

УДК 543.426:543.062:577.182.99:543.068.8

## СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИНОЛОНОВ В СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМАРТФОНА

В.Г. Амелин<sup>1,2\*</sup>, З.А.Ч. Шаока<sup>1</sup>, Д.С. Большаков<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых; <sup>2</sup>Федеральный центр охраны здоровья животных; \*e-mail: amelinvg@mail.ru)

Предложен простой, доступный и безопасный (зеленая химия) способ определения 17 антибиотиков хинолонового ряда в сточных и природных водах сорбционно-флуориметрическим методом с использованием смартфона в качестве регистратора аналитического сигнала. Метод основан на статической сорбции хинолонов силикагелем из водных растворов. При облучении сорбата ультрафиолетовым светом (365 нм) наблюдается синяя или бирюзовая флуоресценция, измерение интенсивности которой осуществляли с помощью смартфона. В качестве аналитического сигнала использовали значения базисных компонентов цветометрической системы *RGB* с последующим расчетом итогового цвета. Пределы обнаружения и определения составили 0,0007–0,004 и 0,002–0,010 мкг/мл соответственно для всех рассматриваемых аналитов. Диапазон значений определяемого содержания 0,002(0,01)–0,2 мкг/мл. Предложена методика определения хинолонов в сточных и природных водах. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,2.

**Ключевые слова:** хинолоны, сорбция на силикагеле, цифровая цветометрия, флуориметрия, смартфон, сточные и природные воды.

Хинолоны (рис. 1) – антимикробные средства, обладающие мощным бактерицидным действием, полностью блокируя активность ферментов болезнетворных микроорганизмов. У бактерий не обнаружены механизмы, которые могли бы инактивировать действие хинолонов, поэтому устойчивость к этой группе лекарств формируется гораздо медленнее. Все производные хинолона делятся на нефторированные препараты и фторхинолоны. Данные классы принципиально различаются по структуре, эффективности, а также показаниям к применению. Известны четыре поколения зарегистрированных в Российской Федерации антибактериальных производных хинолона. Основные представители I поколения хинолонов: налидиксовая, оксолиновая и пипемидовая кислоты. Фторхинолоны относят к II–IV поколению [1].

Широкое использование хинолонов в ветеринарии приводит к появлению их в продуктах питания (мясо, молоко, рыба) и объектах окружающей среды. В водные объекты хинолоны попадают со стоками животноводческих ферм, птицефабрик и фармацевтических предприятий. Присутствие остаточных количеств хинолонов в воде негативно воздействует на экологи-

ческий баланс окружающей среды, вызывая устойчивость водных микроорганизмов к антибиотикам.

Молекулы антибиотиков хинолонового ряда имеют плоское строение (рис. 1), они способны флуоресцировать при облучении УФ-светом, причем в мицеллах додецилсульфата интенсивность флуоресценции в 2–3 раза выше [2, 3]. Кроме того, хинолоны образуют комплексы с ионами металлов, в частности с европием(III), тербием(III), иттрием(III). В последнем случае это приводит к сенсibilизированной хинолонами флуоресценции ионов лантаноидов, этот вариант используется для определения хинолонов в биологических жидкостях (плазма, сыворотка крови и моча) [4–10]. Предложено определение левофлоксацина в природной воде (модельный раствор, р. Волга) по флуоресценции его комплекса с иттрием(III) в присутствии наночастиц серебра и мицелл додецилсульфата [11]. Диапазон определяемого содержания левофлоксацина  $1 \times 10^{-9}$ – $1 \times 10^{-6}$  М, предел обнаружения  $3,0 \times 10^{-10}$  М.

Для определения фторхинолонов в сточных и природных водах широко используют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ВЭЖХ-

