. Синтез методом ФП.** Поступали как в методике 1, но после продувки аргоном полимеризацию проводили в течение 16 часов при температуре 0 °С при облучении светом с длиной волны 365 нм (ультрафиолетовая лампа Vilber Lourmat, мощность 6W).

**4. Синтез методом СП.** Вместо бюкса использовали колбу. Поступали как в методике 1, но после продувки аргоном к смеси приливали 50 мл силиконового масла (полиметилсилоксановой жидкости – ПМС 400) и диспергировали содержимое колбы на механическом вибросмесителе в течение 15 мин. Полимеризацию проводили в термостате при постоянной температуре 63 °С в течение 16 часов под воздействием ультразвука.

**Подготовка сорбентов к работе.** Полимеры, полученные методом блочной полимеризации, растирали в агатовой ступке, просеивали на лабораторных ситах и отбирали фракцию с размером частиц 250 – 400 мкм. Измельченные сорбенты промывали смесью метанол:уксусная кислота (9:1) до полного удаления темплата в промывной жидкости, контроль осуществляли спектрофотометрически. Затем полимеры промывали смесью метанол: вода (3:1) для удаления уксусной кислоты и высушивали на воздухе. Непосредственно перед сорбцией навеску сорбента промывали  $1 \cdot 10^{-3}$  М HCl. Частицы сорбента, синтезированного методом суспензионной полимеризации, отфильтровывали на бумажном фильтре, отмывали от силиконового масла толуолом и удаляли темплат по методике, описанной выше.

В табл. 1 перечислены все синтезированные ПМО и соответствующие ПС, масса которых составляла 3 г.

**Оценка удельной поверхности синтезированных сорбентов.** Удельную поверхность полимеров определяли из низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции. Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, показал, что в большинстве случаев полимеры с отпечатками 2,4-Д и двух других соединений имеют более развитую поверхность по сравнению с соответствующими ПС.

**Таблица 1.** Синтезированные ПМО и соответствующие ПС

Сорбент	Метод полимеризации	АА:Т	Растворитель (мл), соотношение	$S_{уд}$ , (м <sup>2</sup> /г)
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота				
ПМО <sub>1</sub>	ТП-УЗ	1:0,25	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	45
ПС <sub>1</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	2,3
ПМО <sub>2</sub>	ТП-УЗ	1:0,5	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	315
ПС <sub>2</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	7,9
ПМО <sub>3</sub>	ТП-УЗ	1:1	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	342
ПС <sub>3</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	8,6
ПМО <sub>4</sub>	ТП-УЗ	1:2	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	343
ПС <sub>4</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	7,9
ПМО <sub>5</sub>	ТП-УЗ	1:1	CH <sub>3</sub> OH (3,2)	324
ПС <sub>5</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH (3,2)	152
ПМО <sub>6</sub>	ТП-УЗ	1:0,5	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=3:1	14
ПС <sub>6</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=3:1	1,9
ПМО <sub>7</sub>	ТП-УЗ	1:2	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=7,3:1	301
ПС <sub>7</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=7,3:1	7,1
ПМО <sub>8</sub>	ТП	1:1	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	128
ПС <sub>8</sub>	ТП		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	68

ПМО <sub>9</sub>	ФП	1:1	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	33
ПС <sub>9</sub>	ФП		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	32
ПМО <sub>10</sub>	СП	1:1	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1,	37,5
ПС <sub>10</sub>	СП		50 мл силиконового масла ПМС 400	31,8
Дикамба (3,6-Дихлор-2-метоксибензойная кислота)				
ПМО <sub>11</sub>	ТП-УЗ	1:1	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	126
ПС <sub>11</sub>			CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	14
(RS)-1-п-Хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ол				
ПМО <sub>12</sub>	ТП-УЗ	1:1	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	55
ПС <sub>12</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O (3,2)=4:1	13
ПМО <sub>13</sub>	ТП-УЗ	1:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3,2)	73
ПС <sub>13</sub>	ТП-УЗ		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3,2)	18

На примере полимеров, при синтезе которых использовали одинаковое соотношение АА:2,4-Д=1:1, установлено, что удельная поверхность ПМО (указана в скобках, м<sup>2</sup>/г) зависит от их способа получения (указан в скобках) и уменьшается при переходе от ПМО<sub>3</sub>, (342, ТП-УЗ) к ПМО<sub>8</sub>, (128, ТП), к ПМО<sub>10</sub> (37,5, СП) и далее к ПМО<sub>9</sub> (33, ФП). Способ получения полимеров оказывает влияние и на удельную поверхность ПС, которая изменяется следующим образом: ТП-УЗ (ПС<sub>3</sub>, 8,6), ТП (ПС<sub>8</sub>, 68), СП (31,8) и ФП (ПС<sub>9</sub>, 32).

На примере полимеров с отпечатками 2,4-Д, синтезированных методом ТП-УЗ, показано, что величина удельной поверхности (указана в скобках, м<sup>2</sup>/г) возрастает при увеличении соотношения АА:2,4-Д в реакционной смеси от 1:0,25 (45) до 1:0,5 (315), и далее до 1:1 (342) и не изменяется при дальнейшем увеличении соотношения до 1:2 (343).

По-видимому, введенная в реакционную смесь 2,4-Д, наряду с растворителем, выступает в качестве порообразователя. Это предположение подтверждают данные, полученные при сравнении трех пар полимеров, синтезированных с одинаковым соотношением АА:2,4-Д: 1:0,5 (ПМО<sub>2</sub>, ПМО<sub>6</sub>), 1:1 (ПМО<sub>3</sub>, ПМО<sub>5</sub>) и 1:2 (ПМО<sub>4</sub>, ПМО<sub>7</sub>), но с разным количеством метанола в реакционной смеси. При меньшем содержании 2,4-Д в реакционной смеси удельная поверхность в большей степени зависит от содержания метанола и возрастает с увеличением его количества при переходе от ПМО<sub>6</sub> (14) к ПМО<sub>2</sub> (315). Напротив, при большем содержании 2,4-Д в реакционной смеси различия в удельной поверхности ПМО, синтезированных в присутствии разных количеств метанола становятся менее заметными (м<sup>2</sup>/г): 342 для ПМО<sub>3</sub> и 324 для ПМО<sub>5</sub>; 343 для ПМО<sub>4</sub> и 301 для

ПМО<sub>7</sub>. На величину удельной поверхности влияет природа молекулы-темплата, что видно на примере пар полимеров, при синтезе которых использовали одинаковый состав реакционной смеси, а варьировали только молекулу-темплат. Удельная поверхность полимеров с отпечатками 2,4-Д, 3,6-ДМБ и RS, синтезированных с соотношением АА:Т=1:1, оказалась равной соответственно 342, 126 и 55 м<sup>2</sup>/г.

**Исследование сорбционных свойств материалов с молекулярными отпечатками пестицидов.** Исследование сорбционных свойств новых материалов проводили с привлечением результатов изучения распределения веществ в системе твердое тело – жидкость и построения изотерм сорбции (при варьировании состава растворов). Поскольку важными ожидаемыми свойствами полимеров с молекулярными отпечатками являются эффективность извлечения и способность распознавать молекулу-темплат, при оценке их сорбционных свойств сравнивали не только степени извлечения (коэффициенты распределения), но и значения импринтинг-факторов (IF). Импринтинг-факторы рассчитывали на линейных участках изотерм сорбции как отношение коэффициента распределения сорбируемого соединения при использовании ПМО к коэффициенту распределения этого соединения в случае ПС.

Из сравнения степеней извлечения, коэффициентов распределения и значений импринтинг-факторов 2,4-Д и двух других хлорсодержащих пестицидов на ПМО и соответствующих ПС (табл. 2) видно, что все синтезированные ПМО в той или иной степени обладают способностью к повторному связыванию 2,4-Д, 3,6-ДМБ и RS. Изучено влияние на селективность и эффективность ПМО различных факторов, варьируемых на стадии их синтеза: способа получения ПМО, соотношения ФМ:Т в реакционной смеси, природы целевой молекулы-темплата.

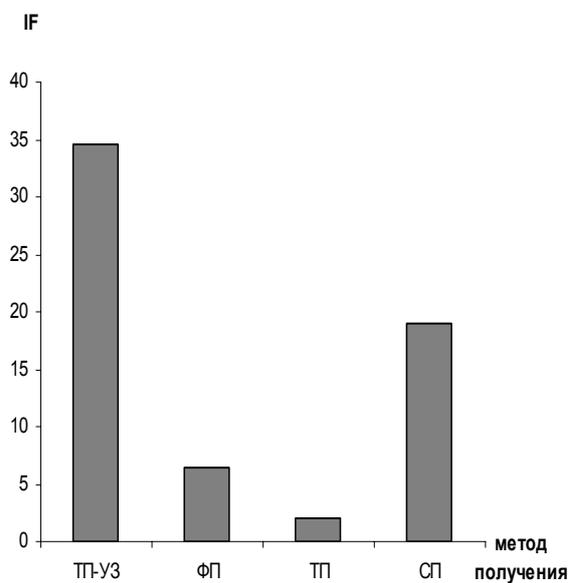
**Таблица 2.** Степени извлечения (R, %), коэффициенты распределения (D) и значения импринтинг-факторов на полимерах с молекулярными отпечатками и соответствующих им полимерах сравнения.

$C = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{HCl} = 0,01$  М,  $V = 5$  мл,  $m_s = 0,040 \pm 0,001$  г,  $t = 60$  мин,  $n=3$ ,  $P=0,95$

Сорбент	R, %	D	IF
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота			
ПМО <sub>1</sub>	48 ± 1	115	1,3
ПС <sub>1</sub>	41 ± 1	87	

ПМО <sub>2</sub>	82± 2	569	6,6
ПС <sub>2</sub>	41± 2	87	
ПМО <sub>3</sub>	96 ± 3	3000	34,5
ПС <sub>3</sub>	41 ± 3	87	
ПМО <sub>4</sub>	67± 2	254	2,9
ПС <sub>4</sub>	41± 2	87	
ПМО <sub>5</sub>	99± 2	12375	11,0
ПС <sub>5</sub>	90± 2	1125	
ПМО <sub>6</sub>	77± 3	418	3,1
ПС <sub>6</sub>	52± 3	135	
ПМО <sub>7</sub>	69± 2	278	2,4
ПС <sub>7</sub>	48± 2	115	
ПМО <sub>8</sub>	92± 3	1438	2,0
ПС <sub>8</sub>	85± 2	708	
ПМО <sub>9</sub>	81± 2	547	6,4
ПС <sub>9</sub>	41± 2	86	
ПМО <sub>10</sub>	98± 2	6125	19
ПС <sub>10</sub>	72±3	322	
3,6-Дихлор-2-метоксибензойная кислота			
ПМО <sub>11</sub>	60±2	188	1,6
ПС <sub>11</sub>	48± 3	115	
(RS)-1-п-Хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ол			
ПМО <sub>12</sub>	68± 3	265	2,9
ПС <sub>12</sub>	42± 3	91	
ПМО <sub>13</sub>	78± 3	443	5,0
ПС <sub>13</sub>	42± 3	91	

**Влияние способа получения** на сорбционные свойства ПМО изучено на примере четырех пар полимеров, при синтезе которых поддерживали постоянным отношение AA:2,4-Д=1:1 (ПМО<sub>3</sub>/ПС<sub>3</sub>, ПМО<sub>8</sub>/ПС<sub>8</sub>, ПМО<sub>9</sub>/ПС<sub>9</sub>, ПМО<sub>10</sub>/ПС<sub>10</sub>). Установлено, что способ получения ПМО оказывает значительное влияние не только на эффективность сорбентов (табл. 2), но и на способность к повторному связыванию 2,4-Д (рис. 1).



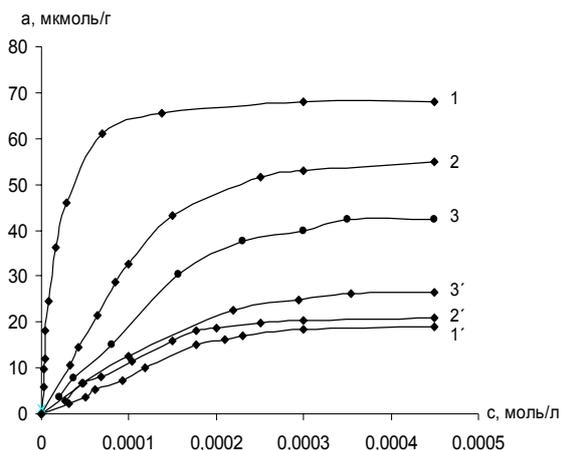
**Рис. 1.** Значения импринтинг-факторов для полимеров, синтезированных с помощью различных способов.

$C_{\text{HCl}}=0,01 \text{ M}$ ,  $V=5 \text{ мл}$ ,  $m_S=0,040\pm 0,001 \text{ г}$ ,  $t=60 \text{ мин}$ .

Для полимеров, синтезированных методом блочной полимеризации, значения IF изменяются от 34,5 (ПМО<sub>3</sub>, ТП-УЗ) до 6,4 (ПМО<sub>9</sub>, ФП) и далее до 2 (ПМО<sub>8</sub>, ТП); ПМО<sub>10</sub>, синтезированный методом суспензионной полимеризации, по своим сорбционным свойствам уступает ПМО<sub>3</sub> (R=98%, IF=19).

**Влияние соотношения функциональный мономер:темплат в реакционной смеси** на сорбционные свойства ПМО изучено на примере четырех пар полимеров (ПМО<sub>1</sub> – ПМО<sub>4</sub> и ПС<sub>1</sub> – ПС<sub>4</sub>). Как видно из табл. 2 значения импринтинг-факторов возрастают при изменении соотношения ФМ:Т от 1:0,25 до 1:0,5 и далее к 1:1, и уменьшаются при увеличении соотношения до 1:2.

**Влияние природы целевой молекулы-темплата** на сорбционные свойства ПМО изучено на примере пар полимеров с отпечатками 2,4-Д (ПМО<sub>3</sub> и ПС<sub>3</sub>), дикамбы (ПМО<sub>11</sub> и ПС<sub>11</sub>) и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ола (ПМО<sub>12</sub> и ПС<sub>12</sub>). При синтезе этих пар полимеров поддерживали постоянным отношение АА:Т=1:1 и состав компонентов в реакционной смеси. Из сравнения изотерм сорбции (рис. 2) видно, что лучшей способностью к повторному связыванию целевой молекулы-темплата обладает полимер с отпечатком 2,4-Д. По-видимому, водородная связь между стерически доступной карбоксильной группой 2,4-Д и амидной – мономера (акриламида) играет важную роль в получении "качественных" ПМО.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции 2,4-Д, (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ола и дикамбы на полимерах с отпечатками этих соединений (1—3) и соответствующих полимерах сравнения (1'—3').

$C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ М}$ ,  $V = 5 \text{ мл}$ ,  $m_S = 0,040 \pm 0,001 \text{ г}$ ,  $t = 60 \text{ мин}$ . Сорбенты: ПМО<sub>3</sub>, ПС<sub>3</sub> (1, 1'); ПМО<sub>11</sub>, ПС<sub>11</sub> (3, 3'); ПМО<sub>12</sub>, ПС<sub>12</sub> (2, 2').

**Оценка селективности материалов с отпечатками 2,4-Д, синтезированных с помощью различных подходов.** Для оценки селективности синтезированных нами сорбентов с отпечатками 2,4-Д мы изучили сорбцию на них структурно родственных соединений. Сравнивали пары полимеров на основе АА, синтезированные методом термической полимеризации с использованием ультразвука (ПМО<sub>3</sub>, ПС<sub>3</sub>) и без использования ультразвука (ПМО<sub>8</sub>, ПС<sub>8</sub>), пары полимеров, синтезированные методами фотополимеризации (ПМО<sub>9</sub>, ПС<sub>9</sub>), и суспензионной полимеризации (ПМО<sub>10</sub>, ПС<sub>10</sub>). На этих сорбентах в статическом режиме изучена сорбция 2,4-Д и некоторых структурно родственных соединений: 3,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (3,4-Д), 2,4-дихлорфенола, 2- 3- и 4-хлорфенола, дикамбы и 4-гидроксibenзойной кислоты (4-ГБК). Показано, что все изученные сорбенты лучше всего сорбируют 2,4-Д. Ниже приведены ряды селективности, построенные в соответствии с уменьшением значения IF (указаны в скобках):

ПМО<sub>3</sub>: 2,4-Д (34,5) > 3,4-Д (15,4) > 4-хлорфенол (3,1) > 4-ГБК (2,2) > дикамба (1,9) > 3-хлорфенол (1,8) > 2,4-дихлорфенол (1,6), 2-хлорфенол (1,6).

ПМО<sub>8</sub>: 2,4-Д (2,0) > 3,4-Д (1,6) > 2,4-дихлорфенол (1,5), 4-хлорфенол (1,5), 3-хлорфенол (1,5), 4-ГБК (1,5) > дикамба (1,4), 2-хлорфенол (1,4).

ПМО<sub>9</sub>: 2,4-Д (6,4) > 3,4-Д (1,8) > 2,4-дихлорфенол (1,5) > 4-ГБК (1,4) > 4-хлорфенол (1,2), 3-хлорфенол (1,2) > 2-хлорфенол (1,0), дикамба (1,0).

ПМО<sub>10</sub>: 2,4-Д (19) > 3,4-Д (11) > дикамба (2,7) > 4-хлорфенол (2,3) > 3-хлорфенол (2,0) > 2-хлорфенол (1,5) > 2,4-дихлорфенол (1,2), 4-ГБК (1,2).

Таким образом, в соответствии с ТЗ, синтезирована серия из 13-ти лабораторных образцов новых наноструктурированных сорбентов массой 3 г каждого на основе акриламида с отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), дикамбы и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола для концентрирования пестицидов. Эти сорбенты обеспечивают извлечение целевых компонентов из растворов на 95-100%.

**Проведение исследований по концентрированию ПАУ. Сорбция в статических условиях.** Для выбора наиболее эффективных сорбентов применяли математическое моделирование динамики сорбции. Для использования так называемых «линейных» моделей необходимо установление области линейности изотермы сорбции, поэтому исследовали сорбцию в статических условиях. Эксперименты, проводимые в статических условиях, позволяют определить такие важные характеристики сорбционной системы, как коэффициент распределения и время установления сорбционного равновесия.

Непосредственно перед проведением статического эксперимента сорбенты кондиционировали (смачивали сорбент смешивающимся с водой растворителем) ацетонитрилом.

Для установления времени достижения равновесия в сорбционных системах получены зависимости степени извлечения нафталина от времени встряхивания. Показано, что время установления сорбционного равновесия не превышало 30 мин.

Получены изотермы сорбции нафталина и бифенила на фторопластовых сорбентах. Коэффициенты распределения нафталина и диапазоны линейности приведены в табл. 3. Изотермы сорбции соединения на сорбентах Ф-2М и Ф-40П при содержании ацетонитрила в растворе 5% представлены на рис. 3. Область линейности  $2 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-5} \text{M}$ . При повышении концентрации нафталина более чем  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , изотерма выходит на плато, что свидетельствует о плотном заполнении монослоя.

