

Том 79, Номер 5

ISSN 0044-4502

Май 2024



ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 5, 2024

ОБЗОРЫ

- Использование двумерной корреляционной спектроскопии в химическом анализе
М. Е. Муратова, И. В. Михеев, Д. С. Волков, М. А. Проскурнин 393
- Индексы экологичности в аналитической химии
А. Ю. Шишов, О. Б. Моходоева 425
- Оценка содержания микропластика в природных водах и донных отложениях:
пробоотбор и пробоподготовка
М. С. Ермолин 440

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Новые супрамолекулярные структуры на основе наночастиц серебра
и мицеллоподобных агрегатов из цетилтриметиламмоний бромид
Г. И. Романовская, М. В. Королева 465
- Определение изониазида фотометрическим методом за счет ковалентного связывания
с карбоцианиновым красителем
*Е. В. Скоробогатов, Ю. В. Тимченко, И. А. Дорошенко, Т. А. Подругина,
И. А. Родин, М. К. Беклемишев* 470
- Осаждение и флотационное концентрирование ионов неодима,
эрбия и тулия алкилбензолсульфокислотой
С. А. Заболотных, С. А. Денисова, Я. К. Кочнева, А. Е. Райзер 479
- Флотационное извлечение ионов меди и цинка с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином
В. Н. Ваулина, Л. Г. Чеканова, А. Б. Мулюкова, А. В. Харитонова 486
- Концентрирование стронция и бария соосаждением с органическими коллекторами
и их рентгенофлуоресцентное определение
В. В. Кузнецов, Ю. Р. Прокопенко 495
- Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ионов Cu(II) в техногенных водах
У. У. Рузметов, Э. Ш. Жумаева, З. А. Сманова 506
- Выбор внутренних стандартов для определения редкоземельных элементов
методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой
П. В. Ким, Е. В. Полякова, Р. Е. Николаев 515
- Мембранная хроматографическая тест-система для определения бисфенола А
в питьевой воде, основанная на использовании аптамера
Н. С. Комова, К. В. Серебренникова, А. Н. Берлина, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев 524

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

- Введение в хеометрику. Интернет-издание, 2023. 372 с.
С. В. Кучерявский, В. В. Панчук, Ю. Б. Монахова, Д. О. Кирсанов 534

ХРОНИКА

- Юбилей Никиты Борисовича Зорова 535
- Юбилей Сергея Александровича Еремина 537
- Юбилей Ефима Соломоновича Бродского 539

CONTENTS

V. 79, № 5, 2024

REVIEWS

Use of two-dimensional correlation spectroscopy in chemical analysis <i>M. E. Muratova, I. V. Mikheev, D. S. Volkov, M. A. Proskurnin</i>	393
Ecological indexes in analytical chemistry <i>A Yu. Shishov, O. B. Mokhodoeva</i>	425
Assessment of microplastic content in natural waters and sediments: sampling and sample preparation <i>M. S. Ermolin</i>	440

ORIGINAL ARTICLES

New supramolecular structures based on silver nanoparticles and micelle-like aggregates of cetyltrimethylammonium bromide <i>G. I. Romanovskaya, M. V. Koroleva</i>	465
Determination of isoniazid by photometric method through covalent binding with carbocyanine dye <i>V. Skorobogatov, Yu. V. Timchenko, I. A. Doroshenko, T. A. Podrugina, I. A. Rodin, M. K. Beklemishev</i>	470
Precipitation and flotation concentration of neodymium, erbium, and thulium ions by alkylbenzenesulfonic acid <i>S. A. Zabolotnykh, S. A. Denisova, Ya. K. Kochneva, A. E. Raizer</i>	479
Flotation extraction of copper and zinc ions with N-nonanoyl-N'-methanesulfonylhydrazine <i>V. N. Vaulina, L. G. Chekanova, A. B. Mulyukova, A. V. Kharitonova</i>	486
Concentration of strontium and barium by co-precipitation with organic collectors and their X-ray fluorescence determination <i>V. V. Kuznetsov, Yu. R. Prokopenko</i>	495
Sorption-atomic absorption determination of Cu(II) ions in technogenic waters <i>U. U. Ruzmetov, E. Sh. Zhumaeva, Z. A. Smanova</i>	506
Selection of internal standards for the determination of rare earth elements by atomic emission spectrometry with microwave plasma <i>P. V. Kim, E. V. Polyakova, R. E. Nikolaev</i>	515
Membrane chromatographic test system for the determination of bisphenol a in drinking water based on the use of an aptamer <i>N. S. Komova, K. V. Serebrennikova, A. N. Berlina, A. V. Zherdev, B. B. Dzantiev</i>	524

CRITIQUE AND BIBLIOGRAPHY

S. V. Kucheryavsky, V. V. Panchuk, Yu. B. Monakhova, D. O. Kirsanov. Introduction to chemometrics. online edition, 2023. 372 pages	534
---	-----

EVENTS

Anniversary of N.B. Zorov	535
Anniversary of S. A. Eremin	537
Anniversary of E.S. Brodsky	539

УДК 543.421/.424;543.42.061; 544.169

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУМЕРНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