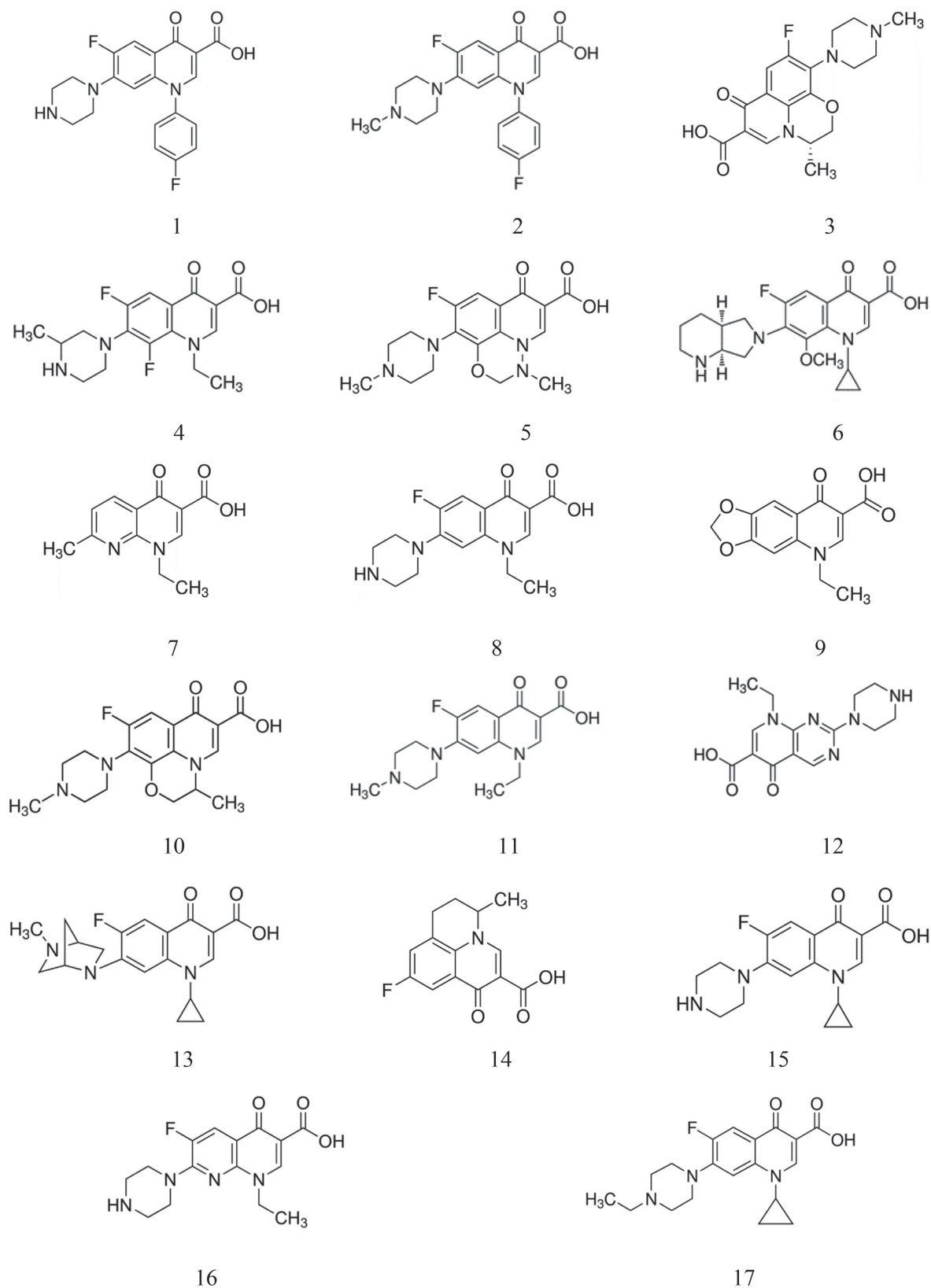


Рис. 1. Структурные формулы сарафлоксацина (1), дифлоксацина (2), левофлоксацина (3), ломефлоксацина (4), марбофлоксацина (5), моксифлоксацина (6), налидиксовой кислоты (7), норфлоксацина (8), оксолиновой кислоты (9), офлоксацина (10), пefлоксацина (11), пипемидовой кислоты (12), данофлоксацина (13), флумеквина (14), ципрофлоксацина (15), эноксацина (16), энрофлоксацина (17)

МС/МС), позволяющие идентифицировать и определять конкретные хинолоны [12–14]. В работе [12] предложена методика определения ципрофлоксацина и норфлоксацина наряду с другими антибиотиками в сточных и поверхностных водах. Для концентрирования аналитов использовали твердофазную экстракцию на картриджах «Oasis HLB». Содержание аналитов в пробе определяли по градуировочным зависимостям, построенным на матрицах сточных и природных вод, не содержащих антибиотиков. Пределы обнаружения составили 2–3 нг/л. В сточных и природных водах найдено соответственно 99–410 и 22–54 нг/л ципрофлоксацина и норфлоксацина.