**Таблица 3.** Характеристики сорбции гидрофобных соединений на фторопластовых полимерах в статических условиях.

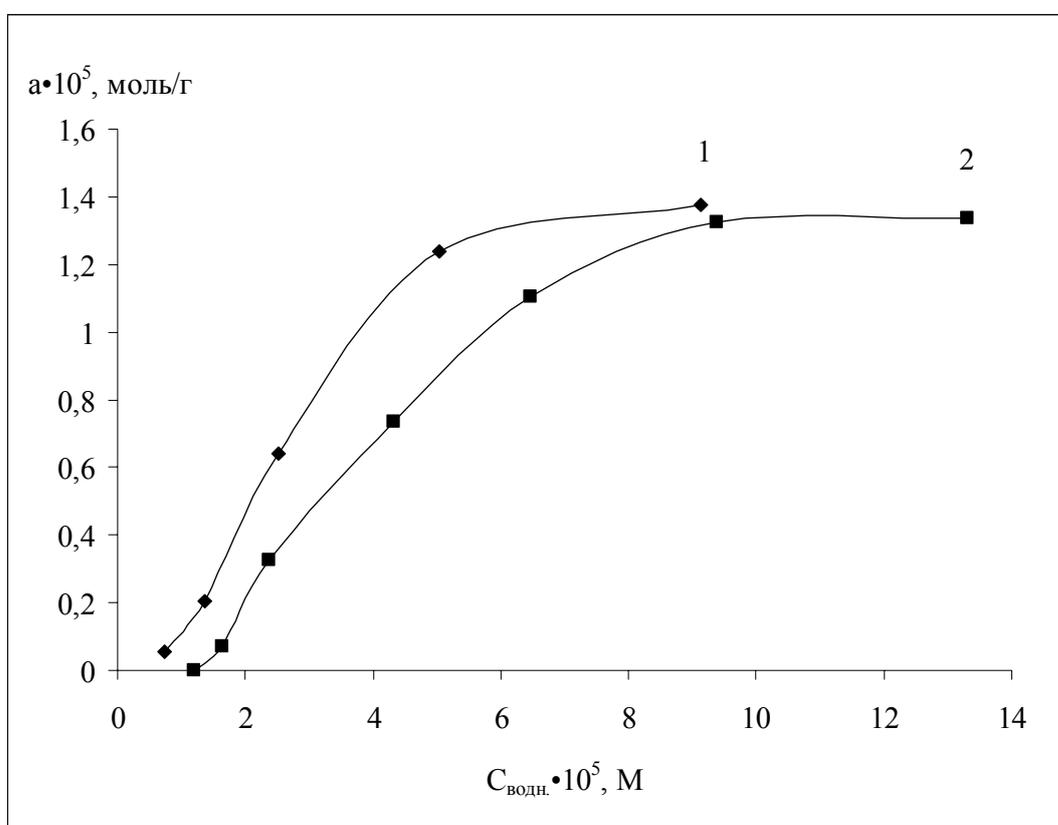
Сорбент	Извлекаемое	$K_d$ , мл/г	R, %	Диапазон линейности
---------	-------------	--------------	------	---------------------

	соединение			изотерм сорбции, $10^5 \times M$
Ф-2М	Нафталин	$100 \pm 70$	$20 \pm 8$	1.0 – 6.0
Ф-2М	Бифенил	538	_*	0.5 – 2.5
Ф-2М	Аценафтен	565	-	0.2 – 0.6
Ф-40П	Нафталин	$200 \pm 200$	$50 \pm 10$	1.0 – 4.0
Ф-40П	Бифенил	534	-	0.5 – 2.5
Ф-50 №1	Нафталин	$80 \pm 40$	$30 \pm 9$	4.0 – 5.5
Ф-50 №3	То же	$80 \pm 20$	$30 \pm 7$	3.0 – 6.0
Ф-4ПН20	--/	$5 \pm 20$	-	-
Ф-3	--/	$200 \pm 200$	$50 \pm 10$	0.5 – 2.0
Ф-40Ш	--/	$200 \pm 200$	$50 \pm 20$	1.0 – 5.0
Ф-42Л	--/	$200 \pm 100$	$40 \pm 10$	1.0 – 4.0
Ф-2Ммультиц	--/	$400 \pm 200$	$60 \pm 10$	0.2 – 3.0
Ф-4Ан	--/	$100 \pm 20$	$30 \pm 9$	1.0 – 6.0
Ф-4Д	--/	$60 \pm 50$	$20 \pm 7$	3.5 – 5.0
Ф-4ДМ	--/	$200 \pm 100$	$40 \pm 30$	3.0 – 5.0
Ф-4М	--/	$100 \pm 50$	$30 \pm 7$	0.7 – 5.0
Ф-4МБ	--/	$90 \pm 30$	$30 \pm 10$	4.5 – 7.0
Ф-4мод	--/	$80 \pm 30$	$30 \pm 9$	4.0 – 6.0
Ф-4ПН	--/	$40 \pm 30$	$20 \pm 7$	1.0 – 6.5
Ф-4ПН90	--/	$80 \pm 40$	$20 \pm 7$	4.0 – 5.0
Ф-4ТГ	--/	$100 \pm 50$	$30 \pm 9$	1.0 – 5.5

\* нет данных

Емкость монослоя  $a_m$  (значение удельной сорбции при плотном заполнении мономолекулярного сорбционного слоя) позволяет оценить удельную поверхность сорбента  $S_{уд} = a_m \cdot \omega_m \cdot N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро, в том случае если известна площадь  $\omega_m$ , занимаемая молекулой сорбата в плотном монослое. Так, при емкости монослоя, равной  $1.5 \times 10^{-5}$  мМ/г, и площади молекулы нафталина, приблизительно равной  $1 \text{ нм}^2$ , расчетные значения удельной поверхности сорбентов Ф-40П и Ф-2М составили 9.0 и 8.3 м<sup>2</sup>/г. Величины поверхности этих сорбентов, определенные

методом тепловой десорбции азота, равны 9.07 и 8.37 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Близкие значения величин, полученных двумя способами, свидетельствуют в пользу гипотезы о мономолекулярном заполнении поверхности фторопластов нафталином. В связи с тем, что при сорбции веществ на фторопластовых сорбентах обычно реализуются только неспецифические взаимодействия, эффективность сорбции зависит в основном от величины поверхности полимеров. Действительно, коэффициенты распределения нафталина, рассчитанные в области линейности изотермы сорбции, при использовании Ф-40П и Ф-2М равны соответственно 200 и 100 см<sup>3</sup>/г, а при сорбции на Ф-4ПН20 (3.2 м<sup>2</sup>/г) – менее 5 см<sup>3</sup>/г (табл. 3).



**Рис. 3.** Изотермы сорбции нафталина на фторопластовых сорбентах. Использовали сорбенты Ф-40П (1) и Ф-2М (2). Содержание ацетонитрила в растворе составляло 5%.

Также были получены изотермы сорбции бифенила и аценафтена на сорбентах Ф-2М и Ф-40П. Сорбция исследуемых веществ на этих сорбентах характеризуется коэффициентами распределения от 100 до 565.

Как видно из табл. 3, бифенил и аценафтен извлекаются на сорбенте Ф-2М лучше, чем нафталин, это является следствием большей гидрофобности этих соединений,  $\log K_{ow}$  для нафталина, бифенила и аценафтена равен 3.36, 3.98 и 4.42 соответственно.

Таким образом, использование линейных моделей динамики сорбции для описания сорбции на всех перечисленных сорбентах правомочно при концентрации микрокомпонента в растворе, поступающем в колонку с сорбентом, не превышающей  $3 \times 10^{-5}$  М для нафталина,  $2 \times 10^{-5}$  М для бифенила и  $3 \times 10^{-6}$  М для аценафтена.

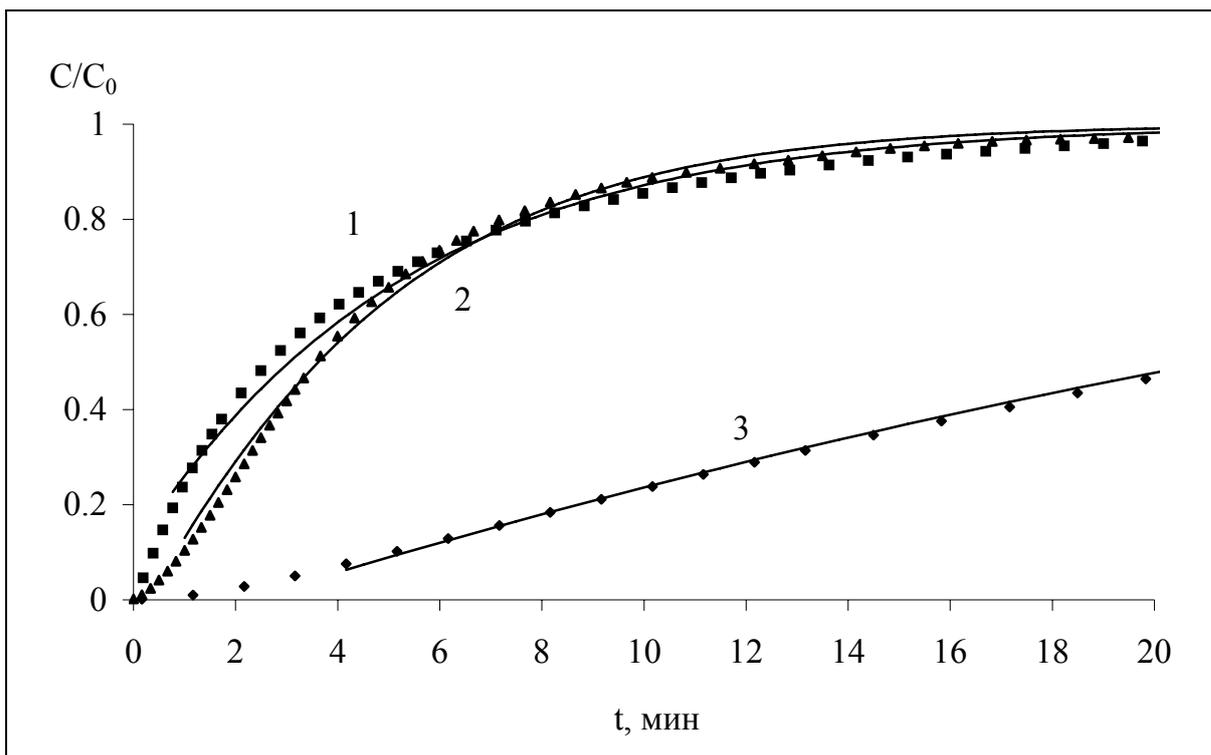
*Сорбция в динамических условиях.* Для оптимизации условий концентрирования и выбора эффективных сорбентов с использованием линейной модели динамики сорбции в настоящей работе были определены кинетические и термодинамические параметры сорбции. Для этого получены динамические выходные кривые сорбции нафталина на сорбентах Ф-4ТГ, Ф-42Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-40Ш и Ф-40П, а также бифенила и аценафтена на сорбенте Ф-2М. Получить динамические выходные кривые антрацена и пирена не удалось, т.к. вследствие их низкой растворимости приготовить раствор с концентрацией  $1 \times 10^{-5}$  М в 5% ацетонитриле невозможно, а получать динамическую выходную кривую для раствора с меньшей концентрацией пришлось бы в течении очень длительного времени. Поэтому мы исходили из предположения, что условия извлечения менее гидрофобных соединений подходят и для более гидрофобных, если нет принципиальных отличий в их структуре и механизме извлечения.

Доказывали возможность применения линейной модели динамики сорбции для описания сорбции гидрофобных органических соединений на фторопластовых сорбентах, сравнивали остаточную дисперсию модели и дисперсию воспроизводимости экспериментальных данных. Нашли, что остаточная дисперсия модели на два порядка меньше дисперсии воспроизводимости результатов эксперимента, а это означает, что линейные модели внешнедиффузионной динамики сорбции удовлетворительно описывают динамические выходные кривые нафталина, бифенила и аценафтена на исследуемых сорбентах (рис. 4).

Основываясь на данных о механизме массопереноса, рассчитывали физико-химические характеристики для перечисленных сорбционных систем (табл. 4). При

внешнедиффузионной кинетике массопереноса этими характеристиками являются коэффициент массопереноса соединения в растворе  $\beta$  и коэффициент распределения  $K_d$ .

Коэффициент массопереноса  $\beta$  учитывает вклад конвекции, молекулярной и продольной диффузии, и определяется свойствами жидкой фазы и микрокомпонента, эффективной поверхностью раздела фаз, гидродинамикой потока.



**Рис. 4.** Динамические выходные кривые сорбции нафталина на фторопластовых сорбентах.

Нафталин извлекали на сорбентах Ф-2М (1), Ф-40П (2) и Ф-4АН (3). Экспериментальные данные - точки, расчетные кривые – сплошные линии. Концентрация нафталина  $5 \times 10^{-5}$  М, содержание ацетонитрила 5%, скорость пропускания раствора 1.5 мл/мин, объем колонки с сорбентом 0.5 (1, 2), 4 (3) мл.

**Таблица 4.** Кинетические и термодинамические характеристики сорбции нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах.

Сорбенты	Соединения	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$\Gamma$ , мл/мл	$\beta$ , 1/с	$K_d$ , мл/г
Ф-4ТГ	Нафталин	0.5	14	0.26	18

Ф-42Л	То же	1.2	31	0.33	38
Ф-4ПН	--	1.4	18	0.24	22
Ф-4АН	--	2.5	25	0.23	31
Ф-4М	--	4.0	16	0.28	20
Ф-4МБ	--	5.7	20	0.25	24
Ф-40Ш	--	7.4	61	0.87	77
Ф-2М	--	8.37	78	0.25	228
Ф-2М	Бифенил	8.37	257	0.31	764
Ф-2М	Аценафтен	8.37	408	0.34	1183
Ф-40П	Нафталин	9.07	88	0.53	229
Si-C <sub>18</sub>	То же	270	267	15.11	333

Коэффициент распределения  $K_d$  отражает термодинамику сорбции и определяется силой взаимодействия сорбента и сорбируемого соединения. Коэффициент распределения зависит от величины удельной поверхности сорбента. Так, из табл. 4. видно, что сорбенты Ф-2М и Ф-40П заметно лучше сорбируют нафталин по сравнению с другими сорбентами, площадь поверхности которых меньше. Также октадецилсиликагель, имеющий намного большую поверхность по сравнению с фторопластами, лучше извлекает нафталин.

Для сравнения эффективности сорбентов были рассчитаны значения максимально достижимой эффективности концентрирования  $CE_{max}$  для каждой сорбционной системы, а затем, на основании полученных значений, были выбраны сорбенты, обеспечивающие наибольшую эффективность концентрирования. Для расчета  $CE_{max}$  необходимо задать значение коэффициента концентрирования  $K_{конц}$  и степени извлечения  $R$ . Рассчитанные значения  $CE_{max}$  и соответствующие времена сорбции при концентрировании аценафтена, бифенила и нафталина приведены в табл. 5. Расчеты проводили для степеней извлечения 95% и 90%, и коэффициента концентрирования 10, 50 и 100.

**Таблица 5.** Расчетные значения максимально достижимой эффективности концентрирования  $CE_{max}$  и соответствующего ей времени сорбции  $t$  при концентрировании нафталина, бифенила и аценафтена.

Сорбенты	Соединения	$K_{\text{conc}}$	R=95%		R=90%	
			$CE_{\text{max}}$ , 1/мин	t, мин	$CE_{\text{max}}$ , 1/мин	t, мин
Ф-4ТГ	Нафталин	10	0.028	5	0.039	4
Ф-42Л	То же	10	0.063	3	0.081	3
Ф-4ПН	--	10	0.028	7	0.038	6
Ф-4АН	--	10	0.041	4	0.053	4
Ф-4М	--	10	0.036	4	0.048	4
Ф-4МБ	--	10	0.038	4	0.050	4
Ф-40Ш	--	50	0.039	4	0.45	4
Ф-2М	--	50	0.062	27	0.065	23
Ф-2М	Бифенил	100	0.067	34	1.433	32
Ф-2М	Аценафтен	100	0.069	37	1.625	34
Ф-40П	Нафталин	50	0.075	11	0.079	10
Si-C <sub>18</sub>	То же	100	2.714	0.7	3.512	0.6

Таким образом, например, для достижения степени извлечения бифенила на колонке с сорбентом Ф-2М  $R=95\%$  и коэффициента концентрирования  $K_{\text{конц}}=100$  можно пропускать раствор с заданной концентрацией со скоростью 7.5 объемов колонки в минуту, для этого потребуется 34 минут. Наилучшие результаты для нафталина (наибольшая  $CE_{\text{max}}$  и, соответственно, наименьшее время концентрирования) достигаются в случае использования Ф-40П (табл. 5.). Однако, этот сорбент не такой механически стабильный и не выдерживает нескольких циклов концентрирования в отличие от сорбента Ф-2М.

Для сорбента Ф-2М проведен расчет оптимальных условий концентрирования (размеры колонки, скорость прокачивания пробы, время концентрирования). При расчете использовали динамические выходные кривые нафталина на Ф-2М, полученные при разных скоростях потока. Расчеты приведены для извлечения нафталина, так как он является самым гидрофильным и, как следствие, менее удерживаемым, чем другие соединения; поэтому условия извлечения нафталина подходят и для более гидрофобных соединений.

Расчеты показали, что для достижения степени извлечения нафталина на сорбенте Ф-2М, равной 95%, при скорости пропускания 1.5 мл/мин, мы должны

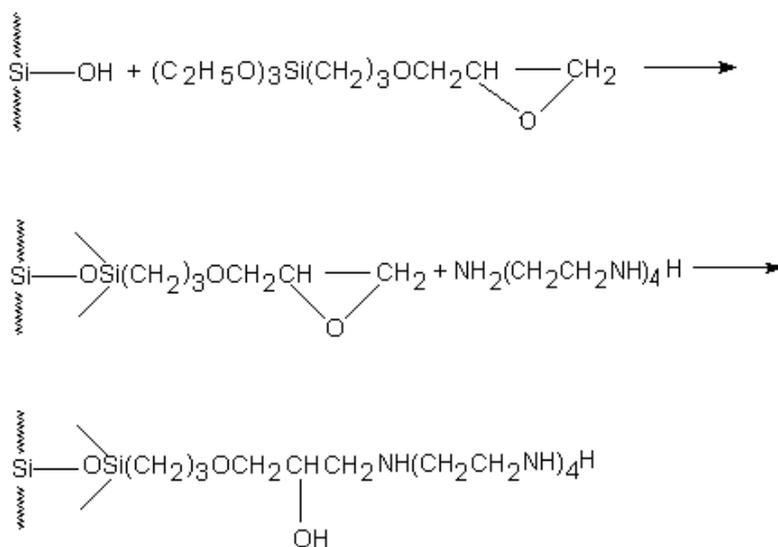
использовать колонку объемом 0.066 мл. В таком случае, время концентрирования займет 18 минут.

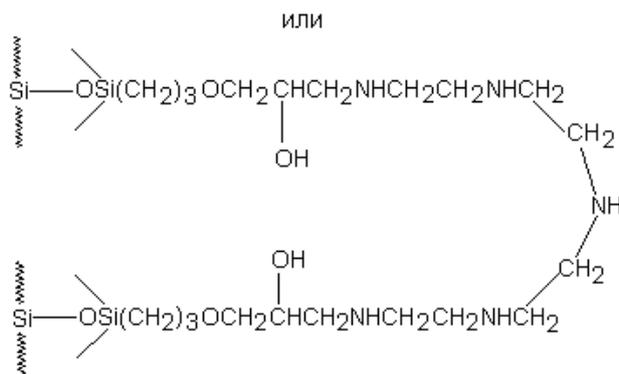
Для дальнейших экспериментов выбрали колонку объемом 0.06 мл и скорость пропускания 1 мл/мин. При увеличении скорости пропускания раствора через колонку с этим сорбентом противодавление резко возрастало. Гидрофобность антрацена и пирена выше, чем указанных соединений, поэтому мы предполагали, что в выбранных условиях они также должны извлекаться количественно.

2.3. Разработка лабораторных образцов анионообменных сорбентов на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов).

Материалы и реагенты: кремнеземы - Силохром С-120 (размер частиц 100 - 160 мкм, удельная поверхность 120 м<sup>2</sup>/г) и Силасорб Si-600 (размер частиц 7,5 мкм, удельная поверхность более 580 м<sup>2</sup>/г). В качестве модификаторов поверхности использовали этилендиамин, диэтилентриамин, тетраэтиленпентамин (ч.д.а.)

Сорбенты синтезировали по следующей схеме:





*Методика синтеза.* Готовили смесь (200 мл диоксана, 800 мл воды и 49,6 г  $K_2CO_3$ ). В трехгорлую колбу с мешалкой помещали 70 мл полученной смеси, добавляли 22,5 мл ЭС-1 (3-глицидоксипропилтриэтоксисилана) и 20 мл этилендиамина (диэтилентриамина и тетраэтиленпентамина, соответственно) и нагревали 2 ч при перемешивании. Получался прочный гель, постепенно растворяющийся при добавлении 30 мл этанола и дальнейшем нагревании. Добавляли еще 20 мл диоксана и 30 мл исходной смеси и перемешивали 1 ч на магнитной мешалке. В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещали 200 г кремнезема Силохром С-120 или Силасорб Si-600 и 600 мл ацетатного буферного раствора (рН 5,45), смесь кипятили на водяной бане при перемешивании. Приливали реакцию смесь и нагревали 2,5 ч. Полученный сорбент массой 200 г несколько раз промывали большим объемом дистиллированной воды.

*Обсуждение результатов.* Сорбенты охарактеризовали на основе данных элементного анализа, потенциметрического кислотно-основного титрования (плотность прививки олигоэтиленаминов, буферная емкость сорбентов), по реакции с нингидрином и сорбции ионов меди(II). Полученные данные представлены в табл. 6. Прививка олигоэтиленаминов по эпоксигруппам позволяет достичь высокой плотности закрепленных функциональных групп – до 1,1 – 1,4 молекулы/нм<sup>2</sup>; это увеличивает ионообменную емкость сорбентов и позволяет использовать их для препаративного и полупрепаративного разделения. Все сорбенты синтезировали в количестве двух-трех лабораторных партий, свойства воспроизводились во всех партиях.

**Таблица 6.** Синтезированные анионообменные сорбенты.

Сорбент	En-SiO <sub>2</sub>	Dien-SiO <sub>2</sub>	Tetren-SiO <sub>2</sub>	
Матрица	Силохром	Силохром	Силохром	Silasorb
	C-120	C-120	C-120	Si 600
Функциональные группы	Этиленди-амин	диэтилен-триамин	тетраэтилен-пентамин	Тетраэтилен-пентамин
Плотность прививки, молекул/нм <sup>2</sup>	1,4	1,2	1,1	1,2
Размер частиц (мкм)	90 –100	90 –100	90 –100	7,5
pH-диапазон стабильности матрицы	1 - 8	1 - 8	1 - 8	1 - 8
Ионообменная емкость, ммоль/г	0,10	0,12	0,35	~1,0
Теоретическое содержание первичных аминогрупп от общего числа аминогрупп*, %	50	33,3	20	25
Интервал pH с постоянной буферной емкостью	3 – 6,5	4 – 7,5	3,5 – 8,5	3 – 8,5

По диапазону pH, в котором буферная емкость постоянна, по величине буферной емкости и кислотно-основным характеристикам оптимальным представляется сорбент с привитыми группами тетраэтиленпентамина. Кривые потенциометрического кислотно-основного титрования для сорбента Tetren-SiO<sub>2</sub> наиболее плавные, что говорит о перспективности формирования на нем градиентов pH для разделения биологически важных биполярных веществ. Сорбент с привитыми группами тетраэтиленпентамина является полифункциональным (т.к. содержит первичные и вторичные аминогруппы, а также эпоксигруппы) и проявляет полиэлектролитные свойства, что способствует созданию плавного градиента в более широком диапазоне pH и позволяет

использовать его для градиентного разделения сложных смесей веществ. Для градиентного разделения в варианте ВЭЖХ по аналогичной методике синтезировали сорбент на основе кремнезема Силасорб Si-600 с привитыми группами тетраэтиленпентамина. Полученный сорбент охарактеризован, результаты представлены в таблице.

Сорбент Tetren-SiO<sub>2</sub> на основе Силасорба Si-600 использовали для полупрепаративного отделения изоформ плазминогенов.

Таким образом, **в соответствии с ТЗ**, синтезирована серия из 4-х лабораторных образцов анионообменных сорбентов массой 200 г каждого на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов). Эти сорбенты характеризуются плотностью прививки олигоэтиленаминов 1,1 – 1,4 молекулы/ нм<sup>2</sup>, размер частиц составляют от 7,5 до 100 мкм.

2.4. Разработка методик сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-жидкостно-хроматографического определения органических токсикантов в водах.

**Методика концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты ( 2,4-Д ) с помощью высокоселективного наноструктурированного сорбента – полимера на основе акриламида с отпечатками 2,4-Д.** Концентрирование 2,4-Д проводили в динамическом режиме на микроколонке (l=15 мм, d=2,7 мм), заполненной ПМО<sub>3</sub> с отпечатками 2,4-Д с размером частиц менее 250 мкм. Перед использованием колонку промывали метанолом, затем дистиллированной водой, и непосредственно перед сорбцией 0,01 М раствором HCl. Скорость пропускания раствора через колонку поддерживали постоянной и равной 0,7 мл/мин. Размеры колонки были подобраны таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить количественное извлечение 2,4-Д, а с другой – провести его десорбцию минимальным объемом элюента.