Предложено определение ципро-, энро-, о- и энрофлоксацинов в водопроводной и речной водах [13]. Концентрирование аналитов из 100 мл пробы проводили на поверхности деревянных зубочисток, обработанных триметокси(7-октен-1-ил)силаном и пиросульфитом натрия. Десорбцию аналитов проводили непосредственно в источник ионизации масс-спектрометра. Пределы обнаружения фторхинолонов составили 2,5–4,2 нг/л. В речной воде найдено 18,3 и 16,6 нг/л энрофлоксацина и офлоксацина соответственно. Полимеры с молекулярными отпечатками использованы для концентрирования 11 фторхинолонов из 500 мл сточных вод [14]. Пределы обнаружения составили 6–150 нг/л. Однако сложная пробоподготовка и сложная очистка экстрактов не позволяют широко использовать эти методы.

В рассмотренных выше работах для регистрации аналитического сигнала используют спектрофлуориметры и масс-спектрометры. Подобный подход не позволяет в значительной степени обеспечить экспресс-определение антибактериальных препаратов. Альтернативой является использование простых и доступных экспресс-методов анализа. Одним из направлений в данной области является цифровая цветометрия, которую все чаще используют для решения различных проблем аналитического контроля [15–17]. Данную группу методов отличает простота аппаратного оформления, возможность использования в качестве цветорегистрирующих устройств цифровой фото-, видео- и оптической офисной техники. Значительный потенциал развития цветометрии обусловлен разработкой современных смартфонов и специализированного программного обеспечения [18, 19]. Достижения последних лет позволяют сделать лабораторные исследования более мобильными и экспрессными.

Цель данной работы состояла в изучении способа определения антибиотиков хинолонового ряда в сточных и природных водах по собственной флуоресценции после сорбции их на силикагеле с использованием смартфона в качестве цветорегистрирующего устройства.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Для изучения оптических и цветометрических характеристик в качестве цветорегистрирующего устройства использовали смартфон «iPhone X» («Apple», США), оснащенный специализированным программным обеспечением «RGBer». Возбуждение флуоресценции проводили с помощью источника монохроматического излучения (365 нм) осветителя люминесцентного диагностического «Лампа Вуда ОЛДД-01» (Россия). Значения pH контролировали иономером «Эксперт 001» (Россия).

В работе применяли аналитические весы «Pioneer PA 214C» специального класса точности с пределом взвешивания 0,1 мг («Ohaus Corporation», США), одноканальные механические дозаторы «Proline Biohit» с переменным объемом 2–20, 100–1000 и 1000–5000 мкл («Biohit», Финляндия), политетрафторэтиленовые мембранные фильтры 25 мм с диаметром пор 0,45 мкм («Pall Corporation», США), пробирки полипропиленовые емкостью 15 и 50 мл («SPL Life Sciences Co.», Корея).

**Реактивы.** В работе использовали стандартные образцы хинолонов (98–100%, «Sigma-Aldrich», США). Исходные стандартные растворы (1 мг/мл) готовили растворением точной навески препаратов в метаноле. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных деионизированной водой (15–18 МОм·см, ОСТ 11 029.003-80).

Применяли силикагель для колоночной хроматографии (high purity grade, 70–230 меш, 63–200 мкм, «SIAL», «Sigma»), трис(гидроксиметил)аминометан (99,8%, «Sigma»), ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) (99%, «Химмед», Россия), соляную кислоту («х.ч.», «Химреактив», Россия), метанол («Fisher Scientific UK», Великобритания).

Трис-буфер готовили растворением 10 г трис(гидроксиметил)аминометана и 0,1 г ЭДТА в 100 мл деионизированной воды. Значение pH 8,0 поддерживали с помощью 1 М раствора HCl.

**Построение градуировочной зависимости.** В пробирку емкостью 50 мл добавляли 5, 10, 50, 100, 200, 500 и 1000 мкл исходного раство-

ра хинолонов (10 мкг/мл), 0,5 мл Трис-буфера (рН 8,0), приливали до 50 мл деионизированную воду, добавляли 30 мг силикагеля и перемешивали в течение 5 мин. После оседания (5 мин) силикагеля и УФ-облучения (365 нм) измеряли интенсивность синей или бирюзовой флуоресценции с помощью смартфона. Аналитический сигнал ( $A_r$ ) в системе *RGB* рассчитывали по формуле:

$$A_r = \sqrt{(R_0 - R_x)^2 + (G_0 - G_x)^2 + (B_0 - B_x)^2},$$

где  $R_0$ ,  $G_0$ ,  $B_0$ ,  $R_x$ ,  $G_x$ ,  $B_x$  – цифровые значения интенсивности красного, зеленого, синего цветов холостой и анализируемой пробы соответственно.