Экспериментально установлено, что при пропускании через микроколону 25 и 100 мл водного раствора 2,4-Д с концентрацией  $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  в присутствии 0,01 М HCl она сорбируется на  $95 \pm 3\%$  и  $90 \pm 4\%$  соответственно ( $n = 3, P = 0,95$ ).

2,4-Д элюировали метанолом в противоточном режиме. Перед элюированием колону промывали 1 мл дистиллированной воды. Установлено, что при пропускании через колону 1 мл метанола 2,4-Д десорбируется на 95%, а увеличение объема элюента до 2 мл позволяет десорбировать это соединение на 99 %.

Правильность и воспроизводимость результатов определения 2,4-Д на микроколоне с размером частиц 250 – 400 мкм подтверждена методом «введено – найдено» в модельном растворе на основе водопроводной воды. Полученные результаты приведены в табл. 7.

**Таблица 7.** Проверка правильности методики динамического сорбционного концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты методом «введено-найдено» на микроколоне заполненной ПМО на основе акриламида с отпечатками 2,4-Д.  $V = 25$  мл,  $v = 0,7$  мл/мин,  $n = 3, P = 0,95$

Введено, мкг	Найдено, мкг	$m_{\text{ср}}$ , мкг	$S_r$
27,6	27,3	$27 \pm 2$	0,02
27,6	26,1		
27,6	26,3		

**Методика концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее последующего определения в элюате спектрофотометрическим методом.** Спектрофотометрическое определение 2,4-Д в элюате проводили с использованием хроматроповой кислоты. Известно, что в среде концентрированной серной кислоты 2,4-Д разлагается до формальдегида, который вступает во взаимодействие с хроматроповой кислотой с образованием окрашенного в вино-красный цвет продукта (570 нм). При оптимизации условий проведения спектрофотометрической реакции варьировали температуру, время нагревания раствора и концентрацию реагента. Установлено, что максимальный выход продукта наблюдается при 135 – 140°C, при этом время нагревания реакционной смеси не должно превышать 70 с.

При меньшем времени нагревания продукт не успевает образоваться, а при увеличении времени нагревания и температуры в системе начинают протекать конкурирующие процессы, связанные, по-видимому, с окислительной деструкцией хромотроповой кислоты. При варьировании концентрации хромотроповой кислоты установлено, что для образования окрашенного продукта ее необходимо вводить в реакционную смесь в большом избытке.

Метрологические характеристики методики спектрофотометрического определения 2,4-Д после сорбционного концентрирования на ПМО приведены в табл. 8.

Из сравнения пределов обнаружения видно, что сорбционное концентрирование на ПМО позволяет снизить предел обнаружения 2,4 Д до 5 мкг/л, что ниже ПДК для природной и питьевой воды в 200 и 6 раз соответственно. Правильность методики подтверждена методом «введено-найдено» при анализе модельного раствора, приготовленного на речной воде (р. Москва). При определении 90 мкг/л 2,4-Д найдено  $88 \pm 2$  мкг/л ( $s_r = 0,02$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ).

**Таблица 8.** Метрологические характеристики определения 2,4-Д спектрофотометрическим методом по реакции с хромотроповой кислотой

Вариант методики	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$C_{min}$ , мкг/мл
Без концентрирования	$A = 0,0333 \cdot C_{2,4-Д}$	1,5 – 44,0	0,3
Концентрирование на микроколонке, заполненной ПМО	$A = 1,7476 \cdot C_{2,4-Д}$	0,02 – 0,33	0,005

Таким образом, в соответствии с ТЗ, разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевой и природных водах, обеспечивающая определение целевого вещества с пределом обнаружения на уровне 0,16 ПДК для питьевых вод и 0,005 ПДК для природных вод.

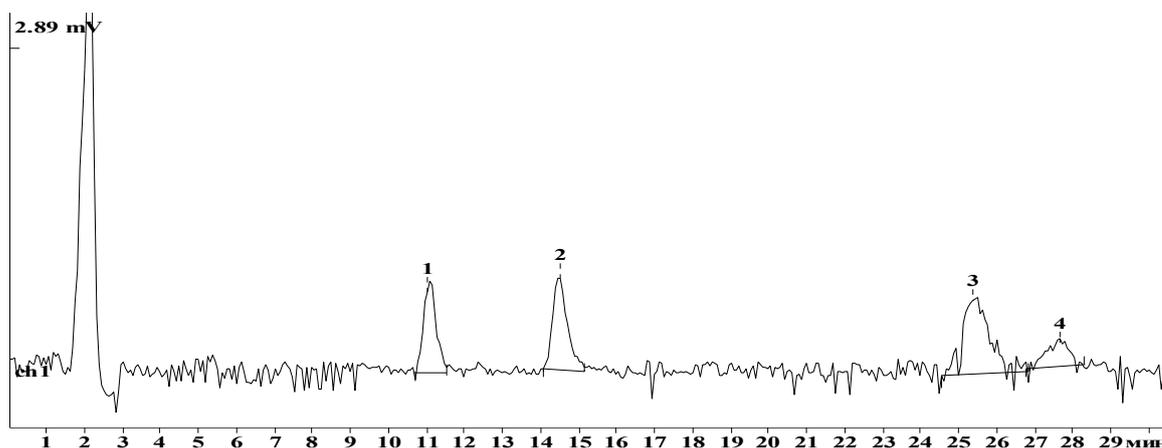
**Методика концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты дикамбы, 2-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола и ее последующего определения в элюате методом ВЭЖХ.** С целью разработки хроматографической методики определения 2,4-Д была изучена сорбция в динамических условиях 2,4-Д, дикамбы, 2-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола из 25 и 100 мл раствора. Эти соединения присутствовали в модельной смеси одновременно, причем концентрация каждого соединения была равна 1 мкг /мл при сорбции из 25 мл и 0,25 мкг /мл при сорбции из 100 мл. Контроль за сорбцией осуществляли хроматографически. Полученные результаты приведены в табл. 9. Установлено, что сорбированные соединения количественно десорбируются с микроколонки 1 мл метанола.

Оптимизированы условия хроматографического определения и разделения соединений: неподвижная фаза – Mightysil RP-18, подвижная фаза – ацетонитрил (35%):вода(64,9%):Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>(0,1%), скорость потока подвижной фазы – 1мл/мин, λ = 225 нм. На рис. 5 приведена хроматограмма модельной смеси после концентрирования из 25 мл. Характеристики методик определения соединений приведены в табл. 10.

**Таблица 9.** Степени извлечения 2,4-Д, 2-хлорфенола, дикамбы и 2,4-дихлорфенола на полимере с молекулярными отпечатками в динамических условиях

$C_{HCl}=0,01$  М,  $V=25$  мл, 100 мл  $v=0,7$  мл/мин,  $n=3$ ,  $P=0,95$

Соединение	V, мл	R, %	V, мл	R, %
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	25	95±3	100	90±4
2-Хлорфенол		40±4		33±2
2,4-Дихлорфенол		54±3		46±2
Дикамба		20±1		14±1



**Рис. 5.** Хроматограмма разделения модельной смеси, полученной после концентрирования соединений из 25 мл. 1 – 2-хлорфенол; 2 – дикамба; 3– 2,4-Д; 4 – 2,4-дихлорфенол. Концентрация каждого компонента в исходном растворе составляла 2 мкг/мл.

**Таблица 10.** Характеристики методик определения 2-хлорфенола, дикамбы, 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола методом ВЭЖХ без (I) и с предварительным концентрированием на микроколонке, заполненной ПМО, из 25 (II) и 100 (III) мл водного раствора

Соединение	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл			C <sub>min</sub> , мкг/мл		
	I	II	III	I	II	III
2-Хлорфенол	2 – 50	0,1 – 2	0,025 – 0,5	0,4	0,10	0,02
Дикамба	1 – 50	0,1 – 2	0,025 – 0,5	0,2	0,08	0,01
2,4-Д	2 – 50	0,1 – 2	0,025 – 0,5	0,4	0,06	0,01
2,4-Дихлорфенол	2 – 50	0,1 – 2	0,025 – 0,5	0,4	0,06	0,01

Методика применена для анализа модельного раствора, приготовленного на основе речной воды (табл. 5).

**Таблица 11.** Результаты определения 2-хлорфенола, дикамбы, 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола в модельном растворе, приготовленном на основе речной воды

Определяемый	V, мл	Найдено,	s <sub>r</sub>	V, мл	Найдено,	s <sub>r</sub>
--------------	-------	----------	----------------	-------	----------	----------------

КОМПОНЕНТ	(введено)	МКГ/МЛ		(введено)	МКГ/МЛ	
2,4-Д	25	0,97±0,05	0,02	100	0,25±0,02	0,03
Дикамба	(по 1	1,00±0,03	0,01	(по 0,25	0,24±0,02	0,03
2-Хлорфенол	МКГ/МЛ	0,95 ±0,05	0,02	МКГ/МЛ	0,25±0,01	0,02
2,4-Дихлорфенол	каждого	0,98±0,04	0,02	каждого	0,26±0,03	0,05
	вещества)			вещества)		

Таким образом, в соответствии с ТЗ, разработана методика сорбционно-жидкостно-хроматографического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, дикамбы, 2,4-дихлорфенола и 2-хлорфенола в питьевой и природных водах, обеспечивающая определение целевых веществ с пределом обнаружения на уровне ПДК.

2.5. Разработка методики определения глюкозы методом ТСХ в соках и напитках, а также методики определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния.

**Определение анилина мембранно-кинетическим методом.** В работе использовали лавсановые трековые мембраны толщиной 10 мкм, диаметром пор от 31 до 400 нм (в большинстве опытов – 31 нм) и плотностью пор от  $10^{-7}$  до  $4 \cdot 10^{-9}$  см<sup>-2</sup> (для 31 нм). Диффузию соединений через мембрану (общей площадью 4 см<sup>2</sup>) изучали в ячейке (рис. 6).

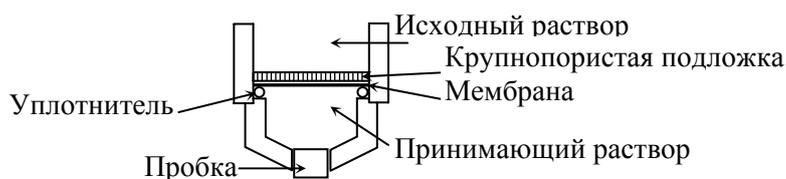


Рис. 6. Схема ячейки для изучения диффузии

Для получения полиэлектролитных мембран использовали полиэтиленимин (ПЭИ, катионогенный полиэлектролит) и полианетолсульфокислоту (ПАС, анионогенный полиэлектролит), которые наносили на трековую мембрану послойно. Мембрану модифицировали либо погружением в раствор полиэлектролитов, либо в режиме диффузии, способствующей вхождению полиэлектролита в поры мембраны.

Мембраны на основе полиэлектролитных мультислоев селективность переносят некоторые соединения: так, в ПЭМ на основе 7 слоев полиэтиленимина и полианетолсульфокислоты ускоряется перенос аминов (в наибольшей степени – анилина), в то время как по отношению к анионогенным соединениям (например, к бензоату) проницаемость изменяется мало. Подобная структура образуется лишь некоторыми парами полиэлектролитов – например, полианетолсульфокислота создает, а полистиролсульфокислота в качестве анионного полиэлектролита – не создает такие структуры. Катионные полимеры при этом могут быть разными (ПЭИ, полиаллиламин или полигексаметиленгуанидин).

Мембрана на основе 7 слоев ПЭИ-ПАС селективно переносит анилин (табл. 12).

**Таблица 12.** Проницаемость исходной подложки и мембраны, модифицированной полиэлектролитами.

Модельное соединение	Немодифицированная		Модифицированная ПЭИ – ПАС (7 слоев)	
	$w^*$	$F^{**}$	$w$	$F$
Анилин	5.5	1.0	82	1.0
Фенол	5.2	1	6.8	12
1-Нафтиламин	5.5	1	26	3
2-Нафтол	0.3	18	0.3	$2.0 \cdot 10^2$
<i>o</i> -Фталат натрия	0.5	11	0.5	$1.5 \cdot 10^2$
Бензоат натрия	0.4	14	0.7	$1.1 \cdot 10^2$
Бензиловый спирт	0.4	14	0.5	$1.7 \cdot 10^2$

\* Скорость переноса  $w$  – доля соединения (%), перешедшая за 2 мин в принимающий раствор.

\*\* Фактор селективности переноса анилина:  $F = w(\text{анилина}) / w(\text{соед.})$ .

Питающий раствор: модельное соединение  $1 \cdot 10^{-3}$  М, боратный буферный раствор, рН 9.2, принимающий раствор: боратный буферный раствор.

Через полученные мембраны переносится не только анилин, но и (в меньшей степени) другие амины (1-нафтиламин, бензиламин, и, вероятно, алифатические амины, данных о диффузии которых нет). Вероятно, через изучаемый полиэлектролитный мультислой переносятся любые органические катионы, имеющие достаточно высокую плотность заряда, т.е. относительно небольшой размер.

Скорость переноса модельных соединений через модифицированную 7-слойную мембрану (ПЭИ–ПАС) постоянна не менее месяца; через полгода проницаемость падала на 10–20%, т.е. образовавшийся в порах полиэлектролитный комплекс довольно стабилен. Влияния набухания на скорость переноса после высушивания мембраны не выявлено (вероятно, набухание ПЭК невелико или протекает быстро при погружении мембраны в раствор).

Для определения анилина в принимающей фазе использовали реакцию окисления ТМБ пероксидом водорода. Реакция протекает в кислой среде, поэтому (в отличие от методик определения металлов по этой реакции) наиболее интенсивный сигнал можно наблюдать при контроле скорости реакции по желтому продукту окисления ТМБ при 450 нм. Сигнал измеряли при 10 мин, когда оптическая плотность максимальна, а скорость ее изменения минимальна. Зависимости скорости реакции от концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}(\text{II})$  выражаются кривыми с максимумом. Оптимальные условия проведения индикаторной реакции следующие: рН 3.8–4.0,  $1 \cdot 10^{-5}$  М ТМБ,  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Методика определения анилина мембранно-кинетическим методом.* В ячейке для мембранной диффузии закрепляют модифицированную лавсановую мембрану (толщина 10 мкм, диаметр пор 0.03 мкм), предварительно асимметрично модифицированную в диффузионном режиме 7-ю слоями ПЭИ – ПАС. В одно отделение ячейки помещают принимающий раствор (0.05 М тетраборат натрия), в другое – аликвоту (2.0 мл) анализируемого раствора и начинают отсчет времени. По истечении 2 мин диффузии выливают исходный раствор и отбирают с помощью

шприца 1.0 мл принимающей фазы. В стеклянную пробирку вводят (чтобы получить общий объем раствора 2.0 мл): 0.94 мл мл ацетатного буферного раствора (рН 3.9), 1.0 мл принимающей фазы после мембранной диффузии, 20 мкл 0.001 М раствора ГМБ в этаноле и 20 мкл 0.01 М раствора соли Мора (порядок смешения этих компонентов не играет роли). Реакцию запускают добавлением 20 мкл  $\text{H}_2\text{O}_2$ , раствор перемешивают и переносят в кювету фотометра ( $l = 0.5$  см). Через 10 мин измеряют светопоглощение желтого продукта окисления ГМБ при 450 нм.

Характеристики методики определения анилина приведены в табл. 13.

**Таблица 13.** Характеристики методики определения анилина в водном растворе мембранно-кинетическим методом

Диапазон определяемых концентраций, М	$s_T$	$n$	$r$	$c_{\min}$
$2 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$	0.07 (для $1 \cdot 10^{-7}$ М)	8	0.98	$1.2 \cdot 10^{-8}$ М ( $1.1 \cdot 10^{-3}$ мг/л)
$2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$	0.04 (для $1 \cdot 10^{-6}$ М)	9	0.991	—

\*  $A$  – оптическая плотность продукта реакции при 10 мин,  $\lambda = 450$  нм,  $l = 0.5$  см

Другие амины (1-нафтиламин, бензиламин и диэтиламин) и фенол не мешают определению анилина, по крайней мере, до концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М.

*Определение анилина в природной воде.* Использовали воду из артезианской скважины Подмосковья (без консервации). В воде анилин отсутствовал; добавку анилина вводили в виде водного раствора. Определение проводили по приведенной методике. Фильтрование образца не требовалось, поскольку его заменял мембранный процесс. Результаты определения следующие: введено  $1.9 \cdot 10^{-3}$  и  $3.7 \cdot 10^{-3}$  мг/л анилина, найдено  $(1.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$  и  $(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$  мг/л, соответственно, а  $s_T = 0.25-0.30$  и  $0.08-0.10$ , соответственно.

Таким образом, в разработанной методике реализовано сочетание селективного концентрирования анилина методом мембранной диффузии через модифицированную полиэлектролитными мультислоями трековую мембрану с

определением его в принимающей водной фазе с помощью малоселективной индикаторной реакции.

Таким образом, **в соответствии с ТЗ**, разработана методика определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, обеспечивающая определение целевого вещества с пределом обнаружения  $1.1 \cdot 10^{-3}$  мг/л.

*Определение глюкозы кинетическим методом на тонкослойной хроматограмме.* Для выбора условий проведения реакции на носителе использовали условия, в которых селективно генерируются ОН-радикалы (в присутствии ЭДТА, рН 9.2). Изучение влияния рН и концентраций реагентов на сигнал глюкозы показало, что глюкоза заметно замедляет реакцию только при рН > 7. Для проведения реакции пластину последовательно опрыскивали 0.005 М буферным раствором (рН 9.2),  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствором хлорида железа(III) и  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствором пероксида водорода; после каждого опрыскивания пластину сушили на воздухе до удаления растворителей и затем опрыскивали  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствором ТМБ. Глюкоза проявляется в области  $R_f$  0.50–0.52 как более светлое пятно на голубом фоне. Максимальная интенсивность окраски продукта достигается в течение 2 мин, поэтому коэффициент отражения пятен измеряли через 2 мин после опрыскивания; контролировали также отражение фона. В качестве аналитического сигнала использовали коэффициент отражения пятна  $R$ .

*Характеристики методики определения глюкозы.* Градуировочный график для определения  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  М глюкозы в чистом водном растворе при проведении реакции на хроматографической пластинке после хроматографирования описывается уравнением:  $R = (0.11 \pm 0.01) \lg(c, \text{ моль/л}) + (1.16 \pm 0.05)$ ,  $r = 0.98$ . Поскольку аналитический сигнал пропорционален логарифму концентрации глюкозы, диапазон определяемых концентраций оказывается широким – около двух порядков. Как и в случае определения бензоата, в полулогарифмических координатах небольшая погрешность измерения коэффициента отражения приводит к высокой погрешности в концентрации, поэтому определение полуколичественное. В диапазоне  $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  М можно

различить две концентрации глюкозы, различающиеся в 3 раза. Общее время проведения анализа составляет около 1 ч (нанесение испытуемого раствора на пластину – 5 мин; хроматографирование – около 30 мин; сушка – 15 мин; опрыскивание реактивами и измерение – 3 мин). Возможность определения глюкозы показана на примере анализа объектов – слюны, клюквенного сока и фруктозы.

*Определение глюкозы в слюне человека.* Анализ слюны требуется при патологиях, связанных с повышенным содержанием глюкозы в организме. Анализ проводили без пробоподготовки. На тонкослойной хроматограмме объекта без добавки глюкозы пятен не обнаружили, поэтому далее определение проводили методом «введено – найдено», для чего навеску глюкозы растворяли в известном объеме объекта. Результаты приведены в табл. 14. В присутствии объекта градуировочная зависимость описывается уравнением  $R = (0.14 \pm 0.01) \lg c + (1.23 \pm 0.08)$ ,  $r = 0.97$  (для концентраций глюкозы  $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  М), что несколько отличается от параметров градуировочного графика для чистого водного раствора.

**Таблица 14.** Определение глюкозы в слюне методом «введено-найденно» ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ).

Введено, М	Найдено, М	Отклонение от введенного, %
$1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	+20
$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	-10

*Определение глюкозы в напитке клюквенном диабетическом (компания Нестле).* Пробу наносили на стартовую линию пластинки для ТСХ в виде полосы длиной 5–7 мм, что обеспечивало компактные зоны. На хроматограммах объекта без добавки глюкозы обнаружили пятна с  $R_f = 0.50$ – $0.52$  (глюкоза),  $0.68$ – $0.70$  и три не вполне разделившихся пятна с  $R_f$  от  $0.21$  до  $0.35$ . Предлагаемая индикаторная реакция чувствительна к присутствию сильных восстановителей, поэтому предположили, что пятна, не относящиеся к глюкозе, дают флавоноиды. Исследовали хроматографическое поведение семи распространенных флавоноидов (рутин, кверцетин, гиперозид, апигенин, лютеолин, витексин, аромодендрин). Отделение глюкозы от флавоноидов было удовлетворительным только при использовании элюента *этилацетат – уксусная кислота – этанол – вода*

(60:15:20:5 об.), в котором ни один из изученных флавоноидов не образовывал пятен в области пятна глюкозы ( $R_f \sim 0.5$ ).

Матрица напитка не изменяет наклона градуировочного графика, что позволило определять глюкозу, используя градуировочную зависимость для чистого водного раствора (табл. 15). В качестве метода сравнения использовали ферментативный спектрофотометрический метод (5 г фруктозы растворяли в 100 мл 96%-го этилового спирта, 20 мл полученного раствора упаривали до объема ~5 мл и анализировали).

**Таблица 15.** Определение глюкозы в объектах.

Объект	Метод	Найдено глюкозы	$n$	$S_r$	
				Аналитического сигнала	Концентрации
Напиток клюквенный	Предлагаемый	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-4}$ М	4	0.02	0.29
	Ферментативный	$(5.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ М	6	0.03	
Фруктоза	Предлагаемый	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ %	4	0.02	0.17
	Ферментативный	$(8.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ %	3	0.01	

Таким образом, изученная индикаторная реакция позволяет полуколичественно определять глюкозу в широком диапазоне концентраций в объектах различной природы непосредственно на носителе после хроматографирования, не требуя при этом дополнительных операций пробоподготовки, использования ферментов, термостатирования и прочих усложняющих процедур. На примере методики определения глюкозы продемонстрирована работоспособность подхода к поиску индикаторных реакций, основанного на выборе аналита и промежуточной частицы, способных взаимодействовать между собой.

Таким образом, в соответствии с ТЗ, разработана методика определения глюкозы методом ТСХ соках и напитках, обеспечивающая определение целевого вещества с пределом обнаружения не выше  $10^{-5}$  М.

**Разработка методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния.**

Рентгеноэлектронные спектры плазмополимеризованных фторуглеродных пленок измеряют на электронном спектрометре Leybold LHS-10 сначала в режиме постоянного относительного энергетического разрешения (обзорные спектры для определения химического состава), а затем в режиме абсолютного энергетического разрешения (спектры уровня C 1s для определения вещественного состава) электростатического полусферического анализатора (ПСА) энергий. Режим постоянного относительного энергетического разрешения ПСА предложено использовать для количественного определения элементов для повышения чувствительности метода. В качестве источника возбуждения рентгеноэлектронных спектров используют рентгеновское излучение Mg K $\alpha$  с энергией  $h\nu=1253,6$  эВ или Al K $\alpha$  с энергией  $h\nu=1486,6$  эВ. Для предотвращения возможной деструкции поверхности полимерных пленок при облучении рентгеновским излучением экспериментально были подобраны следующие параметры рентгеновской трубки: напряжение 10 кВ и сила тока 10 мА. Точность измерения кинетических энергий ( $E_{кин}$ ) и энергий связи ( $E_{св}$ ) фотоэлектронов – 0,1 эВ и 0,5 эВ в режиме постоянного абсолютного и постоянного относительного энергетического разрешения соответственно. Глубина отбора аналитической информации составляет 3-5 нм. Вакуум в камере анализа спектрометра поддерживают на уровне  $10^{-7}$  Па.

Для качественного определения химического состава плазмополимеризованных фторуглеродных пленок в обзорных рентгеноэлектронных спектрах идентифицируют спектральные линии с  $E_{кин}$ , равными 796,4 эВ, 1194,6 эВ и 1451,5 эВ. Затем с помощью уравнения Эйнштейна [105]:

$$h\nu = E_{кин} + E_{св}$$

рассчитывают  $E_{св}$  фотоэлектронов, которые равны 690,2 эВ, 292,0 эВ и 35,1 эВ. Согласно табличным данным [106, 107] эти значения  $E_{св}$  соответствуют уровням F 1s, C 1s и F 2s. Таким образом, делают вывод о том, что пленки содержат углерод и фтор. В образцах может быть также обнаружена линия уровня O 1s с  $E_{св}$  530,0 эВ.

Отсутствие в спектрах сигнала кремния свидетельствует о том, что толщина пленок превышает глубину отбора аналитической информации, а сами пленки являются сплошными.

Расчет количественного содержания элементов в полимерных пленках проводят по формуле [108]:

$$n_i = \left( \frac{I_i}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i}{\sigma_i} \right) \cdot 100 \text{ (\% атом.)}$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии,  $\sigma$  – сечение фотоионизации электронного уровня,  $n$  – содержание элемента. В расчетах используют следующие значения сечений фотоионизации  $\sigma$  [105]: 1,00 и 4,26 для уровней C 1s и F 1s соответственно. Результаты расчетов химического состава и стехиометрии полимерных пленок по данным рентгеноэлектронной спектроскопии представляют в виде таблицы. Предел обнаружения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках равен 0,1 ат.% при использовании режима постоянного относительного энергетического разрешения ПСА. Воспроизводимость результатов анализа составила 7,0 %.

Для определения вещественного состава плазмополимеризованных фторуглеродных пленок в рентгеноэлектронных спектрах уровня C 1s сначала проводят вычитание нелинейного фона. Затем выполняют деконволюцию (разложение на составляющие) этих спектров сложной формы с использованием различных вкладов гауссовой и лоренцевой составляющей с учетом химических сдвигов, возникающих в результате образования в пленках химической связи между атомами углерода и фтора. При этом используют следующие значения  $E_{св}$  уровня C 1s [106, 107]: 294,7 эВ для C-F<sub>3</sub> связи, 292,4 эВ для C-F<sub>2</sub> связи, 289,2 эВ для C-F связи, 286,7 эВ для C-CF<sub>n</sub> связи и 284,3 эВ для C-C связи.

Расчет количественного содержания различных химических состояний в полимерных пленках (C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>, C-F, C-CF<sub>n</sub> и C-C) проводят с помощью интегрирования компонентов, на которые был разложен спектр уровня C 1s. Точность определения вещественного состава равна 1,0 %.

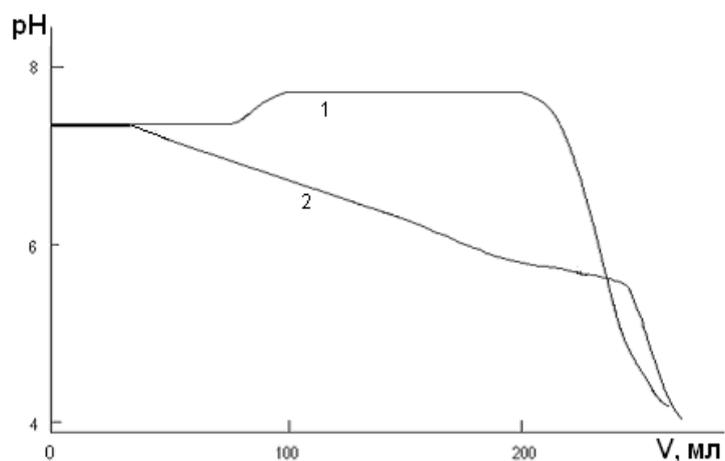
Таким образом, в соответствии с ТЗ, разработаны методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния с

пределом обнаружения 0,1 ат.% и воспроизводимостью 7,0 %, а также вещественного состава (химические связи C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>, C-F, C-CF<sub>n</sub>, C-C) с точностью на уровне 1,0 %.

2.6. Разработка методики полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при суммарном содержании форм на уровне 1 мг/мл.

Материалы и реагенты: в качестве сорбента использовали Tetren-SiO<sub>2</sub> (7,5 мкм) на основе кремнезема Силасорб Si-600 с привитыми группами тетраэтиленпентамина. Плотность прививки функциональных групп составляет 1,1 – 1,2 молекулы/нм<sup>2</sup>. Сорбент Tetren-SiO<sub>2</sub> полифункциональный и полиэлектролитный, что способствует формированию более плавного градиента рН. Градиенты рН создавали в хроматографических колонках 250×4,6 мм и 50×4,6 мм. В качестве стартовых растворов использовали 25 мМ раствор Трис-НСl или 25 мМ Трис-Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> (рН 7,5); в качестве элюентов – 0,5-2 мМ растворы Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>. Ионную силу стартового раствора и элюента создавали добавлением рассчитанного количества 4 М раствора NaCl. Лиофилизованная смесь изоформ плазминогена, полученная вытяжкой из плазмы крови, предоставлена сотрудником НИИ медицинской экологии (МНИИМЭ) к.б.н. С.М. Киселевым.

Предварительные испытания показали, что полиамфолитные элюенты (т.н. "Полибуферы") можно успешно заменить простыми подвижными фазами на основе лимонной или щавелевой кислоты. Создание ионной силы в стартовом растворе, выше в 5 – 10 раз, чем в элюенте, позволяет получить протяженный градиент рН, практически линейный в диапазоне более 2,5 ед. рН, даже при использовании простых однокомпонентных элюентов. Пример формирования протяженного внутреннего градиента рН простым элюентом на основе щавелевой кислоты показан на рис.7, кривая 2.

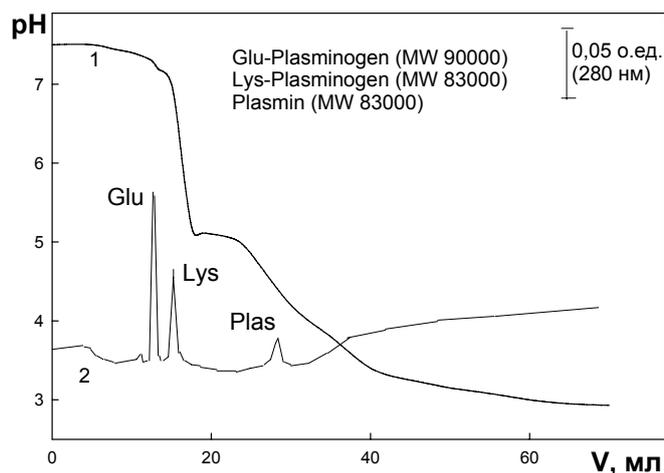


**Рис. 7.** Оптимизация профиля градиента pH при варьировании ионной силы стартового раствора и элюента. Колонка: 250×4,6 мм, Tetren-SiO<sub>2</sub>, 7,5 мкм; стартовый раствор: 25 мМ Трис-НСl, pH 7,5,  $I_{\text{NaCl}}=0,03$  М; элюент: 2 мМ Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>, pH 2,95,  $I_{\text{NaCl}}=0,2$  М (1), 0,002 М (2), 1 мл/мин.

Градиент линеен в диапазоне pH от 7,4 до 5,5. Дальнейшее повышение ионной силы стартового раствора до 0,1 уже практически не изменяет профиль градиента.

Показано, что при использовании 2 мМ раствора Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> в качестве элюента в хроматофокусировании оптическая плотность эфлюента меняется незначительно, в пределах 0,05 – 0,07 ед. оптической плотности; базовая линия при фотометрическом детектировании (254 – 280 нм) достаточно ровная и линейная, тогда как при использовании полиамфолитного "Полибуфера" наблюдается постоянное повышение оптической плотности на 0,25 ед., что может затруднить детектирование плазминогенов.

Формирование линейного участка градиента 2 мМ раствором Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> внутри колонки 250×4,6 мм занимает около трех часов, в связи с чем для задач разделения перешли к более короткой хроматографической колонке (50×4,6 мм). Формирование градиента pH в аналогичных условиях занимает около 40 мин, что приемлемо для полупрепаративного разделения, при этом оптическая плотность на базовой линии повышается не более чем на 0,03-0,04 ед (рис. 8).



**Рис. 8.** Хроматофокусирование изоформ плазминогена в лиофилизованном образце: 1 - профиль внутреннего градиента pH, 2 - хроматограмма. Колонка: 50x4,6 мм, Tetragen-SiO<sub>2</sub>, 7,5 мкм; стартовый раствор: 25 мМ Трис-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 7,5, I<sub>NaCl</sub>=0,02 М, элюент: 2мМ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1 мл/мин. Объем пробы 20 мкл. УФ-детектирование при 280 нм.

Проверена возможность отделения активной и неактивной изоформ плазминогена методом хроматофокусирования при использовании простого однокомпонентного элюента. Хроматограмма лиофилизованного образца смеси изоформ плазминогена (концентрация каждой формы 1мг/мл), полученных из плазмы крови, представлена на рис. 8. Лيوфилизованный образец смеси растворяли в дистиллированной воде непосредственно перед хроматографированием. Glu- и Lys-изоформы плазминогена разделены в соответствии с их изоэлектрическими точками. Пики разделены до участка базовой линии, их разрешение при этом составляет более 1,5 (1,65). Отделение изоформ плазминогена количественное. Хроматографические пики изоформ симметричны и имеют практически одинаковую ширину (не более 0,10 ед. pH, что сравнимо с лучшими результатами, полученными при использовании коммерческих полиамфолитных элюентов). Третий пик на хроматограмме, отделенный продолжительным участком базовой линии, соответствует плазмину, остающемуся в образце при лиофилизации плазмы (обозначен как "Plas"). Селективное разделение Glu- и Lys-плазминогена на колонке 50x4,6 мм происходит за 20 мин, для полного элюирования компонентов образца требуется около 40 мин; на колонке 30x2 мм при использовании 0,5 мМ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в качестве элюента разделение

происходит за 15 мин, при этом градиент становится более линейным. Все хроматограммы получены не менее 3-х раз.

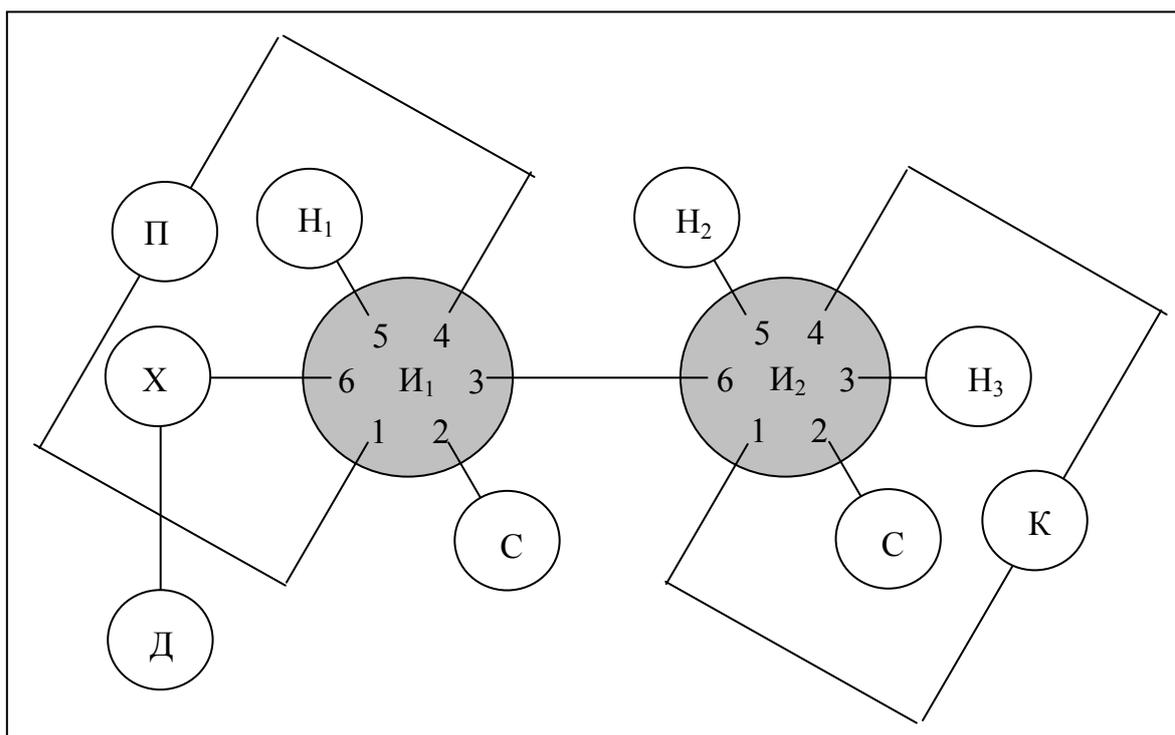
*Методика полупрепаративного отделения активного Lys-плазминогена (профибринализина) от неактивной изоформы и плазмина:* Хроматографическую колонку, заполненную анионообменным сорбентом Tetren-SiO<sub>2</sub> (7,5 мкм), предварительно уравнивают стартовым раствором (25 мМ Трис-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 7,5, I<sub>NaCl</sub> = 0,02 М) при скорости 1 мл/мин до совпадения pH эффлюента и стартового раствора, затем меняют стартовый раствор на элюент (2мМ H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и вводят в инжектор 20 – 100 мкл раствора лиофилизованного образца, содержащего активную и неактивную изоформы при суммарном содержании форм 1 мг/мл. Детектирование – УФ, при 254 – 280 нм. Регистрируют профиль оптической плотности. Количественно отделяют активную изоформу (Lys-плазминоген) от Glu-плазминогена и плазмина, собирая фракции эффлюента (0,5 мл) в коллектор. Разрешение пиков  $R_s = 1,60 - 1,65$  ( $n = 3$ ).

Таким образом, в соответствии с ТЗ, разработана методика полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при суммарном содержании форм на уровне 1 мг/мл, обеспечивающая разрешение хроматографических пиков не менее 1,5 и достижения симметричных пиков шириной не более 0,1 ед. pH.

2.7. Разработка автоматизированного метода определения полициклических ароматических углеводов в водах.

**Выбор схемы соединения жидкостных магистралей.** После анализа литературных данных разработана схема распределения потоков для проведения цикла анализа, включающего концентрирование, «вырезание» зоны концентрата в петле хроматографа и хроматографическое определение соединений (рис. 9). Эта схема позволяет в автоматизированном режиме последовательно осуществлять следующие операции: промывку всех магистралей ацетонитрилом или другим «жестким» элюентом, отдельное кондиционирование хроматографической колонки (X) и колонки для концентрирования или капилляра (K),

концентрирование определяемых веществ из анализируемого раствора, промывку колонки или капилляра К, заполнение всех магистралей, кроме К, элюентом, десорбцию сконцентрированных веществ с улавливанием концентрата в петле инжектора и ввод концентрата из петли в колонку Х. Одновременно с наиболее продолжительной стадией хроматографического разделения и определения соединений возможно проведение стадии концентрирования соединений из следующего образца.



**Рис. 9.** Схема соединения жидкостных магистралей при сорбционно-хроматографическом определении ПАУ.

Д – проточный спектрофотометрический детектор,  $\lambda = 254$  нм;

К – фторопластовые колонка или капилляр;

Н<sub>1</sub>, Н<sub>2</sub> и Н<sub>3</sub> – хроматографические насосы;

И<sub>1</sub> и И<sub>2</sub> – инжекционные краны;

П – петля;

Х – хроматографическая колонка;

С – слив.

**Выбор условий хроматографического разделения соединений.** Условия разделения ПАУ в изократическом режиме на колонках с обращенно-фазными силикагелями приведены в ряде работ [109, 110]. В этих работах было установлено, что оптимальным элюентом для разделения многих ПАУ (флюорена, фенантрена, антрацена, флюорантена, пирена, хризена и др.) является 75-80 об. % водный раствор ацетонитрила. Для дальнейших исследований в качестве хроматографического элюента выбрали 75 об. % водно-ацетонитрильную смесь.

**Выбор условий «вырезания» зоны концентрата.** Для «вырезания» зоны концентрата необходимо установить время доставки концентрата из колонки для концентрирования в петлю инжектора (рис. 9). С этой целью варьировали временной интервал между началом десорбции соединений и инжектированием концентрата в хроматографическую колонку. Определяли максимальную величину аналитического сигнала (площадь пиков  $S$ ) при определении нафталина и пирена – наименее и наиболее гидрофобных представителей определяемых соединений. Зависимости площади пиков от времени переключения инжектора после начала десорбции приведены на рисунках 5.2. и 5.3. В случае использования колонки для концентрирования с сорбентом Ф-2М, величина аналитического сигнала максимальна при времени доставки концентрата, равном 0.2 мин, а при использовании капилляра – 1.17 мин.

**Автоматизация проточного сорбционно-хроматографического определения некоторых ПАУ и бифенила.** В результате проведенных исследований определены оптимальные условия концентрирования, выбрана последовательность и продолжительность операций при определении бифенила и некоторых ПАУ в водных растворах проточным сорбционно-хроматографическим методом с концентрированием на сорбенте Ф-2М (табл. 16). Как видно из приведенных данных, время анализа одного образца составило 46 и 47 минут соответственно. Однако, выбранная схема жидкостных магистралей позволяет совмещать процедуры хроматографического определения соединений для одного образца и концентрирования для другого. Время, затрачиваемое на анализ одного образца, лимитируется стадией разделения, при проведении концентрирования параллельно со стадией разделения общее время анализа не превышало 26 мин.

**Таблица 16.** Последовательность и продолжительность операций при сорбционно-хроматографическом определении бифенила и ПАУ в растворе, с концентрированием на сорбенте Ф-2М.

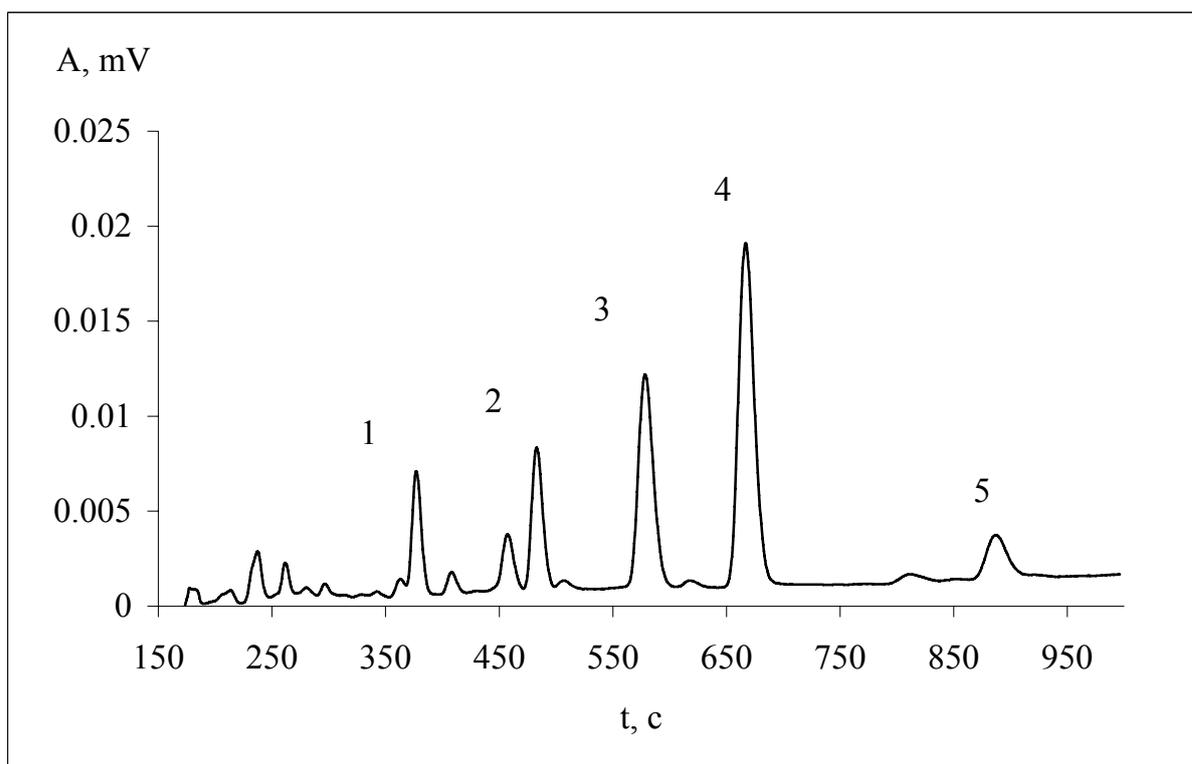
Интервал времени, мин	Описание стадии	Положение инжекторов		Скорость, мл/мин, и состав прокачиваемых растворов		
		И <sub>1</sub>	И <sub>2</sub>	Насос 1 (Образец)	Насос 2	Насос 3 (75% АН)
0-5	Промывка всех жидкостных магистралей комплекса 100% ацетонитрилом (АН)	2	1	1	1 (100% АН)	0
5-6	Кондиционирование колонки (К) 5% АН	2	1	1	1 (5% АН)	0
6-26	Концентрирование	1	1	1	0	0
18-28.2	Кондиционирование хроматографической колонки (Х) 75% АН	1	1	1	0	1
26-27	Промывка колонки К 5% АН	2	1	0	1 (5% АН)	1
27-28	Заполнение магистралей 75% АН	1	2	0	1 (75% АН)	1
28-28.2	Десорбция 75% АН и «вырезание» зоны концентрата в петле	2	2	0	1 (75% АН)	1
28.2-46	Ввод концентрата в колонку Х, разделение и детектирование соединений	2	1	0	0	1

**Методика проточного сорбционно-хроматографического определения гидрофобных органических соединений, включающая концентрирование на фторопластовом сорбенте.** Строили градуировочные характеристики проточного сорбционно-хроматографического метода определения гидрофобных органических соединений, включающего концентрирование на сорбенте Ф-2М. Для этого получали хроматограммы при следующих условиях: кондиционировали колонку с сорбентом 5 мин; концентрировали смесь ПАУ из растворов с концентрацией 0.5, 1, 2, 5, 10 мкг/л в 5% ацетонитриле на сорбенте Ф-2М в течение 20 мин. Соединения десорбировали 75% ацетонитрилом. Затем через 0.2 мин после начала десорбции вычленили часть потока в петлю объемом 200 мкл. Элюировали 75% ацетонитрилом через хроматографическую колонку. Детектировали на длине волны 254 нм. Скорости потоков на всех стадиях анализа равны 1 мл/мин. Схема соединения жидкостных магистралей приведена на рис. 9, программа работы автоматизированного комплекса оборудования – в табл. 16. Получены градуировочные зависимости, определены метрологические характеристики сорбционно-ВЭЖХ определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена.