**Анализ природных вод.** Воду фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм. В полипропиленовую центрифужную пробирку емкостью 50 мл помещали 50 мл исследуемой воды, добавляли 0,5 мл Трис-буфера (рН 8,0) и 30 мг силикагеля. Закрывали крышкой и встряхивали вручную в течение 4–5 мин. После оседания силикагеля (5 мин) и УФ-облучения (365 нм) измеряли интенсивность синей или бирюзовой флуоресценции сорбата с помощью смартфона. Содержание хинолонов определяли по градуировочным зависимостям.

**Анализ сточных вод.** Пробу разбавляли деионизированной водой в два раза и фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм. В две пробирки емкостью 50 мл помещали по 50 мл

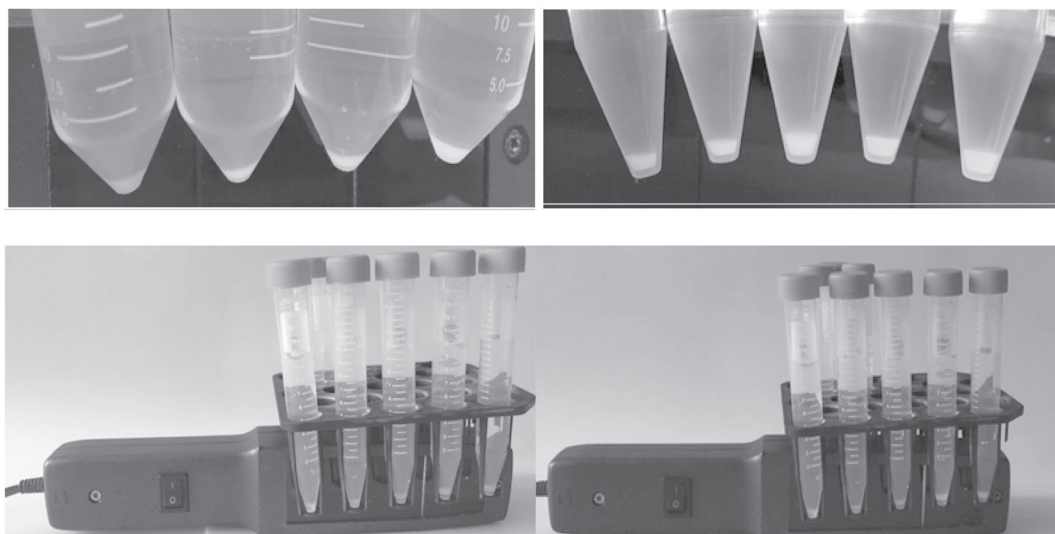


Рис. 2. Флуоресценция сорбатов хинолонов на силикагеле

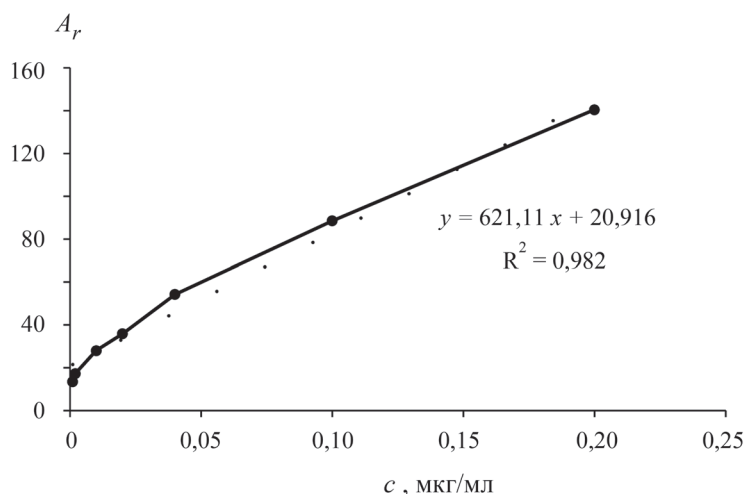


Рис. 3. Градуировочная зависимость для определения сарафлоксацина

приготовленной воды, в одну из них добавляли 100 мкл стандартного раствора хинолона с концентрацией 10 мкг/мл, а далее поступали как при анализе природных вод. Содержание хинолонов рассчитывали по формуле:

$$c_x = c_{\text{доб.}} / [(A_{x+\text{доб.}} / A_x) - 1],$$

где  $c_{\text{доб.}}$  – концентрация добавки в пробе, мкг/мл;  $A_x, A_{x+\text{доб.}}$  – аналитические сигналы в исследуемой пробе и в пробе с добавкой аналита (0,02 мкг/мл) соответственно.