Российские ПДК для нафталина и бифенила равны 10 и 1 мкг/л, соответственно. Пределы обнаружения соединений (рассчитанные по  $3s$  критерию) ниже российских ПДК для природных и питьевых вод [111], они составили 0.2 (нафталин), 0.2 (антрацен), 0.2 (пирен), 0.3 (аценафтен) и 0.4 (бифенил) мкг/л. Области линейности градуировочных зависимостей составили 0.5-10.0 мкг/л. В принципе, пределы обнаружения соединений могут быть еще снижены более чем на порядок величины за счет использования флуоресцентного детектора вместо спектрофотометрического, а также при увеличении объема образца.

В выбранных условиях проанализированы образцы питьевой и природных вод в которые были введены некоторые ПАУ и бифенил. Типичная хроматограмма смеси ПАУ и бифенила, полученная при анализе речной воды с использованием процедуры «вырезания» зоны концентрата из потока при десорбции, приведена на рис. 10. Идентификацию хроматографических пиков проводили по временам

удерживания, установленных при анализе модельных смесей. Правильность определения ПАУ подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 17).



**Рис. 10.** Хроматограмма смеси ПАУ, полученная при анализе речной воды с использованием сорбента Ф-2М для концентрирования. Концентрат «вычленили» из потока в петле инжектора. ПАУ концентрировали из 20 мл образца (р. Унжа). В образец введено по 0.5 мкг/л каждого ПАУ. Использовали колонку 8×3 мм. Концентрат улавливали в петле инжектора объемом 0.2 мл. Инжектировали концентрат из петли в хроматографическую колонку через 0.2 мин после начала десорбции. Использовали хроматографическую колонку 250×4.6 мм Synergi Hydro-PP. Скорости потоков на всех стадиях анализа равны 1 мл/мин. Соединения детектировали при 254 нм. Определяли нафталин (1), бифенил (2), аценафтен (3), антрацен (4), пирен (5).

**Таблица 17.** Результаты проточного сорбционно-хроматографического определения ПАУ и бифенила в природных водах. (Соединения концентрировали из 20 мл образца на сорбенте Ф-2М. n=3. P=0.95).

Объект	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л				
		Нафталин	Бифенил	Аценафтен	Антрацен	Пирен

Морская вода, (Черное море)	0	0.5±0.3	0.10±0.04	-*	0.20±0.05	0.2±0.3
	5	4.9±0.3	4.9±0.3	-	5.4±0.1	5.2±0.1
Водопроводная вода, (МГУ)	0	0.2±0.1	0.05±0.03	0.2±0.1	0.05±0.03	0.1±0.1
	5	5.1±0.1	5.2±0.5	5.3±0.5	5.3±0.8	5.2±0.5
Родниковая вода	0	0.2±0.1	0.04±0.03	0.1±0.1	0.03±0.02	0.06±0.04
	5	5.3±0.1	4.7±0.5	4.7±0.5	4.8±0.5	4.9±0.3
Речная вода, (Река Унжа)	0	0.05±0.04	0.10±0.08	-	0.02±0.01	0.04±0.03
	5	4.9±0.1	4.9±0.6	-	5.3±0.7	5.2±0.4

- Нет данных.

Таким образом, в соответствии с ТЗ, разработана методика автоматизированного проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения полициклических ароматических углеводородов в питьевой и природных водах, обеспечивающая определение целевых веществ с пределами обнаружения в 2-5 раз ниже ПДК.

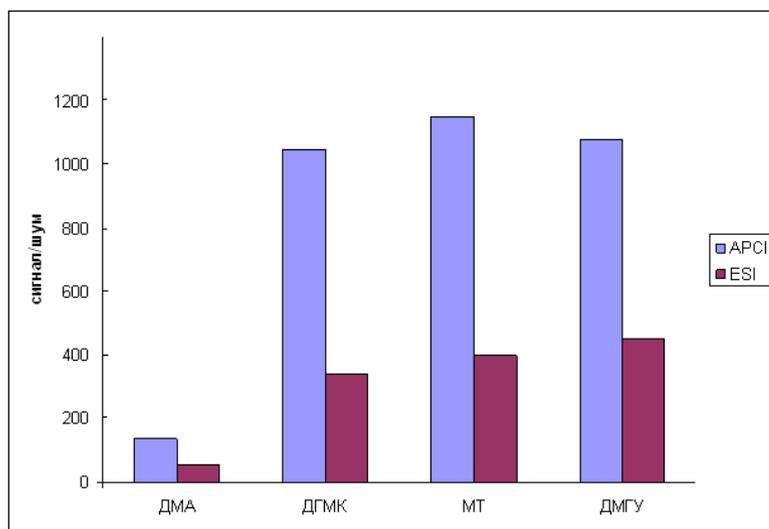
## 2.8. Разработка методик определения токсичных соединений в почвах.

Работа состояла из двух этапов:

- Поиск хроматографических условий разделения продуктов трансформации
- Выбор условий извлечения продуктов трансформации из почв

Первоначально были выбраны условия детектирования. Проведено сравнение двух вариантов ионизации: электрораспылительной и химической. В ходе работы исследованы масс-спектры в обоих вариантах. Для достижения максимальной чувствительности детектирования необходимо использовать режим сканирования выделенных ионов. Выбор ионов для сканирования выполняли, исследуя масс-спектры индивидуальных веществ. Установлено, что при использовании обоих вариантов ионизации, масс-спектры просты и в масс-спектрах присутствуют интенсивные сигналы, соответствующие протонированным молекулам. При этом интенсивности сигналов, отвечающих фрагментным ионам, малы и не превышают 5 %, таким образом, использование дочерних ионов для детектирования в режиме регистрации выделенных ионов нецелесообразно.

На рис. 11 представлена диаграмма сравнения соотношений сигнал/шум полученных при использовании двух разных источников ионизации для исследуемых соединений. Из представленной диаграммы хорошо видно, что для исследуемых соединений использование химической ионизации при атмосферном давлении позволяет достигать гораздо лучших значений отношения сигнал/шум.



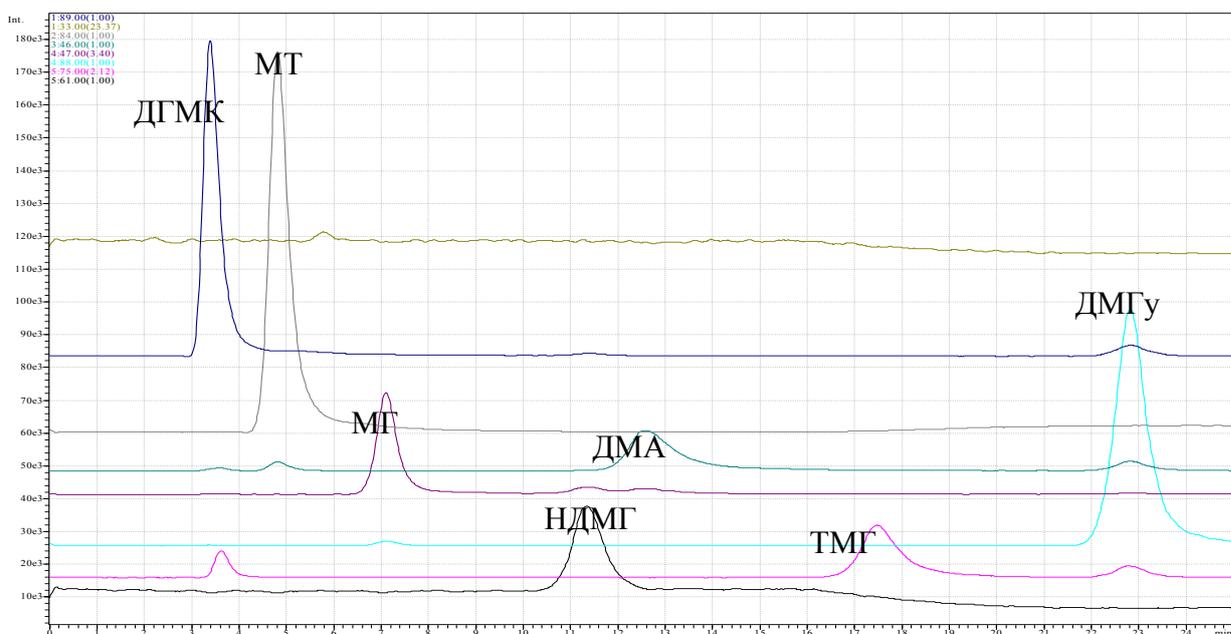
**Рис. 11.** Сравнение отношений сигнал/шум масс-спектрометрического детектора к продуктам трансформации НДМГ при использовании различных типов источников ионизации.

В рамках данной работы было решено ограничить круг разделяемых соединений продуктами трансформации НДМГ, которые, как ранее показано, образуются в почвах при проливах НДМГ. Для разделения использовали катионообменный вариант хроматографии, поскольку азотсодержащие вещества, как правило, протонированы.

Установлен порядок выхода веществ:



Первые попытки проведения разделения смеси продуктов трансформации НДМГ проводили в режиме изократического элюирования. Однако удовлетворительного разделения смесей достичь не удалось. Поэтому были опробованы несколько программ градиентного элюирования и выбраны условия разделения веществ (рис. 12).



**Рис. 12.** Хроматограмма модельной смеси продуктов окисления НДМГ, полученная применением оптимальной программы градиентного элюирования. Детектирование: режим регистрации выделенных ионов. Концентрации: ДМА 20 мкг/мл, ДГМК, МТ, МГ, НДМГ, ТМГ (триметилгидразин), ДМГу 10 мкг/мл.

Таким образом, установлены закономерности масс-спектрометрического детектирования удерживания продуктов трансформации НДМГ в варианте ионной хроматографии, подобраны оптимальные условия детектирования и разделения.

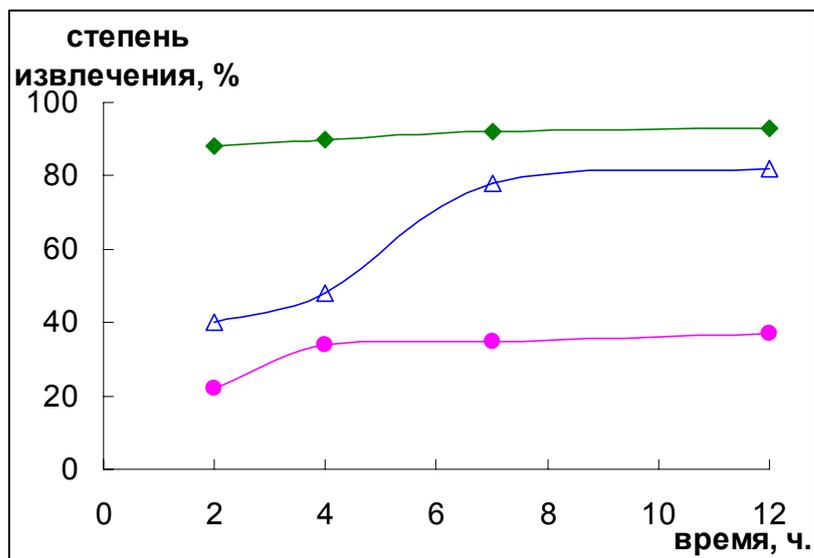
Важным этапом химического анализа является стадия перевода определяемого компонента в форму, удобную для определения. Для метода ионной хроматографии такой формой является водный (водно-органический) раствор определяемых веществ.

Для извлечения органических веществ из почв применяют различные подходы, которые можно разделить на две категории – методы, основанные на жидкостной экстракции определяемых веществ подходящими экстрагентами, и методы, основанные на проведении процедуры термической десорбции или отгонки. К недостаткам десорбционных методов относят значительно более высокую сложность проведения процедуры, возможность трансформации или потерь извлекаемого компонента, поэтому основное внимание было сосредоточено на экстракционных вариантах извлечения.

В качестве экстрагентов для извлечения продуктов трансформации применены полярные органические растворители, отличающиеся по своим кислотно-основным свойствам – дихлорметан, ацетонитрил, метанол и ацетон. Установлено, что наилучшие степени извлечения достигаются при использовании в качестве экстрагента метанола, обладающего высокой полярностью, однако извлечение при однократной экстракции далеко не является количественным.

Для повышения степени извлечения было предложено использовать экстракцию в аппарате Сокслета. Использование аппарата Сокслета позволяет проводить многократную экстракцию образца порциями чистого растворителя с частотой до нескольких раз в минуту, достигая в общей сложности нескольких сот циклов экстракции за несколько часов пробоподготовки.

Зависимость извлечения от времени экстракции приведена на рисунке 13. Использование указанного подхода позволяет достигать практически количественного извлечения ДГМК и МТ. Оптимальное время экстракции ДГМК составляет 7 часов, степень извлечения при этом достигает 80%. МТ экстрагируется практически нацело в течение 2 часов, что говорит о менее прочном связывании этого вещества почвой.



**Рис. 13.** Степени извлечения продуктов трансформации НМДГ метанолом в аппарате Сокслета (-♦- МТ, -●- ДМГу, -Δ- ДГМК).

Диметиламин, обладающий высокой летучестью, по-видимому, теряется в ходе проведения экстракции в аппарате Сокслета, степени извлечения для него не

превышают 5%. ДМГу экстрагируется плохо, что, может быть связано с сильноосновной природой данного вещества, и прочным удерживанием катионов диметилгуанидония почвой за счет прочных ионообменных взаимодействий.

Таким образом, непрерывная периодическая экстракция метанолом позволяет проводить эффективное извлечение двух из указанных продуктов трансформации НДМГ – МТ и ДМГК из почв.

Для разработки процедуры извлечения диметиламина и диметилгуанидина была опробованы другие экстрагенты – водные растворы, содержащие ионы калия для десорбции ДМА и ДМГу, которые удерживаются по ионообменному механизму. Установлено, что на извлечение оказывает концентрация иона калия и рН экстрагента. Оптимальные степени извлечения достигаются при использовании щелочных экстрагентов, что связано с доминированием при рН 10,2 незаряженных форм, характеризующихся менее прочным связыванием с почвенным поглощающим комплексом. Повышение концентрации иона калия вплоть до 1М позволяет повысить извлечение определяемых веществ, однако дальнейшее увеличение концентрации до 3,5 М приводит к снижению извлечения, что, по-видимому, связано с высаливанием извлекаемых веществ из раствора.

Использование экстрагента состава 1 М хлорида калия, 0,1 М аммонийно ацетатного буфера с рН 10,2 позволяет количественно извлекать МТ, ДМА и ДМГу за 15 мин при ультразвуковой обработке суспензии почвы в экстрагенте.

Таким образом, установлены закономерности извлечения продуктов трансформации НДМГ из почв с использованием различных вариантов экстракционных методов и выбраны оптимальные условия для проведения пробоподготовки образцов почв.

Разработанный подход для хромато-масс-спектрометрического определения продуктов трансформации НДМГ и способы извлечения определяемых веществ из почв были использованы для создания методик определения продуктов трансформации в почвах. Нами показано, что для количественного извлечения ДМГК из почв необходимо использовать непрерывную периодическую экстракцию. Для совместного извлечения ДМГу, МТ и ДМА эффективна схема получения вытяжек с использованием буферного раствора и ультразвуковой обработки пробы. Оказалось, что применение выбранных вариантов

пробоподготовки сочетается с выбранными ранее условиями хроматографического определения: на хроматограммах холостых образцов нет мешающих пиков и матрица не влияет на аналитический сигнал, как показано ниже методом введено-найденно.

Таким образом, предложены две методики (рис. 14):

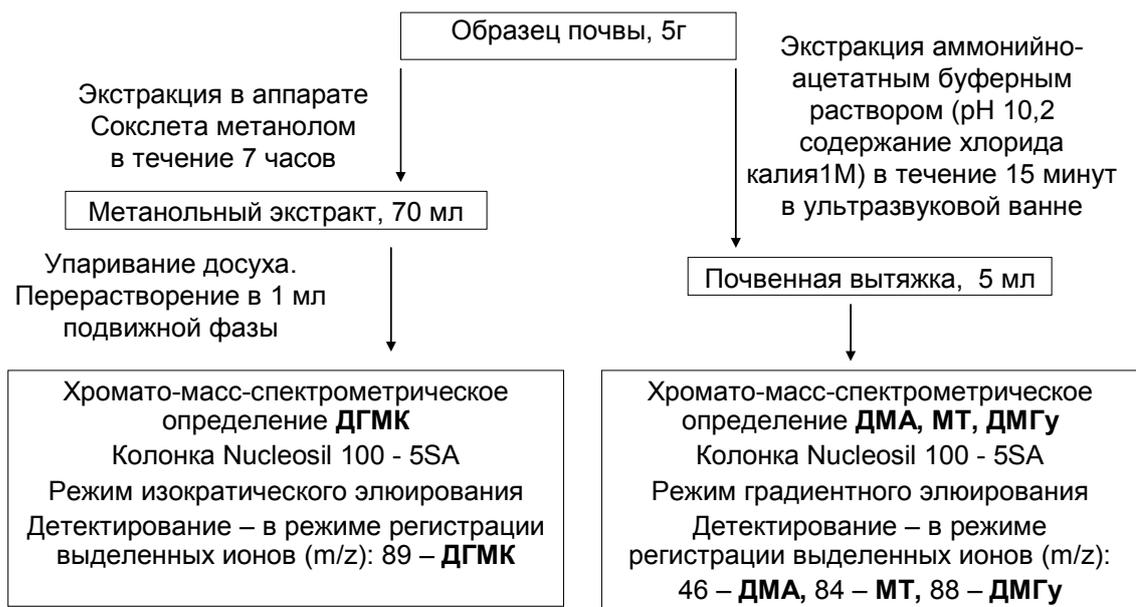
- Методика определения ДГМК в почвах с использованием непрерывной периодической экстракции метанолом.
- Методика определения ДМГУ, МТ и ДМА с экстракционным выделением определяемых компонентов из почв буферными растворами, - согласно которых можно провести определение 4-х значимых продуктов трансформации НДМГ в почвах.

Были установлены метрологические характеристики разработанных методик. В табл. 18 приведены пределы обнаружения, диапазоны измерения и уравнения градуировочных графиков. Пределы обнаружения методик рассчитывали как концентрации, соответствующие трехкратному превышению сигнала над уровнем шумов.

Для оценки правильности разработанных методик проводили анализ модельных почв разных типов методом «введено-найденно». Представленные в табл. 19 результаты проверки правильности методик свидетельствуют о совпадении концентрации, введенной и найденной добавки.

Благодаря высокой селективности разработанных методик тип почвы незначимо влияет на чувствительность и воспроизводимость измерений. Разработанные методики характеризуются высокой чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций и приемлемой для методик анализа сложных объектов правильностью.

Разработаны методики одновременного определения ДМА, МТ и ДМГУ в почвах, а также методика определения ДГМК в почвах. Разработанные методики определения продуктов трансформации НДМГ метрологически аттестованы и внедрены в практику эколого-аналитических лабораторий Федерального космического агентства.