### Результаты и их обсуждение

Из всего многообразия сорбентов (полярные и неполярные силикагели, цеолит, кремнезем) для реализации твердофазной флуоресценции антибиотиков хинолового ряда нами был выбран силикагель с зернением 63–200 мкм. Выбор обусловлен доступностью, экологичностью, низкой себестоимостью и способностью быстро (в течение 3–5 мин) оседать на дно пробирки. При использовании силикагеля с меньшим зернением (40 мкм) после сорбции необходимо проводить центрифугирование для его отделения от раствора.

При УФ-облучении сорбата (365 нм) наблюдалась синяя или бирюзовая флуоресценция, измерение интенсивности которой осуществляли с помощью смартфона (рис. 2). В качестве примера в табл. 1 и на рис. 3 показаны расчет аналитиче-

ского сигнала и построение градуировочной зависимости для сарафлоксацина.

**Влияние pH.** Для создания определенного значения pH использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы и Трис-буфер с добавлением 1 М раствора HCl. Наибольшую интенсивность собственной флуоресценции хинолонов на силикагеле наблюдали при pH 7,7–9,0 (рис. 4).

**Оценка матричного эффекта.** Матричный эффект (МЭ) рассчитывали по формуле:

$$\text{МЭ} (\%) = (C/D - 1) \times 100,$$

где  $C, D$  – значения наклонов градуировочных зависимостей, полученных на матрице и деионизированной воде соответственно.

МЭ обусловлен влиянием присутствующих в воде флуоресцирующих соединений и ионов металлов, которые, соадсорбируясь на силикагеле, способны образовывать с хинолонами комплексы. В данных условиях они могут как усиливать (+), так и понижать (–) интенсивность сигнала аналита. Согласно [20], МЭ можно пренебречь, когда его значения находятся в диапазоне  $\pm 20\%$ . Как видно из табл. 2, МЭ для природной воды (вода р. Клязьма) незначителен и не превышает 18,9%. Для связывания ионов металлов в прочные комплексы в буферный раствор вводили ЭДТА в количестве 0,1%. При исследовании сточных вод птицефабрик и предприятий по производству байтрила обнаружен значительный матричный

Таблица 1

Цветометрические характеристики сарафлоксацина на силикагеле

с, мкг/мл	Значения цветовых каналов / с вычетом бланка			Аналитический сигнал $A_r = \sqrt{(R_0 - R_x)^2 + (G_0 - G_x)^2 + (B_0 - B_x)^2}$
	$R_x/R_0 - R_x$	$G_x/G_0 - G_x$	$B_x/B_0 - B_x$	
0	52/0	81/0	109/0	–
0,001	54/–2	87/–6	121/–12	14
0,002	55/–3	89/–8	124/–15	17
0,01	59/–7	84/–3	136/–27	28
0,02	41/11	90/–9	142/–33	30
0,04	34/18	92/–11	159/–50	54
0,1	31/21	107/–26	191/–82	89
0,2	24/28	129/–48	238/–129	140

Т а б л и ц а 2

**Аналитические характеристики определения хинолонов и матричный эффект при анализе природной воды**

Аналит	$c_{\text{мин}}$ мкг/мл	$c_{\text{н}}$ мкг/мл	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	Уравнение градуировочной зависимости	$R^2$	МЭ, %
Данофлоксацин	0,001 0,0009*	0,003 0,002*	0,003–0,2 0,002–0,2*	$A_r = 574,56c + 21,537$ $A_r = 674,73c + 20,547^*$	0,9805 0,9801*	+17,4
Марбофлоксацин	0,001 0,001	0,003 0,003	0,003–0,2 0,003–0,2	$A_r = 459,7c + 13,769$ $A_r = 435,46c + 15,325$	0,9863 0,9857	+5,6
Пефлоксацин	0,001 0,001	0,003 0,003	0,003–0,2 0,003–0,2	$A_r = 500,75c + 16,692$ $A_r = 531,91c + 24,265$	0,9825 0,9850	+6,2
Дифлоксацин	0,001 0,001	0,003 0,003	0,003–0,2 0,003–0,2	$A_r = 562,63c + 14,961$ $A_r = 456,05c + 15,924$	0,9814 0,9802	-18,9
Ломефлоксацин	0,001 0,001	0,003 0,003	0,003–0,2 0,003–0,2	$A_r = 558,05c + 13,273$ $A_r = 553,01c + 14,949$	0,9813 0,9814	-4,5
Налидиксовая кислота	0,002 0,002	0,006 0,006	0,006–0,2 0,006–0,2	$A_r = 280,44c + 13,607$ $A_r = 271,67c + 13,951$	0,9805 0,9804	-3,1
Эноксацин	0,002 0,002	0,006 0,006	0,006–0,2 0,006–0,2	$A_r = 391,16c + 12,928$ $A_r = 322,5c + 13,814$	0,9803 0,9808	-17,5
Норфлоксацин	0,001 0,001	0,003 0,003	0,003–0,2 0,003–0,2	$A_r = 624,77c + 17,292$ $A_r = 508,85c + 26,628$	0,9862 0,9806	-18,6
Офлоксацин	0,0009 0,0009	0,002 0,002	0,002–0,2 0,002–0,2	$A_r = 684,17c + 22,662$ $A_r = 699,28c + 17,743$	0,9806 0,9809	+2,2
Пипемидовая кислота	0,002 0,002	0,006 0,006	0,006–0,2 0,002–0,2	$A_r = 285,21c + 15,539$ $A_r = 262,28c + 12,590$	0,9817 0,9820	-8,0
Сарафлоксацин	0,0009 0,001	0,002 0,003	0,002–0,2 0,003–0,2	$A_r = 680,67c + 20,884$ $A_r = 621,11c + 20,916$	0,9822 0,9826	-8,9
Флумеквин	0,0009 0,0009	0,002 0,002	0,002–0,2 0,002–0,2	$A_r = 676,15c + 25,539$ $A_r = 723,75c + 24,906$	0,9802 0,9805	+7,0
Ципрофлоксацин	0,0008 0,0008	0,002 0,002	0,002–0,2 0,002–0,2	$A_r = 767,15c + 18,029$ $A_r = 779,28c + 17,315$	0,9803 0,9841	+1,6
Моксифлоксацин	0,0008 0,0008	0,002 0,002	0,002–0,2 0,002–0,2	$A_r = 764,17c + 20,941$ $A_r = 738,82c + 20,951$	0,9803 0,9805	-3,2
Левифлоксацин	0,0009 0,001	0,003 0,003	0,003–0,2 0,003–0,2	$A_r = 657,24c + 23,803$ $A_r = 594,07c + 21,973$	0,9808 0,9858	-9,5
Энрофлоксацин	0,0007 0,0007	0,002 0,002	0,002–0,2 0,002–0,2	$A_r = 802,2c + 26,841$ $A_r = 849,09c + 21,166$	0,9813 0,9803	+5,9
Оксолиновая кислота	0,004 0,004	0,01 0,01	0,01–0,2 0,01–0,2	$A_r = 158,45c + 9,6975$ $A_r = 160,89c + 12,512$	0,9828 0,9804	+1,5

\* Результаты для матричной градуировки (вода р. Клязьма).

Т а б л и ц а 3

**Результаты определения хинолонов в сточных (энрофлоксацин) и природных водах.  
Проверка правильности анализа ( $n = 3, P = 0,95$ )**

Аналит	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	$s_T$
Данофлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,6 \pm 0,8$	0,06
	50	$59 \pm 9$	0,07
Марбофлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,4 \pm 0,9$	0,07
	50	$55 \pm 9$	0,07
Пефлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,5 \pm 0,7$	0,05
	50	$49 \pm 9$	0,07
Дифлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5 \pm 1$	0,08
	50	$53 \pm 9$	0,07
Ломефлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,3 \pm 0,9$	0,07
	50	$49 \pm 8$	0,07
Налидиксовая кислота	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	10	$9 \pm 3$	0,13
	100	$106 \pm 10$	0,04
Эноксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	10	$11 \pm 4$	0,15
	100	$99 \pm 9$	0,04
Норфлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,1 \pm 0,9$	0,07
	50	$60 \pm 9$	0,06
Офлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,1 \pm 0,7$	0,05
	50	$53 \pm 9$	0,07
Пипемидовая кислота	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	10	$16 \pm 8$	0,20
	100	$110 \pm 15$	0,06
Сарафлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,0 \pm 0,8$	0,06
	50	$54 \pm 9$	0,07
Флумеквин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5 \pm 1$	0,08
	50	$50 \pm 9$	0,07
Ципрофлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5 \pm 2$	0,16
	50	$59 \pm 9$	0,07
Моксифлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,3 \pm 0,9$	0,07
	50	$57 \pm 9$	0,06
Левифлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,6 \pm 0,8$	0,06
	50	$56 \pm 9$	0,06