**Рис. 14.** Схема анализа почв для определения продуктов трансформации НДМГ.

**Таблица 18.** Метрологические характеристики разработанных методик (объём вводимой пробы 0,08 мл, n=3, P=0,95)

вещество	Уравнение градуировочного графика	R <sup>2</sup>	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	s <sub>r</sub> (C <sub>n</sub> ), %
Методика определения ДГМК в почвах					
ДГМК	$C = S/2,9 \times 10^5$	0,95	0,004	0,01-20	11
Методика определения ДМГу, МТ и ДМА в почвах					
МТ	$C = S/3,8 \times 10^5$	0,97	0,003	0,05-100	9
ДМГу	$C = S/3,0 \times 10^5$	0,98	0,004	0,05-100	6
ДМА	$C = S/8,0 \times 10^4$	0,94	0,1	0,25-250	8

**Таблица 19.** Проверка правильности разработанных методик (n=3, P=0,95).

вещество	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг
Методика определения ДГМК в почвах		
ДГМК	0,10	0,09±0,03
	1,0	1,0±0,2
	10	10±2
Методика определения ДМГу, МТ и ДМА в почвах		
МТ	0,50	0,4±0,1

	5,0	5,2±0,9
	50	45±7
ДМГу	0,50	0,5±0,1
	5,0	4,8±0,6
	50	50±9
ДМА	2,5	2,5±0,4
	20	17±5
	100	89±22

Таким образом, **в соответствии с ТЗ** разработаны:

- Методика определения содержания диметилгидрида муравьиной кислоты в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии должна обеспечивать определение целевого компонента при содержании в интервале не выше 0,01 и не ниже 20 мг<sup>-1</sup> с относительной погрешностью не выше 40 %.
- Методика определения содержания диметиламина, 1-метил-1,2,4-триазола и 1,1-диметилгуанидина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии должна обеспечивать определение целевых веществ в интервале содержаний (не хуже): 1-метил-1,2,4-триазол 0,05-100 мг<sup>-1</sup>; 1,1-диметилгуанидин 0,05-100 мг<sup>-1</sup>; диметиламин 0,25-250 мг<sup>-1</sup>.
- Методика определения содержания несимметричного диметилгидразина в природных водах методом жидкостной реакционной хроматографии должна обеспечивать определение целевого компонента при содержании в интервале не выше 5 и не ниже 1000 нг/л с относительной погрешностью не выше 40 %.

2.9. Разработка методик определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти и в органических растворах (экстрактах).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методику прямого высокочувствительного определения общего содержания фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в водных и органических растворах, основанную на окислительной

конверсии, поглощении продуктов конверсии и анализе абсорбата на содержание образовавшихся анионов методом ионной хроматографии (ИХ);

- разработать методику одновременного и высокочувствительного определения общего содержания фтор-, хлор-, бром-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических растворах, основанную на выделении этих соединений из органического раствора, окислительной конверсии концентрата определяемых соединений, поглощении продуктов конверсии и анализе всего абсорбата на содержание образовавшихся анионов, соответствующих определяемым элементам, методом ИХ.

Работу проводили при использовании блока конверсии, состоящего из высокотемпературной печи и кварцевого реактора, ионного хроматографа модели «MIC-2 Advanced» (Metrohm, Швейцария), шприцевого дозатора SAGE Instruments модели «355», ультразвуковой ванны модели «Branson» (Германия) и системы для получения деионизованной воды модели «Водолей» (Химэлектроника, Россия) (сопротивление получаемой воды – 18.2 МОм).

Определение проводили с использованием разделительной колонки «Star-Ion-A300» фирмы Phenomenex (100×4.6 мм) и концентрирующей колонки фирмы Metrohm модели «Metrosep A PSS 1 HC» (12.5×4.0 мм). Элюент – раствор 3.6 мМ NaHCO<sub>3</sub>/3.75 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в деионизованной воде, скорость потока – 1.0 мл/мин.

Градуировку ионного хроматографа по соответствующим элементам проводили при использовании водных растворов солей NaF, NaCl, KBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (все соли «чда», Россия). Концентрации аналитов (анионов) в растворах составляли  $n \times 10^{-11}$  –  $n \times 10^{-6}$  г/мкл.

Для приготовления органических растворов использовали различные галоген-, фосфор- и серосодержащие соединения; в качестве растворителей – метанол, гексан, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). Содержание модельных веществ в растворах составляло  $10^{-9}$  –  $10^{-6}$  г/мкл.

Конверсию растворов модельных соединений органических соединений, содержащих определяемые элементы, проводили в кварцевом реакторе в высокотемпературной печи в потоке кислорода (медицинский) в условиях,

описанных в работе [112]. Пробу вводили в реактор микрошприцем. Объем пробы – 1 мкл.

Продукты конверсии поглощали в абсорбере (одноразовый пластиковый шприц) водой, объем которой не превышал 10 мл.

Анализировали весь абсорбат на содержание анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  методом ионной хроматографии в соответствии с методикой, предложенной нами [113]. Методика позволяет проводить анализ больших проб водных растворов анионов (10 мл) с использованием концентрирования и с исключением мешающего влияния воды на определение анионов фторида и хлорида. Предел обнаружения методики по концентрации элемента в воде составлял  $1 \times 10^{-10}$  –  $n \times 10^{-10}$  %, в зависимости от элемента.

Исследование возможности ввода больших проб органических растворов off-line в реактор проводили при использовании специального устройства (картриджа), которое представляло собой кварцевую трубку, в которую помещали небольшое количество сорбента (в нашем случае сверхтонкое кварцевое волокно – СКВ), помещенную в металлический корпус, снабженный иглой. Пробу органического раствора исследуемых соединений вводили с помощью шприцевого дозатора в потоке газа-носителя в эту трубку через специальное отверстие в металлическом корпусе. Одновременно с этим в эту же кварцевую трубку с сорбентом подавали поток инертного газа, с помощью которого распыляли раствор внутри трубки с образованием парогазовой смеси с выделением среднелетучих органических соединений благодаря изотермическому испарению и сорбционному концентрированию. Расход гелия и органического раствора, подаваемых в картридж, составляли 90 – 150 мл/мин и 20 - 50 мл/мин, соответственно. Затем устройство подсоединяли к реактору с помощью иглы, нагревали и проводили термодесорбцию в потоке газа-носителя.

В работе [112] нами были исследованы условия высокотемпературной окислительной конверсии фтор-, хлор-, бром-, фосфор- и серосодержащих органических соединений в органических и водных растворах, подаваемых в реактор в потоке кислорода (проба 1 мкл), до неорганических соединений, с превращением последних до соответствующих анионов в абсорбере, заполненном

водой либо разбавленным раствором перекиси водорода, и определении этих анионов методом ионной хроматографии (ИОХ). На основании этих исследований разработаны условия количественной конверсии органических аналитов до соответствующих анионов и предложена методика прямого определения общего содержания галоген-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических и водных растворах на уровне  $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5} \%$  (в пересчете на элемент) при вводе пробы (1 мкл) непосредственно в реактор.

В настоящей работе в соответствии с ее целью было изучение возможности снижения пределов обнаружения за счет концентрирования среднелетучих органических соединений из больших проб органических растворов (экстрактов) с удалением растворителя за счет изотермического испарения в присутствии сорбента вне аналитической системы и переводом всего концентрата аналитов в реактор за счет термодесорбции.

Прежде, чем приступить к изучению возможности выделения рассматриваемых среднелетучих органических соединений из органических растворов в присутствии сорбента была изучена термодесорбция модельных соединений со сверхтонкого кварцевого волокна (СКВ), которое было выбрано в качестве сорбента, т.к. обладает малой поверхностью, что важно для термодесорбции нанограммовых и пикограммовых количеств определяемых веществ. В связи с этим, прежде всего нами была изучена степень термодесорбции для количеств  $10^{-9} - 10^{-8}$  г. При изучении термодесорбции пробу раствора модельного вещества объемом 1 мкл наносили на сорбент, находившийся в специальном кварцевом вкладыше, который затем помещался в устройство для термодесорбции. Пробу термодесорбировали в потоке гелия в реактор (без предварительного удаления растворителя), где она поступала в поток кислорода и продукты конверсии поступали в абсорбер. СКВ предварительно прокаливали при температуре  $950^\circ\text{C}$  в потоке кислорода. Оптимальная температура термодесорбции составила  $270^\circ\text{C}$ . Оптимальная скорость потока гелия составила 20 мл/мин, а время термодесорбции – 5 мин (скорость потока кислорода составляла 20 мл/мин).

В качестве модельных соединений использовали гексахлорбензол (ГХБ), 5,5,6-трифтор-6-трифторметил-2,3-диоксибицикло-[1,2,2]-гептан, тетрабромэтан, додекантиол и трибутилфосфат. Их выбор обусловлен тем, что они имеют

различное строение и обладают различной полярностью, летучестью и адсорбционной способностью. Содержание этих веществ в растворе составляло  $10^{-9} - 10^{-8}$  г/мкл.

Проведенные эксперименты показали, что степень термодесорбции с СКВ изученных соединений не зависела от летучести и природы вещества и его количества, нанесенного на сорбент, и составляла около 100%.

Была изучена возможность анализа больших проб органических растворов (экстрактов) модельных галоген-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений с удалением растворителя в присутствии сорбента вне аналитической системы и переводом всего концентрата в реактор термодесорбцией с сорбента в потоке гелия. Основы способа ввода больших проб off-line в приложении к хромато-масс-спектрометрии описаны в работе [114]. Для этого различные по объему пробы вводили шприцевым дозатором в потоке гелия во вкладыш с кварцевой ватой вне аналитической системы с одновременным удалением растворителя вне ее этим потоком. В результате изотермического испарения и сорбционного концентрирования и концентрированием аналитов в качестве модельных соединений использовали те же 5,5,6-трифтор-6-трифторметил-2,3-диоксибицикло-[1,2,2]-гептан, ГХБ, тетрабромэтан, додекантиол и трибутилфосфат. Оптимальная скорость потока гелия при удалении растворителя вне аналитической системы составляла 100 мл/мин и скорость подачи органического раствора в кварцевый вкладыш – 50 мкл/мин. Скорость потока гелия при термодесорбции аналитов в реактор составляла 20 мл/мин. Температура термодесорбции составляла 270 °С.

Проведенные исследования показали, что степень извлечения модельных органических соединений из органических растворов не зависела от объема пробы раствора (1 – 500 мкл, растворитель МТБЭ). МТБЭ выбран был как наиболее чистый из изученных растворителей и с низкой температурой кипения (55.2°С). В случае нанесения пробы объемом 1 мкл (в этом случае не проводилось удаление растворителя) для всех модельных соединений степень извлечения, как описано выше, была равна 100%. Такая же степень извлечения была получена, как видно из табл. 20, и для пробы объемом 500 мкл. Предел обнаружения разработанной методики по элементу составил  $5 \times 10^{-9} - 2.5 \times 10^{-8}$ %, в зависимости от элемента, при

объеме пробы, равном 500 мкл. Таким образом, была разработана методика определения суммарного содержания галоген-, фосфор- и серосодержащих соединений в органических растворах (экстрактах) на ультрамикроследовом уровне.

**Таблица 20.** Степень извлечения модельных элементоорганических соединений из органических растворов сорбционным концентрированием.

Название соединения	Объем пробы органического раствора, мкл	Степень извлечения, %
ГХБ	1	99±8
	500	100±9
5,5,6-трифтор-6-трифторметил-2,3-диоксибицикло-[1,2,2]-гептан	1	97±9
	500	95±7
Тетрабромэтан	1	99±8
	500	98±8
Додекантиол	1	98±8
	500	102±9
Трибутилфосфат	1	100±9
	500	98±8

Разработанная методика одновременного, высокочувствительного и селективного определения суммарного содержания галоген-, фосфор- и серосодержащих органических соединений в органических растворах (экстрактах) открывает новые возможности быстрого обнаружения таких соединений, к которым относятся наиболее опасные, на ультрамикроруровне в различных средах, при этом подлежат определению все соединения – нормируемые и ненормируемые.

Использование разработанной методики определения общего содержания рассматриваемых соединений в органических растворах (экстрактах) позволит осуществлять быстрый скрининг отобранных проб различных матриц (почвы,

полимеры, продукты питания, донные отложения и др.) на содержание фтор-, хлор-, бром-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений на ультрамикроуровне при использовании известных условий пробоподготовки и их соответствующей модификации применительно к этой методике. Благодаря этому станет осуществимым действенный контроль за загрязнением рассматриваемых матриц наиболее опасными органическими соединениями. Отобранные в результате скрининга пробы могут быть проанализированы в случае необходимости методом ГХ/МС и ГХ с селективными детекторами с целью установления соответствующих соединений.

Таким образом, в результате проведенного исследования:

- разработана методика одновременного определения суммарного содержания фтор-, хлор-, бром-, фосфор- и сероорганических среднелетучих соединений (всех нормируемых и ненормируемых, присутствующих в пробе) в органических растворах (экстрактах), основанная на анализе больших проб растворов off-line – с выделением аналитов из раствора в результате изотермического испарения в присутствии сорбента с одновременным удалением растворителя вне аналитической системы, переводе всего концентрата аналитов термодесорбцией в реактор – их сожжения в потоке кислорода, абсорбции неорганических продуктов и анализе всего абсорбата методом ионной хроматографии. Предел обнаружения методики по элементу составляет  $5 \times 10^{-9}$  –  $2.5 \times 10^{-8}$ % при объеме пробы раствора равном 500 мкл.

- предложен новый подход к контролю за содержанием фтор-, хлор-, бром-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений в различных средах (твердые матрицы), основанный на быстром скрининге проб на содержание таких соединений на ультрамикроуровне, основанный на применении разработанной методики для анализа соответствующих экстрактов.

При разработке высокочувствительного метода определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-, P- и S-органических соединений в продуктах нефтепереработки исследование проводили с использованием ионного хроматографа фирмы Metrohm модели “Mic-2 Advanced” с кондуктометрическим детектором модели “819 IC Detector”, колонки для разделения анионов фирмы Phenomenex модели “Star-Ion-A300” (100 × 4.6 мм) и колонки фирмы Metrohm

модели “Metrosep A PCC 1 HC” (12.5 × 4.0 мм). В работе использовали деионизованную воду с сопротивлением 18.2 МОм, полученную на установке фирмы Millipore модели “Milli\_Q”. При изучении степени конверсии использовали цилиндрическую трубчатую печь (максимальная температура – 1000°C), в которую помещали кварцевый реактор длиной 25 см и внутренним диаметром 4 мм.

Водные растворы анионов для градуировки ионного хроматографа готовили с использованием деионизованной воды и соответствующих неорганических солей высокой степени чистоты. Концентрация анионов составляла  $10^{-11}$ – $10^{-6}$  г/мл. В качестве элюента применяли водный раствор  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Объем пробы водного раствора анионов, подаваемого в хроматограф, составлял 20 и 200 мкл. Скорость потока элюента – 0.5–1.5 мл/мин. Время анализа анионов не превышало 20 мин. Исследование степени конверсии проводили при использовании растворов различных F-, Cl-, Br-, P- и -и S-органических соединений в гексане, метаноле и метил-*трет*-бутиловом эфире (МТБЭ) – в зависимости от соединения.

В нашем исследовании были использованы в качестве модельных соединений шесть фтор-, шесть хлор-, шесть бром-, четыре фосфор- и восемь сероорганических соединений. Их концентрация составляла  $10^{-8}$ – $10^{-6}$  г/мкл, степень чистоты кислорода, использованного при проведении исследования степени конверсии, – 99.9999%.

Пробу раствора модельного соединения вводили в потоке кислорода в кварцевый реактор, установленный в цилиндрической печи. Температура в центре печи составляла 800–1000°C, объем пробы равнялся 1–3 мкл, скорость потока кислорода – 10–40 мл/мин. Объем воды в абсорбере был равен 5 мл. В некоторых случаях как абсорбат использовали 0.03%-ный водный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пробы водного раствора анионов объемом 1, 5 и 10 мл анализировали при использовании концентрационной колонки. Большую часть воды из концентрационной колонки удаляли вытеснением элюентом либо отсасыванием ее из этой колонки.

В случае анализа образцов керосина и бензина на суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений объем пробы составлял 1–3 мкл.

Исследование степени конверсии модельных соединений проводили на собранной нами установке, состоящей из баллона кислорода, высокотемпературного кварцевого реактора, соединенного с абсорбером, и ионным

хроматографом (off-line). Прежде всего, были выбраны оптимальные условия ионно-хроматографического анализа: элюент – водный раствор 3.6 мМ  $\text{NaHCO}_3$ /3.75 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; скорость потока – 1 мл/мин. Пределы детектирования по элементам в этих условиях для ионного хроматографа модели “MIC-2 Advanced” составили  $1.0 \cdot 10^{-11}$ – $7.7 \cdot 10^{-12}$  г в зависимости от элемента. Мы разработали условия, в которых благодаря удалению воды из концентрационной колонки и устранению пика воды и системного пика стала возможной регистрация всех соответствующих анионов на уровне  $(0.3–1.2) \times 10^{-10}$  г/мкл в изократических условиях при вводе больших проб (до 10 мл) водных растворов.

Время регистрации всех анионов – менее 8 мин. Объем пробы водного раствора – 10 мл. Благодаря этому был разработан способ анализа всего абсорбата на содержание анионов, соответствующих определяемым элементам на уровне следов. Этот способ позволил провести исследования условий конверсии выбранных модельных соединений до соответствующих анионов и оптимизировать эти условия.

В результате проведенных исследований были выбраны следующие условия высокотемпературной окислительной конверсии: скорость потока кислорода – 20 мл/мин; температура в центре печи –  $950^\circ\text{C}$ ; время абсорбции продуктов конверсии из реактора – около 5 мин. Данные по конверсии изученных соединений приведены в табл. 21. Как видно из табл. 21, конверсия изученных соединений в широком диапазоне была около 100%.

**Таблица 21.** Степень конверсии различных количеств изученных F-, Cl-, Br-, P- и S-органических соединений.

Соединение	степень конверсии, %	
	количество элемента в пробе	
	$10^{-6}$ г	$10^{-8}$ г
F-содержащее (6 соединений)	96±6	97±5
Br-содержащее (6 соединений)	98±5	97±6
Cl-содержащее (6 соединений)	99±6	99±6
S-содержащее (8 соединений)	96±6	96±6
P-содержащее (4 соединения)	95±5	95±5

В результате проведенных исследований была разработана новая методика определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-, P- и S-органических соединений в органических растворах. Эта методика, как показал эксперимент, позволяет проводить такое определение и в жидких продуктах нефтепереработки. В последнем случае пределы обнаружения (в пересчете на элемент) составляют около  $10^{-6}$ – $10^{-5}$ % (для пробы 1 мкл). Для пробы 10 мкл –  $10^{-7}$ – $10^{-6}$ % – в зависимости от элемента (наименьшие пределы – для F).

В табл. 22 приведены данные определения суммарного содержания рассматриваемых элементов в образцах авиационного керосина и бензина.

**Таблица 22.** Анализ проб образцов продуктов нефтепереработки на суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений (рассчитанное на элемент)

Образец	Суммарное содержание элемента, %			
	фтор	хлор	бром	сера
Авиационный керосин				
ТС-1 Афипский	$<10^{-6}$ %	$1.2 \times 10^{-2}$ %	$<10^{-5}$ %	$6.4 \times 10^{-4}$ %
ТС-1 Волгоград	$<10^{-6}$ %	$1.1 \times 10^{-2}$ %	$<10^{-5}$ %	$6.7 \times 10^{-4}$ %
ТС-1 Когалым	$<10^{-6}$ %	$1.7 \times 10^{-2}$ %	$<10^{-5}$ %	$2.6 \times 10^{-3}$ %
ТС-1 Сургут	$<10^{-6}$ %	$3.8 \times 10^{-3}$ %	$<10^{-5}$ %	$4.3 \times 10^{-3}$ %
Авиационный керосин вторичной очистки	$<10^{-6}$ %	$1.1 \times 10^{-2}$ %	$<10^{-5}$ %	$2.3 \times 10^{-3}$ %
Бензин				
Регуляр Евро-92	$<10^{-6}$ %	$3.6 \times 10^{-3}$ %	$<10^{-5}$ %	$3.0 \times 10^{-4}$ %
Регуляр-92 ОАО “Лукойл”	$<10^{-6}$ %	$2.6 \times 10^{-3}$ %	$<10^{-5}$ %	$3.3 \times 10^{-4}$ %
Прямогонный (нафта), Московский НПЗ	$<10^{-6}$ %	$3.9 \times 10^{-3}$ %	$<10^{-5}$ %	$2.4 \times 10^{-3}$ %
АИ-92 “Татнефть”	$<10^{-6}$ %	$3.3 \times 10^{-3}$ %	$<10^{-5}$ %	$4.1 \times 10^{-3}$ %

ТС – топливо самолетное; RSD = 10%.

\*Определение фосфора не проводили, т.к. в исследованных образцах нефтепродуктов он не должен был присутствовать.

Время одного определения суммарного содержания рассматриваемых элементов – 15 мин. Преимущества предложенной методики:

- обеспечивается полная конверсия рассматриваемых соединений в широком диапазоне количеств;
- быстрое и одновременное определение суммарного содержания F-, Cl-, Br-, S- органических соединений в продуктах нефтепереработки благодаря быстрому ионно-хроматографическому анализу в изократических условиях (а не градиентных);
- достигнутые пределы обнаружения превосходят полученные другими методами даже при пробе, меньшей в 100 раз, благодаря анализу всего абсорбата, а не малой его части;
- возможно дополнительное сокращение времени определения за счет проведения сожжения нескольких проб и проведения только одного анализа абсорбата;
- возможно дополнительное снижение пределов обнаружения за счет анализа больших проб (10 мкл и более).

Таким образом, **в соответствии с ТЗ** разработаны:

- Методика определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти, обеспечивающая определение суммарного содержания целевых веществ с пределом обнаружения не выше 0,1 мкг/мл.
- Методика определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических растворах (экстрактах), обеспечивающая определение суммарного содержания целевых веществ с пределом обнаружения не выше 1 мкг/л.

### 3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ФАКТОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О НАУКОМЕТРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО КОНТРАКТА

(в т.ч. о результатах достижения в 2010 г. индикаторов и показателей,  
установленных техническим заданием государственного контракта)

3.1. Статьи, опубликованные по результатам выполнения государственного контракта.

1. Андреева Е.Ю., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Сорбция кофеина и теофиллина на сверхсшитом полистироле. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2010. Т. 51. № 1. С. 48 – 52 .
2. Андреева Е.Ю., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Спектрофотометрическое определение кофеина и теофиллина по реакции азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. // Зав. лаб. 2010. Т. 76. № 2. С. 21 - 23.
3. Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Спектрофотометрическое определение флавоноидов по реакции азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 510. № 4. С. 296 – 301.
4. Медянцева Э.П., Варламова Р.М., Плотникова О.Г., Будников Г.К., Попов С.А., Дмитриенко С.Г. Способ определения 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты с помощью иммобилизованных полимеров с молекулярными отпечатками и амперометрического биосенсора. // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. № 2. С. 288 –293.
5. Статкус М.А., Кадомцева Е.Н., Цизин Г.И. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение полициклических ароматических углеводов в водных растворах: выбор условий концентрирования. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 124 – 131.
6. Сохраняева А.С., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентрирования на сорбенте Strata-X. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181 – 1189.
7. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Трехкамерные атомизаторы с двумя зонами испарения для атомно-абсорбционного анализа природных вод и взвесей. // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76. № 10. С. 12 – 16.
8. Беляева Л.Ю., Прохорова А.Ф., Беклемишев М.К. Определение бензоат-иона методом бумажной хроматографии с детектированием по ингибирующему действию в реакции фотосенсибилизированного автоокисления пирогаллола "А" // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 66–72.

9. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 1. С. 1-11.
10. Алов Н.В., Куцко Д.М. Ионно-лучевое восстановление поверхности высшего оксида ниобия // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 66-70.
11. Алов Н.В., Волков А.И., Ушеров А.И., Ишметьев Е.Н., Ушерова Е.В. Непрерывный рентгенофлуоресцентный анализ железорудных смесей в производстве агломерата // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 173-177.
12. Волков А.И., Алов Н.В. Способ повышения точности непрерывного рентгенофлуоресцентного анализа железорудных смесей // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 749-755.
13. Свидрицкий Е.П., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Одновременное определение жирорастворимых витаминов методом микроэмульсионной электрокинетической хроматографии. Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 292 – 297.
14. Свидрицкий Е.П., Цзян М.Ш., Ильин В.И., Дыньков Д.И., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Определение алендронат-иона и ряда неорганических ионов методом капиллярного электрофореза. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. №.1. С. 15-19.
15. Кузьменко А.Н., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Разживин Р.В., Решетняк В.Ю. Изучение состава растительного лекарственного сбора методом газожидкостной хроматографии с хромато-масс-спектрометрическим детектированием. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. №.2. С. 132-138.
16. Бендрышев А.А., Колесов А.В., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Определение водорастворимых витаминов в пищевых продуктах методом ВЭЖХ с масс-селективным детектированием. // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76. № 8. С. 15-20.
17. Смирнов Р.С., Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации несимметричного

- диметилгидразина в почвах // Журн. аналит. химии. 2010. Т.84. № 12. С. 1196-1201.
18. Rodin I.A., Anan'eva I.A., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.. Determination of the Products of the Oxidative Transformation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Soils by Liquid Chromatography–Mass\_Spectrometry. // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. № 13. P. 1–6.
  19. Prokhorova A.F., Kuznetsov M.A., Shapovalova E.N., Staroverov S.M., Shpigun O.A. Enantioseparations of aromatic carboxylic acid by capillary electrophoresis using eremomycin as a chiral selector in a chitosan-modified capillary. // *Procedia Chemistry*. 2010. Is. 2. P. 9-13.
  20. Прохорова А.Ф., Кузнецов М.А., Шаповалова Е.Н., Староверов С.М., Шпигун О.А. Разделение энантиомеров N-производных аминокислот методом капиллярного электрофореза с использованием макроциклических антибиотиков. // Вест. Моск. ун-та. Сер. Химия. 2010. Т. 51. № 5. С. 359-363.
  21. Прохорова А.Ф., Буданова Н.Ю., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. Разделение профенов и их энантиомеров методом капиллярного электрофореза. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т.76. № 11. С. 122.
  22. Prokhorova A.F., Shapovalova E.N., Shpigun O.A. Chiral analysis of pharmaceuticals by capillary electrophoresis using antibiotics as chiral selectors. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2010. V. 53. № 5. P. 1170-1179.
  23. Egorov V.M., Djigailo D.I., Momotenko D.S., Chernyshov D.V., Torocheshnikova I.I., Smirnova S.V., Pletnev I.V. Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. // *Talanta*, 2010, V. 80. No 3. P. 1177-1182.
  24. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Громова Ю.П., Немилова М.Ю., Плетнев И.В. Гидрофобные ионные жидкости в пластифицированных мембранах ионселективных электродов. // Журн. аналит. Химии. 2010. Т. 65. № 8. С. 880-884.
  25. Vendilo A.G., Djigailo D.I., Rönkkömäki H., Lajunen M., Chernikova E.A., Lajunen L.H.J., Pletnev I.V., Popov K.I. A correlation of caesium–18-crown-6 complex formation constants with the extraction capability for hydrophobic ionic liquids. *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20, No 2. P. 122-124.

26. Pletnev .V., Ivanenkov Y.A., Tarasov A.V.. Dimensionality reduction techniques for pharmaceutical data mining. Chapter 15. In: *Pharmaceutical Data Mining. Approaches and Applications for Drug Discovery*, pp. 425-456. Edited by K. Balakin, S. Ekins. Wiley, 2010.
27. Vendilo A.G., Djigailo D.I., Rönkkömäki H., Lajunen M., Chernikova E.A., Lajunen L.H.J., Pletnev, I.V., Popov K.I. Thermodynamics of cesium complexes formation with 18-crown-6 in hydrophobic ionic liquids. A correlation with extraction capability. In *Macrocyclic Chemistry: New Research Developments*. Eds.: Editors: Dániel W. Fitzpatrick and Henry J. Ulrich. Nova Science Publishers Inc.: Hauppauge, New York, USA, 2010.
28. Ревельский И. А., Капинус Е. Н., Федосеева М. В., Ревельский А. И. Одновременное определение общего содержания галоген-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений в органических растворах (экстрактах) на ультрамикроруровне. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» 2010. № 4. С. 15-18.
29. Ревельский И.А., Афанасьева Е.Л., Федосеева М.В., Леонтьева С.А., Капинус Е.Н., Ревельский А.И.. Новый метод одновременного и высокочувствительного определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-, S-органических соединений в продуктах нефтепереработки.// *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. №5 . С. 359–362.
30. I.A. Revel'skii, E.L. Afanas'eva, M.V. Fedoseeva, S.A. Leont'eva, E.N. Kapinus, A.I. Revel'skii. A new method for the simultaneous and highly sensitive determination of the total content of F-, Cl-, Br-, and S-organic compounds in products of oil refining.// *Petroleum chemistry*. 2010. V. 50. No. 5. P. 348-351.
31. Anaev E.K., Apyari V.V., Puganova E.A., Borisova A.V., Dmitriyenko S.G., Karyakina E.E., Vagin M.Yu., Zolotov Yu.A., Chuchalin A.G., Karyakin A.A.. Pulmonary Oxidative Status in Norma and Pathologies on the Basis of Analysis of Exhaled Breath Condensate. *American Journal of Biomedical Sciences* 2010 2(4) 365-72.

### 3.2. Разработанные учебные курсы и программы.

1. В рамках специализации «аналитическая химия» разработан новый лекционный курс «Тест-методы анализа смесей органических соединений» объемом 6 ч для студентов IV курса Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.
2. Разработана программы дисциплины "Аналитическая химия" для направления 510500 Химия (бакалавр).
3. Разработана программы дисциплины "Аналитическая химия" для специальности 011000 Химия.
4. Разработана программа дисциплины "Современные методы химического анализа" по направлению подготовки 10М - Химия, квалификация - магистр.

### 3.3. Изданные учебники и методические пособия.

1. Основы аналитической химии (учебник). Том 1. 4-е издание. / Под редакцией академика Ю.А.Золотова. М.: Академия. 2010. 384 с.
2. Основы аналитической химии (учебник). Том 1. 4-е издание. / Под редакцией академика Ю.А.Золотова. М.: Академия. 2010. 320 с.
3. Шведене Н.В., Иванов А.В., Моногарова О.В., Статкус М.А. Методическое руководство по аналитической химии для студентов I курса биологического факультета. М.: МГУ. 2010. 48 с.

### 3.4. Кандидатские диссертации, защищенные по результатам выполнения государственного контракта

1. Кубышев Сергей Сергеевич «Комплексообразующие сорбенты на основе оксида алюминия с нековалентно иммобилизованными органическими реагентами для концентрирования ионов металлов». Дата защиты – 10 февраля 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.
2. Джигайло Дмитрий Иванович «Экстракция ионов металлов из водных растворов ионными жидкостями, в том числе комплексообразующими».

- Дата защиты – 19 мая 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.
3. Кудринская Вера Александровна «Сорбционное концентрирование кверцетина и других флавоноидов и их определение различными методами». Дата защиты – 23 июня 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.
  4. Яблоцкий Константин Витальевич «Новые аспекты применения нативной и иммобилизованной пероксидазы хрена для определения её ингибиторов и субстратов». Дата защиты – 23 июня 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.
  5. Большаков Иван Александрович «Микросенсоры на основе берлинской лазури для определения пероксида водорода в биологических объектах». Дата защиты – 17 ноября 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.
  6. Прохорова Александра Фёдоровна «Электрофоретическое разделение ароматических кислот и их энантиомеров в присутствии макроциклического антибиотика эремомицина и лигнинов». Дата защиты – 22 декабря 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.
  7. Пашкова Елена Борисовна «Использование микроэмульсий в качестве подвижных фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии». Дата защиты – 22 декабря 2010 г. Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия. Диссертационный совет Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

3.5. Список молодых специалистов, принимавших участие в выполнении государственного контракта

№ п.п.	Фамилия Имя Отчество	Дата рождения	Должность	Ученая степень	Место работы
1	Кудринская Вера Александровна	09.02.1984	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
2	Андреева Елена Юрьевна	30.01.1986	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
3	Матюшина Таисия Александровна	30.10.1984	мнс		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
4	Статкус Михаил Александрович	22.06.1983	снс	кхн	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
5	Кубышев Сергей Сергеевич	28.12.1982	мнс	кхн	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
6	Джигайло Дмитрий Иванович	12.06.1984	мнс	кхн	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
7	Бурмыкин Дмитрий Александрович	12.11.1987	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
8	Апери Владимир Владимирович	30.04.1986	нс	кхн	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
9	Воронин Олег Геннадьевич	26.06.1982	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
10	Большаков Иван Александрович	23.11.1982	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
11	Борисова Анастасия Владимировна	03.07.1985	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
12	Яшина Евгения Ивановна	10.11.1984	мнс		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
13	Волков Антон Иванович	21.11.1984	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
14	Родин Игорь Александрович	21.11.1983	нс	кхн	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
15	Ланская Светлана Юрьевна	14.05.1979	ассистент	кхн	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
16	Яблоцкий Константин Витальевич	31.03.1983	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
17	Пашкова Елена Борисовна	16.12.1985	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
18	Прохорова Александра Федоровна	01.04.1984	аспирант		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
19	Олейник Любовь Игоревна	18.10.1986	мнс		Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

20	Сохраняева Александра Сергеевна	10.07.1988	аспирант	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
21	Буслова Татьяна Сергеевна	02.04.1989	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
22	Полянина Дарья Анатольевна	06.02.1990	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
23	Федюнина Наталья Николаевна	30.10.1988	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
24	Волков Павел Александрович	02.03.1988	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
25	Архипова Виктория Владиславовна	09.08.1990	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
26	Атнагулов Айдар Газинурович	30.09.1990	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
27	Кузнецова Ольга Игоревна	29.07.1989	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
28	Игошин Андрей Александрович	04.07.1988	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
29	Облезова Александра Владимировна	11.09.1989	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
30	Михалюк Анна Николаевна	10.08.1989	студент	Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

3.6. Сравнение полученных результатов с техническими характеристиками, заявленными в Техническом задании государственного контракта.

Синтезирована серия из 13-ти (в Техническом задании, далее ТЗ – не менее 5-ти) лабораторных образцов новых наноструктурированных сорбентов массой 3 г (в ТЗ – не менее 2 г) каждого на основе акриламида с отпечатками 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д), дикамбы и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола для концентрирования пестицидов. Эти сорбенты обеспечивают извлечение целевых компонентов из растворов на 95-100% (в ТЗ – 95-100%).

Синтезирована серия из 4-х (в ТЗ – не менее 2-х) лабораторных образцов анионообменных сорбентов массой 200 г каждого ((в ТЗ – не менее 2 г) на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов). Эти сорбенты характеризуются плотностью прививки

олигоэтиленаминов 1,1 – 1,4 молекулы/ нм<sup>2</sup> (**в ТЗ – не ниже 1 молекулы/ нм<sup>2</sup>**), размер частиц составляют от 7,5 до 100 мкм (**в ТЗ – в интервале от 5 до 100 мкм**).

Разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевой и природных водах, обеспечивающая определение целевого вещества с пределом обнаружения на уровне 0,16 ПДК для питьевых вод и 0,005 ПДК для природных вод (**в ТЗ – не выше 0,2 ПДК для питьевых вод и 0,005 ПДК для природных вод**).

Разработана методика сорбционно-жидкостно-хроматографического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, дикамбы, 2,4-дихлорфенола и 2-хлорфенола в питьевой и природных водах, обеспечивающая определение целевых веществ с пределом обнаружения на уровне ПДК (**в ТЗ – на уровне ПДК**).

Разработана методика определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях, обеспечивающая определение целевого вещества с пределом обнаружения  $1.1 \cdot 10^{-3}$  мг/л (**в ТЗ – не выше  $10^{-2}$  мг/л**).

Разработана методика определения глюкозы методом ТСХ соках и напитках, обеспечивающая определение целевого вещества с пределом обнаружения не выше  $10^{-5}$  М (**в ТЗ – не выше  $10^{-5}$  М**).

Разработаны методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния с пределом обнаружения 0,1 ат.% (**в ТЗ – не более 0,1 ат.%**) и воспроизводимостью 7,0 % (**в ТЗ – не хуже 7,0 %**), а также вещественного состава химические связи C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>, C-F, C-CF<sub>n</sub>, C-C) с точностью на уровне 1,0 % (**в ТЗ – на уровне 1,0 %**).

Разработана методика полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при суммарном содержании форм на уровне 1 мг/мл (**в ТЗ – на уровне 1 мг/мл**), обеспечивающая разрешение хроматографических пиков не менее 1,5 (**в ТЗ – не менее 1,5**) и достижения симметричных пиков шириной не более 0,1 ед. рН (**в ТЗ – не более 0,1 ед. рН**).

Разработана методика автоматизированного проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения полициклических ароматических

углеводородов в питьевой и природных водах, обеспечивающая определение целевых веществ с пределами обнаружения в 2-5 раз ниже ПДК (**в ТЗ – на уровне ПДК**).

Разработана методика определения содержания диметилгидразида муравьиной кислоты в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии, обеспечивающая определение целевого компонента при содержании в интервале не выше 0,01 (**в ТЗ – не выше 0,01**) и не ниже 20 млн<sup>-1</sup> (**в ТЗ – не ниже 20 млн<sup>-1</sup>**) с относительной погрешностью не выше 40 % (**в ТЗ – не выше 40 %**).

Разработана методика определения содержания диметиламина, 1-метил-1,2,4-триазола и 1,1-диметилгуанидина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии, обеспечивающая определение целевых веществ в интервале содержаний (не хуже): 1-метил-1,2,4-триазол 0,05-100 млн<sup>-1</sup> (**в ТЗ – в интервале содержаний (не хуже) 0,05-100 млн<sup>-1</sup>**); 1,1-диметилгуанидин 0,05-100 млн<sup>-1</sup> (**в ТЗ – в интервале содержаний (не хуже) 0,05-100 млн<sup>-1</sup>**); диметиламин 0,25-250 млн<sup>-1</sup> (**в ТЗ – в интервале содержаний (не хуже) 0,25-250 млн<sup>-1</sup>**).

Разработана методика определения содержания несимметричного диметилгидразина в природных водах методом жидкостной реакционной хроматографии, обеспечивающая определение целевого компонента при содержании в интервале не выше 5 и не ниже 1000 нг/л (**в ТЗ – не выше 5 и не ниже 1000 нг/л**) с относительной погрешностью не выше 40 % (**в ТЗ – не выше 40 %**).

Разработана методика определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти, обеспечивающая определение суммарного содержания целевых веществ с пределом обнаружения не выше 0,1 мкг/мл (**в ТЗ – не выше 0,1 мкг/мл**).

Разработана методика определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических растворах (экстрактах), обеспечивающая определение суммарного содержания целевых веществ с пределом обнаружения не выше 1 мкг/л (**в ТЗ – не выше 1 мкг/л**).

### 3.7. Индикаторы и показатели

№	Наименование индикатора	Ед. измер.	Требования ТЗ	Фактическое выполнение
И.1.1.1	Количество кандидатов наук – исполнителей НИР, представивших докторские диссертации в диссертационный совет (нарастающим итогом)	чел.	0	0
И.1.1.2	Количество аспирантов – исполнителей НИР, представивших кандидатские диссертации в диссертационный совет (нарастающим итогом)	чел.	5	7
И.1.1.3	Количество студентов, аспирантов, докторантов и молодых исследователей закрепленных в сфере науки, образования и высоких технологий (зачисленных в аспирантуру или принятых на работу в учреждения высшего профессионального образования, научные организации, предприятия оборонно-промышленного комплекса, энергетической, авиационно-космической, атомной отраслей и иных приоритетных для Российской Федерации отраслей промышленности) в период выполнения НИР (нарастающим итогом)	чел.	6	6
И.1.1.4	Количество исследователей – исполнителей НИР, результаты работы которых в рамках НИР опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах	чел.	21	22
И.1.1.5	Наличие документов, подтверждающих внедрение результатов работ в образовательный процесс	ДА/НЕТ	да	да
	<b>Наименование показателя</b>			
П.1.1.1	Количество докторов наук – исполнителей НИР, работающих в научной или образовательной организации на полную ставку, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	8	9
П.1.1.2	Количество молодых кандидатов наук – исполнителей НИР, работающих в научной или образовательной организации на полную ставку, принявших участие в	чел.	6	6

	работах в течение всего срока реализации НИР (как правило, соискателей ученой степени доктора наук)			
П.1.1.3	Количество аспирантов, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	12	12
П.1.1.4	Количество студентов, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	10	10
П.1.1.5	Доля привлеченных на реализацию НИР внебюджетных средств от объема средств федерального бюджета	%	20	20
П.1.1.6	Доля фонда оплаты труда молодых участников НИР (молодых кандидатов наук, аспирантов и студентов) в общем объеме фонда оплаты труда по НИР	%	50	50,4

#### 4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЫНОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ НИР

На сегодняшний день отечественный рынок высокоселективных сорбентов, а также методик концентрирования и определения токсичных, биогенных и других важных компонентов в объектах окружающей среды, медицины и материаловедения практически не развит, несмотря на высокую актуальность этих разработок. Связано это с несколькими обстоятельствами. К ним следует отнести малочисленность подобных разработок (большинство полученных в результате выполнения работ по контракту материалов и устройств получены впервые) и недостаток информации по ним (опубликованы лишь первые работы). Следующая причина – необходимость строгой и относительно длительной метрологической аттестации методик химического анализа (в том числе тех, которые основаны на использовании предложенных материалов и устройств), особенно в таких областях, как анализ товарной продукции и фармацевтических препаратов. Для такой аттестации, без которой внедрение методик невозможно, необходимо с нашей точки зрения 1,5 – 2 года. Несмотря на это, ряд методик, разработанных в рамках данного проекта (методики определения токсичных компонентов в почвах), уже внедряются в нескольких организациях.

В результате выполнения этапа № 1 настоящего проекта разработаны и исследованы высокоселективные наноструктурированные сорбенты, а также анионообменные сорбенты для разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов). С использованием этих, а также других материалов и устройств разработаны высокочувствительные комбинированные и гибридные методы химического анализа важнейших объектов, таких как воды, почвы, биологические жидкости, пищевые продукты, продукты переработки нефти, тонкие полимерные пленки, осажденные на поверхности кремния.

Разработанные методики необходимы для контроля технологических процессов и совершенствования технологий предприятий нефтегазового комплекса, пищевой и фармацевтической промышленности; для переоснащения многочисленных аналитических центров и лабораторий, осуществляющих экологический мониторинг объектов; медицинских учреждений для внедрения новых методов диагностики заболеваний.

Методики определения пестицидов и полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды (природных и питьевой водах, а также в сточных водах), разработанные с использованием наноструктурированных и фторопластовых сорбентов (разделы 1.1, 1.3, 2.2, 2.4, 1.6 и 2.7), а также методики определения токсичных соединений в почвах (разделы 1.7 и 2.8) необходимы ориентировочно в 600 организациях (эколого-аналитических службах, промышленных предприятиях при необходимости контроля сточных вод и др.). Стоимость одной методики – не менее 30 000 руб. Потенциальный экономический эффект – не менее 18 млн. руб.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работ по этапу № 1 государственного контракта от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365 разработаны пути синтеза наноструктурированных сорбентов для концентрирования пестицидов и синтезировано 13 таких сорбентов, разработаны сорбенты для разделения биологически важных биполярных соединений и синтезировано 4 таких сорбента, разработаны методики определения пестицидов и полициклических ароматических углеводородов в водах, токсичных соединений в

почвах, методики определения глюкозы в соках и напитках, анилина в объектах окружающей среды, методики определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, методика разделения биологически важных веществ, методики определения суммарного содержания галогид-, серо- и фосфорсодержащих соединений в продуктах переработки нефти и в органических растворах.

Все работы выполнены на мировом уровне и в соответствии с требованиями Технического задания к контракту. В рамках выполнения работ по этапу защищено 7 кандидатских диссертаций, опубликована 31 статья в высокорейтинговых журналах, разработан новый лекционный курс «Тест-методы анализа смесей органических соединений», программы дисциплин «Современные методы химического анализа» (для магистров) и «Аналитическая химия» (для бакалавров и специалистов), опубликованы два тома учебника по аналитической химии и одно методическое пособие.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

1. *Flavin K., Resmini M.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 393. P. 437.
2. *Alexander C., Andersson H. S., Andersson L. I., Ansell R. J., Kirsch N., Nicholls I. A., O'Mahony J., Whitcombe M. J.* // *J. Mol. Recognit.* 2006. V. 19. P. 106.
3. *Turiel E., Martin-Esteban A.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 378. P.1876–1884.
4. *Cormack P.A.G., Elorza A.Z.* // *J. Chromatogr. B.* 2004. V. 804. P. 173–182.
5. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. №9. С. 902.
6. *Гендриксон О. Д., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б.* // *Успехи биол. химии.* Т. 46. 2006. С. 149.
7. *Лусичкин Г.В., Крутяков Ю.А.* // *Успехи химии.* 2006. Т.75. № 10. С. 998.
8. *Mayes A.G., Mosbach K.* // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 3769.
9. *Beltran A., Marce R.V., Cormac P.A.G., Borrull F.* // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 2248.
10. *Kan X., Zhao Q., Zhang Z., Wang Z., Zhu J.J.* // *Talanta.* 2008. V.75. P. 22.
11. *Perez-Moral N., Mayes A.G.* // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V.504. P. 15.
12. *Hu S.G., Li L., He X.W.* // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 537. P. 215.
13. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Михайлик Ю.В., Клокова Е.В.* // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2006. Т. 47. № 3. С. 210.
14. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 1. С. 18.
15. *Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Apyari V.V., Klokova E.V., Zolotov Yu.A.* // *Mendeleev Commun.* 2008. V. 18. P.315.
16. *Попов С.А., Дмитриенко С.Г., Чумичкина Ю.А., Золотов Ю.А.* // *Журн. физич. химии.* 2009. Т. 83. № 4. С. 649.
17. *Кудринская В. А., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А.* // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2009. Т. 50. №. 4. С. 156.
18. *Manoli E., Samara C.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. // *Trends Anal. Chem.* 1999. V. 18. P. 417-428.
19. *Gotz R., Bauer O.H., Friesel P., Roch K.* Organic trace compounds in the water of the river Elbe near Hamburg. // *J. Chemosphere.*1998. V. 36. P. 2103-2118.