Окончание табл. 3

Аналит	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	$s_T$
Энрофлоксацин	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	5	$5,6 \pm 0,8$	0,06
	50	$59 \pm 9$	0,07
	0*	$31 \pm 10^*$	0,13*
	0**	$19 \pm 8^{**}$	0,17**
Оксолиновая кислота	0	$< c_{\text{мин}}$	–
	20	$18 \pm 8$	0,18
	200	$205 \pm 29$	0,06

\* Результаты анализа сточной воды птицефабрики; \*\* результаты анализа сточной воды предприятия по производству лекарственного препарата «Байтрил».

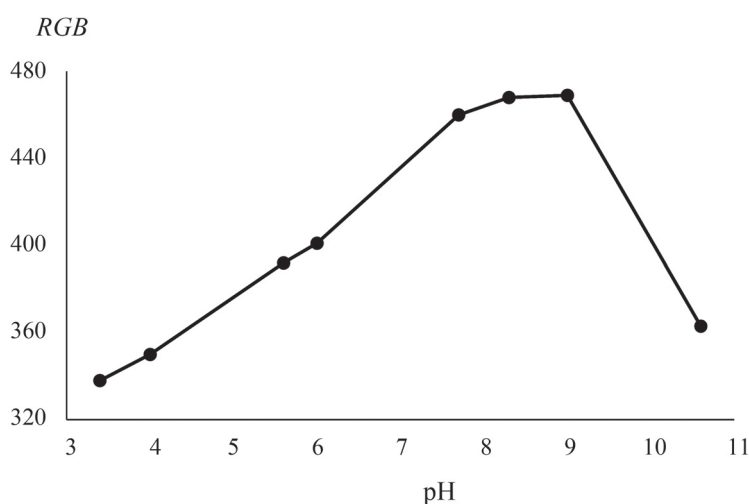


Рис. 4. Выбор оптимального значения pH для сорбции хинолонов

эффект (30–40%). Его нивелирование осуществляли путем разбавления пробы воды в 2 раза и использованием метода добавок для определения хинолонов.

**Пределы определения и обнаружения.** Предел обнаружения ( $c_{\text{мин}}$ ) и предел определения ( $c_n$ ) рассчитывали по формулам  $3,3 \times s/k$  и  $10 \times s/k$  соответственно ( $s$  – стандартное отклонение аналитического сигнала для холостого опыта,  $k$  – тангенс угла наклона градуировочной зависимости). Стандартное отклонение для  $A_r$  холостого опыта составило  $0,21 \pm 0,03$  ( $n = 15$ ,  $P = 0,95$ ). Пределы обнаружения и определения составили 0,0007–0,004 и 0,002–0,01 мкг/мл соответственно для всех рассматриваемых аналитов. Диапазон значений определяемого содержания составил 0,002(0,01)–0,2 мкг/мл. Градуировочные зависимости линейны, коэффициенты корреляции  $\geq 0,98$  (табл. 2).

**Анализ реальных проб.** Правильность и воспроизводимость результатов определения хинолонов подтверждены методом «введено-найденно» с использованием природной воды (р. Клязьма в черте г. Владимир) при двух уровнях концентрации. Результаты определения, представленные в табл. 3, свидетельствуют о правильности и хорошей воспроизводимости методики. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,2.

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования ФГБОУ ВО Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ) и ФГБУ Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГБУ ВНИИЗЖ).