20. *Ko F.C., Baker J.E.* Partitioning of hydrophobic organic contaminants to resuspended sediments and plankton in the mesohaline Chesapeake Bay. // *J. Marine Chem.* 1995. V.49. P. 171-188.
21. *Brouwer E.R., Hermans A.N.J., Lingeman H., Brinkman U.A.Th.* Determination of Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water by column liquid chromatography with fluorescence detection, using on-line micelle-mediated sample preparation. // *J. Chromatogr. A* 1994. V. 669. P. 45-57.
22. *Hogenboom A.C., Malmqvist U.K., Nolkrantz K. et al.* Rapid analysis of organic microcontaminants in environmental water samples by trace enrichment and liquid chromatography on a single short column. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 759. P. 55-64.
23. *Renner T., Baumgarten D., Unger K.K.* Analysis of organic pollutants in water at trace levels using fully automated solid-phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography. // *Chromatographia.* 1997. V. 45. P. 199-205.
24. *Bouzige M., Pichon V., Hennion M.-C.* On-line coupling of immunosorbent and liquid chromatographic analysis for the selective extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples at the  $\text{ng l}^{-1}$  level. // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 823. P. 197-210.
25. *Potter D.W., Pawliszyn J.* Rapid determination of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water using solid-phase microextraction and GC/MS. // *J. Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28. P. 298-305.
26. *Ion Exchange Chromatography and Chromatofocusing: Principles and Methods.* Uppsala: Amersham Biosciences, 2004. 190 p.
27. *Лунев М.И.* Пестициды и охрана агрофитоценозов. М.: Колос. 1992. 269 с.
28. *Федорова Л.М., Белова Р.С.* Производные хлорфеноксисукусных кислот и охрана окружающей среды. Саратов: СГУ, 1983. 124 с.
29. *Тинсли И.* Поведение химических загрязнителей в окружающей среде./ Пер. с англ. М.: Мир. 1992. 281с.
30. *Cserhati T., Forgacs E.* // *J. Chromatogr. B.* 1998. V. 717. P. 157.
31. *Craston D.Y., Saeed M.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 827. P. 1.
32. *Wells M.J.M., Yu L.Z.* // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 885. P. 237.

33. *Rompa M., Kremer E., Zygmund B.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 377. P. 590.
34. *Морозова В.С., Левашиова А.И., Еремич С.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. №3. С. 230.
35. *Haupt K., Dzgoev A., Mosbach K.* // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 628.
36. *Surugiu I., Danielsson B., Ye L., Mosbach K., Haupt K.* // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 487.
37. *Surugiu I., Ye L., Yilmaz E., Dzgoev A., Danielsson B., Mosbach K., Haupt K.* // *Analyst.* 2000. V. 125. P. 13.
38. *Surugiu I., Svitel J., Ye L., Haupt K., Danielsson B.* // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 4388.
39. *Liang C., Peng H., Nie L., Yao S.* // *Fr. J. Anal. Chem.* 2000. V. 367. P. 551.
40. *Перес-Бендито Д., Сильва М.* *Кинетические методы в аналитической химии.* М.: Мир, 1991. С. 79.
41. *Kurzawa J.* // *Anal. Chim. Acta.* 1985. V. 173. P. 343.
42. *Kurzawa J., Janowicz K.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. P. 1584.
43. *Франке С., Франц П., Варнке В.* *Химия отравляющих веществ.* Т. 2. М.: Химия, 1973. С. 52.
44. *Oosthuizen M. M. J., Greyling D.* // *Redox Report.* 2001. V. 6. P. 105.
45. *Gilbert D. L., Colton C. A.* *Reactive oxygen species in biological systems: an interdisciplinary approach.* Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. 707 pp.
46. *Li Z., Li J., Liu Z.* // *Fenxi Huaxue.* 1983. V. 11. P. 49. (Цит. по: *Chem. Abstr.* 99:115282).
47. *Razumas V., Kulys J., Knichel M.* // *Electroanal.* 1993. V. 5. P. 399.
48. *Moody G. J., Sanghera G. S., Thomas J. D. R.* // *Anal. Proc.* 1986. V. 23. P. 446.
49. *Al-Hitti I. K., Moody G. J., Thomas J. D. R.* // *Analyst.* 1984. V. 109. P. 1205.
50. *Evmiridis N. P., Thanasoulis N. C., Vlessidis A. G.* // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 398. P. 191.
51. *Shen J., Sun X., Lei Z., Zhu Y., Ding .* Цит. по: *Chem. J. on Internet.* 2003. V. 5. P. 44.
52. *Han A.-X., Liang Q., Niu L.-H., Wu G.-S., Zhang F.-S., Hao L.* // *Fenxi Shiyanshi.* 2004. V. 23. P. 51. (Цит. по: *Chem. Abstr.* 142:32245).
53. *Doner L. W.* // *Chromatographia.* 2001. V. 53. P. 579.

54. *Decher G.* Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, consecutive absorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on changed surfaces. // *Science*. 1997. V. 277. P. 1232–1237.
55. *Danger G., Ramonda M., Cottet H.* Control of the EOF in CE using polyelectrolytes of different charge densities. // *Electrophoresis*. 2007. V. 28. No 6. P. 925–931. // *Chem. Abstr.* 2007. 147:58998.
56. *Chen Q., Han J., Shi H., Wu B., Xu X., Osa T.* Use of chitosan for developing layer-by-layer multilayer thin films containing glucose oxidase for biosensor applications. // *Sens. Lett.* 2004. V. 2. P. 102–105.
57. *Kim J.H., Kim S.H., Shiratori S.* Fabrication of nanoporous and hetero structure thin film via a layer-by-layer self assembly method for a gas sensor. // *Sens. Actuat. B.* 2004. V. B102. P. 241–247.
58. *Hoshi T., Saiki H., Kuwazawa S., Kobayashi Y., Anzai J.-I.* Polyelectrolyte multilayer film-coated electrodes for amperometric determination of hydrogen peroxide in the presence of ascorbic acid, uric acid and acetaminophen. // *Analyt. Sci.* 2000. V. 16. No 10. P. 1009–1010.
59. *Malaisaimy R., Bruening M.L.* High-Flux Nanofiltration Membranes Prepared by Adsorption of Multilayer Polyelectrolyte Membranes on Polymeric Supports. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 10587–10592.
60. *Klitzing R. V., Tieke B.* Polyelectrolyte Membranes. // *Adv. Polym. Sci.* 2004. V. 165. P. 177–210.
61. *Шкинев В.М., Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Роговая И.В., Моржухина С.В., Карандашев В.К., Спиваков Б. Я.* Армированные трековые мембраны в методах оценки качества природной и питьевой воды // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 4. С. 363-370.
62. *Rangelov I.W.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 2003. V. A21. P. 1550-1557.
63. *Laermer F., Urban A.* // *Microelectronic Engineering*. 2003. V. 67. P. 349-354.
64. *Амиров И.И., Алов Н.В.* // *Химия высоких энергий*. 2006. Т. 40. № 4. С. 1-6.
65. *Амиров И.И., Алов Н.В.* // *Химия высоких энергий*. 2008. Т. 42. № 2. С. 164-168.
66. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.

67. Интернет-ресурс "Гемостаз и реология". Методы исследования фибринолитической системы (определение активности плазмина).  
<http://www.med.ru/MEDCENT/Thrombosis/Hrh/plasminogen.htm>.
68. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 2003. 480 с.
69. Shen H., Frey D.D. Charge regulation in protein ion-exchange chromatography: development and experimental evaluation of a theory based on hydrogen ion Donnan equilibrium // J. Chromatogr. A. 2004. V.1034. P.55-68.
70. Shen H., Li X., Bieberich C.J., Frey D.D. Reducing sample complexity in proteomics by chromatofocusing with simple buffer mixtures. // Methods Molecular Biol. 2007. V.424. P.187-203.
71. Hennion M.-C. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 856. P. 3.
72. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 678.
73. Arafa H.M.M., Hamada F.M.A., Elmazar M.M.A., Nau H. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 729. P. 125.
74. Geerdink R.B., Kooistra-Sijpersma A., Tiesnitsch J. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 863. P. 147.
75. Pichon V., Bouzige M., Hennion M.-C. // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 376. P. 21.
76. Bouzige M., Pichon V., Hennion M.-C. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 823. P. 197.
77. Supko J.G., Soglia J.R., Nair R.V. // J. Chromatogr. B. 1998. V. 714. P. 341.
78. Takano T., Hata S. // J. Chromatogr. B. 1996. V. 676. P. 141.
79. Ortiz Boyer F., Fernandez Romero J.M., Luque de Castro M.D., Quesada J.M. // Analyst 1999. V. 124 P. 401.
80. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. / Под ред. В.С. Кушневой и Р.Б. Горшковой. М: ИздАТ, 1999. 202 с.
81. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. / Под ред. Адушкина В.В., Козлова С.И., Петрова А.В. М.: Анкил, 2000. 640 с.
82. Mathur M., Sisler H. Oxidation of 1,1-hydrazine by oxygen.//Inorg. Chem. 1981. V.20. P.426-429.
83. Тулунов П.Е., Колесников С.В., Кирюхин В.П. Химические превращения несимметричного диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их

- продуктов // Труды IV всесоюзного совещания «Загрязнение атмосферы и почвы». Обнинск. 1989. Московское отделение гидрометеоиздата. М. 1991. С.87-102.
84. *Попов О.В., Маньшев Д.А., Островская В.М., Буряк А.К., Ульянов А.В.* Каталитически активный мембранный сорбент шунгит для очистки грунта от гептила. //Серия. Критические технологии. Мембраны. 2005. № 1 (25). С. 12-17.
85. *Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В.* Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии. //Масс-спектрометрия. 2004. № 1 (2). С. 147-152.
86. *Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L.* Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC–MS. // Anal. Chim. Acta. V. 674. № 1., P. 32-39.
87. *Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шнигун О.А.* Превращение несимметричного диметилгидразина в почвах. // Журн. физич. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1039-1045.
88. *Родин И.А.* Идентификация и определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. 172 с.
89. *Kenessov B., Bатырбекoвa S., Наурызбайев M., Бекбасов T., Алимжанова M., Carlsen L.* // Chromatographia. 2008. V. 67. P. 421-424.
90. ASTM D4929-04 Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil.
91. ASTM D5194-96 (2000) Standard Test Method for Trace Chloride in Liquid Aromatic Hydrocarbons.
92. ASTM D5808 – 03 Standard Test Method for Determining Organic Chloride in Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals by Microcoulometry.
93. ASTM D3120-06. Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry.
94. ASTM D3246-05. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry.

95. ASTM D2622-03. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
96. ASTM D5453-03 Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.
97. *Manahan M., Chassaniol K., Sugnira S.* Development and Evaluation of Combustion Ion Chromatography by the novel combination of Mitsubishi's AQF/GA-100 Auto Quick Furnace / Gas Adsorption Unit and Dionex's Reagent Free Ion Chromatography, Copyright 2002 Cosa Instrument Corporation, [www.cosa-instrument.com](http://www.cosa-instrument.com).
98. *Smith D.* A new technique for Measuring Total Fluoride Content. Pittsburg Conference 1994, Chicago, Illinois. 1204.
99. *Золотов Ю.А., Кимстач В.А., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А., Ревельский И.А.* Концепция химико-аналитического контроля объектов окружающей среды // Росс. хим. журн. 1993. Т. 37. С. 20-29.
100. *Ревельский И.А., Йорк Х., Золотов Ю.А.* Методология экспрессного эколого-аналитического контроля органических соединений / Международный симпозиум «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе окружающей среды», Ст. Петербург, Россия, 3-7 октября 1994 г. С. 44.
101. *Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А.* // Справочник «Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде». М.: ВО «Колос». 1992. Т.1. 566 с.
102. *Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А.* // Справочник «Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде». М.: ВО «Агропромиздат». 1992. Т.2. 414 с.
103. EPA Method 3640 A: Extract cleanup for semivolatile organics.
104. EPA Method 1625 C: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).
105. *Риггс В., Паркер М.* Анализ поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Методы анализа поверхностей. Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. С. 137-199.

106. *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp., Phys. Electronics Division, 1979. 190 p.
107. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
108. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
109. *Marengo E., Gennaro M.C., Baiocchi C., Bertolo P.L.* Chromatographic separation of a mixture of polynuclear aromatic hydrocarbons with gradient elution. Theoretical prediction of retention times from isocratic experimental data. // *Anal. Chim. Acta.* 1992. V. 258. P. 93-97.
110. *Hart S.J., Hall G.J., Kenny J.E.* A laser-induced fluorescence dual-fiber optic array detector applied to the rapid HPLC separation of polycyclic aromatic hydrocarbons. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 372. P. 205-215.
111. СанПиН. 2.1.4.1074 Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Москва: Госкомсанэпиднадзор России. 2001.
112. *Ревельский И.А., Капинус Е.Н., Федосеева М.В., Ревельский А.И.* Одновременное определение F-, Cl-, Br-, P- и S-органических соединений в органических и водных растворах на ультрамикроруровне // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. № 4. С. 18-23.
113. *Капинус Е.Н., Ревельский И.А., Леликов Ю.А.* Ионохроматографическое определение анионов F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в водных растворах на уровне 10<sup>-9</sup>-10<sup>-8</sup>% // Вестник МГУ, Сер. 2, Химия. 2004 Т.45. С. 246-250.
114. *Ревельский А.И., Ревельский И.А.* Применение метода хромато-масс-спектрометрии и способа ввода больших по объему проб для определения среднелетучих органических соединений в различных средах. / В сб. Хроматография на благо России. – М.: Издательская группа «Граница», 2007. С. 249-272.

## 7. ПРИЛОЖЕНИЯ

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 1**  
изготовления лабораторных образцов  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Дмитриенко Станислава Григорьевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 синтезированы тринадцать лабораторных образцов новых наноструктурированных сорбентов массой 3 г каждого на основе акриламида с отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), дикамбы и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола для концентрирования пестицидов. Сорбенты обеспечивают извлечение целевых компонентов из растворов на 95-100%.

Профессор кафедры  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ С.Г.Дмитриенко

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 2**  
изготовления лабораторных образцов  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, доцент кафедры аналитической химии Иванов Александр Вадимович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 синтезированы четыре лабораторных образца анионообменных сорбентов массой 200 г каждого на основе кремнеземов для градиентного разделения биологически важных биполярных соединений (плазминогенов). Эти сорбенты характеризуются плотностью прививки олигоэтиленаминов 1,1 – 1,4 молекулы/ нм<sup>2</sup>, размер частиц составляют от 7,5 до 100 мкм.

Доцент кафедры  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ А.В.Иванов

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 3**  
разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Дмитриенко Станислава Григорьевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевой и природных водах. Методика обеспечивает определение целевого вещества с пределом обнаружения на уровне 0,2 ПДК для питьевых вод и 0,005 ПДК для природных вод.

Профессор кафедры  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ С.Г.Дмитриенко

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 4**  
разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Дмитриенко Станислава Григорьевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика сорбционно-жидкостно-хроматографического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, дикамбы, 2,4-дихлорфенола и 2-хлорфенола в питьевой и природных водах. Методика обеспечивает определение целевых веществ с пределом обнаружения на уровне ПДК.

Профессор кафедры  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ С.Г.Дмитриенко

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 5**  
разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования кафедры аналитической химии Цизин Григорий Ильич и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика автоматизированного проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения полициклических ароматических углеводородов в питьевой и природных водах. Методика обеспечивает определение целевых веществ с пределом обнаружения на уровне ПДК.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории концентрирования  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ Г.И.Цизин

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 6**  
разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, доцент кафедры аналитической химии Иванов Александр Вадимович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика полупрепаративного отделения биологически важной активной формы Lys-плазминогена от неактивной формы Glu-плазминогена и от плазминогена при суммарном содержании форм на уровне 1 мг/мл. Методика обеспечивает разрешение хроматографических пиков не менее 1,5 и достижения симметричных пиков шириной не более 0,1 ед. рН.

Доцент кафедры  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ А.В.Иванов

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 7**

разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования кафедры аналитической химии Ревельский Игорь Александрович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорорганических соединений в продуктах переработки нефти. Методика обеспечивает определение суммарного содержания целевых веществ с пределом обнаружения не выше 0,1 мкг/мл.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории концентрирования  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ И.А.Ревельский

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 8**  
разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования кафедры аналитической химии Ревельский Игорь Александрович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения суммарного содержания галоид-, серо- и фосфорсодержащих органических соединений в органических растворах (экстрактах). Методика обеспечивает определение суммарного содержания целевых веществ с пределом обнаружения не выше 1 мкг/л.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории концентрирования  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ И.А.Ревельский

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 9**  
разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Смоленков Александр Дмитриевич и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения содержания диметилгидразида муравьиной кислоты в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Методика обеспечивает определение целевого компонента при содержании в интервале не выше 0,01 и не ниже 20 мг<sup>-1</sup> с относительной погрешностью не выше 40 %.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории хроматографии  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ А.Д.Смоленков

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 10**

разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Смоленков Александр Дмитриевич и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения содержания диметиламина, 1-метил-1,2,4-триазола и 1,1-диметилгуанидина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Методика обеспечивает определение целевых веществ в интервале содержаний (не хуже): 1-метил-1,2,4-триазол  $0,05-100 \text{ млн}^{-1}$ ; 1,1-диметилгуанидин  $0,05-100 \text{ млн}^{-1}$ ; диметиламин  $0,25-250 \text{ млн}^{-1}$ .

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории хроматографии  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ А.Д.Смоленков

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 11**

разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Смоленков Александр Дмитриевич и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения содержания несимметричного диметилгидразина в природных водах методом жидкостной реакционной хроматографии. Методика обеспечивает определение целевого компонента при содержании в интервале не выше 5 и не ниже 1000 нг/л с относительной погрешностью не выше 40 %.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории хроматографии  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ А.Д.Смоленков

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 12**

разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетических методов анализа кафедры аналитической химии Беклемишев Михаил Константинович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения глюкозы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в соках и напитках. Методика обеспечивает определение целевого вещества с пределом обнаружения не выше  $10^{-5}$  М.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории кинетических  
методов анализа  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ М.К.Беклемишев

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 13**

разработки методики  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетических методов анализа кафедры аналитической химии Беклемишев Михаил Константинович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методика определения анилина в объектах окружающей среды и биологических жидкостях. Методика обеспечивает определение целевого вещества с пределом обнаружения не выше  $10^{-2}$  мг/л.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории кинетических  
методов анализа  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ М.К.Беклемишев

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ А.В.Анисимов  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 14**  
разработки методик  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопических методов анализа кафедры аналитической химии Алов Николай Викторович и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. № 14.740.11.0365 разработана методики качественного и количественного рентгеноэлектронного определения углерода, фтора и кислорода в тонких полимерных пленках, осажденных на поверхности кремния с пределом обнаружения не более 0,1 ат.% и воспроизводимостью не хуже 7,0 %, а также вещественного состава (химические связи C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>, C-F, C-CF<sub>n</sub>, C-C) с точностью на уровне 1,0 %.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории спектроскопических  
методов анализа  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ Н.В.Алов

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ Н.Е.Кузьменко  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 15**

внедрения результатов НИР в учебный процесс  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Шеховцова  
Татьяна Николаевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов  
Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. №  
14.740.11.0365 по специализации «аналитическая химия» разработан новый  
лекционный курс «Тест-методы анализа смесей органических соединений»  
объемом 6 ч для студентов IV курса Химического факультета МГУ имени  
М.В.Ломоносова.

Профессор  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ Т.Н.Шеховцова

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ Н.Е.Кузьменко  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 16**

внедрения результатов НИР в учебный процесс  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Шеховцова  
Татьяна Николаевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов  
Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. №  
14.740.11.0365 разработана программы дисциплины "Аналитическая химия" для  
направления 510500 Химия (бакалавр).

Профессор  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ Т.Н.Шеховцова

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ Н.Е.Кузьменко  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 17**

внедрения результатов НИР в учебный процесс  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Шеховцова  
Татьяна Николаевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов  
Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. №  
14.740.11.0365 разработана программы дисциплины "Аналитическая химия" для  
специальности 011000 Химия.

Профессор  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ Т.Н.Шеховцова

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. декана Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова  
\_\_\_\_\_ Н.Е.Кузьменко  
08 ноября 2010 г.

**АКТ № 18**

внедрения результатов НИР в учебный процесс  
в рамках работ по государственному контракту  
от 20 сентября 2010 г № 14.740.11.0365

Мы, нижеподписавшиеся, профессор кафедры аналитической химии Шеховцова  
Татьяна Николаевна и заведующий кафедрой аналитической химии Золотов  
Юрий Александрович

составили настоящий акт о том, что

в рамках работ по государственному контракту от 20 сентября 2010 г. №  
14.740.11.0365 разработана программа дисциплины "Современные методы  
химического анализа" по направлению подготовки 10М - Химия, квалификация –  
магистр.

Профессор  
кафедры аналитической химии

\_\_\_\_\_ Т.Н.Шеховцова

Заведующий кафедрой  
аналитической химии

\_\_\_\_\_ Ю.А.Золотов