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маиковский М.Д.* Лекарственные средства: пособие для врачей. М., 2010.
2. *Gonzalez J.A.O., Mochon M.C., de la Rosa F.J.B.* // *Talanta*. 2000. Vol. 52. P. 1149.
3. *Ocana J.A., Barragan F.J., Callejon M.* // *Talanta*. 2004. Vol. 63. P. 691.
4. *Ocana J.A., Barragan F.J., Callejon M.* // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. Vol. 37. P. 327.
5. *Guo C., Dong P., Chu Z., Wang L., Jiang W.* // *Luminescence*. 2008. Vol. 23. P. 7.
6. *Shtykov S.N., Smirnova T.D., Bylinkin Y.G., Kalashnikova N.V., Zhemerichkin D.A.* // *J. Analyt. Chem.* 2007. Vol. 62. N 2. P. 136.
7. *Belyukova S., Teslyuk O., Egorova A., Tselik E.* // *J. Floresc.* 2002. Vol. 12. N 2. P. 269.
8. *Egorova A., Belyukova S., Teslyuk O.* // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999. Vol. 21. P. 585.
9. *Rodriguez-Diaz R.C., Aguilar-Caballos M.P., Gomez-Hens A.* // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 494. P. 55.
10. *Zhu X., Gong A., Yu S.* // *Spectrochim. Acta. Part A.* 2008. Vol. 69 P. 478.
11. *Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г., Русанова Т.Ю., Симбирева Н.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 1. С. 67.
12. *Ngumba E., Kosunen P., Gachanja A., Tuhkanen T.* // *Anal. Methods.* 2016. Vol. 8. P. 6720.
13. *Deng J., Yu T., Yao Y., Qi Peng Q., Luo L., Chen B., Wang X., Yang Y., Luan T.* // *Anal. Chim. Acta.* 2017. Vol. 954. P. 52.
14. *Yu R., Chen L., Shen R., Li P., Shi N.* // *Env. Techn. Innovation.* 2020. Vol. 19. P. 100919.
15. *Моногарова О.В., Осколок К.В., Аняри В.В.* // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 11. С. 857.
16. *Аняри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 11. С. 963.
17. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 5. С. 411.
18. *Huang X., Xu D., Chen J., Liu J., Li Y., Song J., Ma X., Guo J.* // *Analyst.* 2018. Vol. 143. P. 5339.
19. *Rezazadeh M., Seidi Sh., Lid M., Pedersen-Bjergaard S., Yamini Y.* // *Trends Anal. Chem.* 2019. Vol. 118. P. 548.
20. *Ferrer C., Lozano A., Aguera A., Giron A.J., Fernandez A.R.* // *J. Chromatogr. A.* 2011. Vol. 1218. P. 7634.

Поступила в редакцию 11.01.2021

Получена после доработки 14.01.2021

Принята к публикации 20.01.2021

## SORPTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF QUINOLONES IN WASTE AND NATURAL WATERS USING A SMARTPHONE

V.G. Amelin<sup>1,2\*</sup>, Z.A.Ch. Shogah<sup>1</sup>, D.S. Bolshakov<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, 600000, Vladimir, Gorky str., 87; <sup>2</sup>Federal Centre for Animals Health (ARRIAH), 600901; \*e-mail: amelinvg@mail.ru)

A simple, affordable and safe (green chemistry) method is proposed for the determination of 17 quinolone antibiotics in waste and natural waters by the sorption-fluorimetric method using a smartphone as an analytical signal recorder. The method is based on static sorption of quinolones by silica gel from aqueous solutions. When the sorbate is irradiated with ultraviolet light (365 nm), blue or turquoise fluorescence is observed, the intensity of which was measured using a smartphone. The values of the basic components of the RGB colorimetric system were used as an analytical signal, followed by the calculation of the final color. The limits of detection and determination were 0.0007–0.004 and 0.002–0.01 µg / ml, respectively, for all analyzed analytes. The ranges of the determined contents are 0.002 (0.01)–0.2 µg / ml. A method for the determination of quinolones in waste and natural waters is proposed. The relative standard deviation of the analysis results did not exceed 0.2.

**Key words:** quinolones, sorption on silica gel, digital colorimetry, fluorimetry, smartphone, waste and natural waters.

**Сведения об авторах:** *Амелин Василий Григорьевич* – профессор кафедры химии Института биологии и экологии Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, вед. науч. сотр. лаборатории химического анализа ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных» (ФГБУ «ВНИИЗЖ»), докт. хим. наук (amelinvg@mail.ru); *Шаока Зин Алабдин Чалави* – аспирант кафедры химии Института биологии и экологии Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (zeanalaabideen4@gmail.com); *Большаков Дмитрий Сергеевич* – вед. науч. сотр. лаборатории химического анализа ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных» (ФГБУ «ВНИИЗЖ»), канд. хим. наук (bolshakovina@mail.ru).