© 2024 г. М. Е. Муратова^а, И. В. Михеев^а, Д. С. Волков^а, М. А. Проскурнин^{а, *}

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119234, Россия*

** E-mail: proskurnin@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

Представлен обзор основных областей применения обобщенной двумерной корреляционной спектроскопии (2D-COS) в аналитической химии. 2D-COS метод, используемый для анализа наборов данных, полученных в результате спектроскопических измерений. Этот подход основан на использовании двумерных корреляционных карт для выявления и анализа корреляций между различными областями спектра или данными двух методов измерений. Цель применения 2D-COS — увеличение объема аналитической информации путем выявления скрытых корреляций данных. Анализ таких корреляций для серий спектральных данных, полученных для некоторого диапазона концентраций аналита, pH или соотношений компонентов смеси, а также при изменении температуры или других внешних факторов, дает возможность исследовать и выявлять химические процессы и взаимодействия, информацию о которых невозможно получить непосредственно из спектров. По сравнению с одномерными спектрами 2D-COS выигрывает в значимости аналитической информации для сложных смесей, прежде всего при идентификации компонентов и установления состава. Кроме того, 2D-COS можно использовать для мониторинга изменений в образце с течением времени, что делает его ценным инструментом изучения динамически меняющихся систем. В целом 2D-COS — достаточно универсальный подход, который может быть использован совместно с большим числом методов и для большинства аналитических задач и сложных объектов, в том числе и без пробоподготовки. В обзоре представлены достижения в области применения 2D-COS по состоянию на начало сентября 2023 г.

Ключевые слова: двумерная корреляционная спектроскопия, ИК-спектроскопия, флуориметрия, биологический объект, объект окружающей среды.

DOI: 10.31857/S0044450224050014, **EDN:** utljez

Обобщенная двумерная корреляционная спектроскопия (2D-COS) — метод углубленной обработки спектральных данных, основанный на двумерном корреляционном анализе с использованием одного (для выявления и анализа корреляций между различными областями спектра) или различных спектроскопических методов. Этот метод позволяет улучшить спектральное разрешение сложных неразрешенных спектров, упростить визуализацию и интерпретацию спектров, состоящих из множества перекрывающихся полос, а также расширить возможности многих методов при идентификации соединений. Кроме того, за счет выявления скрытых корреляций спектральных данных 2D-COS предоставляет информацию, которую часто невозможно получить, используя одномерные спектры, в частности о структурных изменениях веществ, супрамолекулярных

взаимодействиях, механизмах реакций, последовательности событий в неравновесных процессах и др. [1].

Первоначально двумерная корреляционная спектроскопия разработана как вариант ЯМР-спектроскопии [2] и прочно утвердилась в этой области как один из важнейших способов получения информации. В дальнейшем концепция двумерной корреляционной спектроскопии была обобщена на другие методы и использована в оптической, ИК-спектроскопии и других методах. В отличие от ЯМР-спектроскопии, в других типах спектроскопии для построения двумерных карт необходимо проведение серий измерений для разных условий или под воздействием некоторых внешних факторов. В качестве таких факторов (корреляционной переменной) используют

концентрацию компонентов, pH, температуру, время (в случае мониторинга процессов) и другие химические и физические параметры исследуемой системы. В настоящий момент обобщенную двумерную корреляционную спектроскопию применяют для решения задач биомедицины, материаловедения [3], в фундаментальных исследованиях [4] широкого круга объектов, таких как полимеры [5], лекарственные препараты [6], газовые смеси [7] и т.п.

В последние годы математический аппарат и методическое обеспечение двумерной корреляционной спектроскопии быстро развиваются. Однако за исключением ЯМР-спектроскопии этот метод используется в аналитической химии ограниченно, хотя его возможности востребованы при решении сложных химико-аналитических задач и объектов, для которых невозможно использовать методы разделения и концентрирования. В настоящем обзоре рассмотрены возможности двумерной корреляционной спектроскопии при решении задач аналитической химии и химического анализа.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДЕ ОБОБЩЕННОЙ ДВУМЕРНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Метод обобщенной двумерной корреляционной спектроскопии является усовершенствованием традиционных спектроскопических методов. Он позволяет преобразовывать одномерные спектры в двумерные *корреляционные карты* и выявлять корреляции между отдельными полосами или линиями или целыми областями в спектре. Математический аппарат метода дает возможность находить взаимосвязь между полосами или линиями в одном спектре (*гомоспектральная двумерная корреляция*) или спектрами в различных областях или полученными разными методами для одного объекта (*гетероспектральная двумерная корреляция*). Сигнал, *спектральная интенсивность*, в 2D-COS является функцией двух независимых спектральных переменных. Спектральная переменная может представлять собой любые подходящие физические величины. Например, в этом качестве может выступать волновое число в ИК-спектроскопии, сдвиг комбинационного рассеяния, длина волны ультрафиолетового излучения или угол дифракции рентгеновских лучей. Наиболее важные задачи 2D-COS [8–10]:

- 1) упрощение сложных спектров, состоящих из перекрывающихся полос;
- 2) увеличение спектрального разрешения за счет разложения полос вдоль второй оси, поскольку вместо единственной оси исходного спектра

перекрывающиеся полосы распределяются по координатной плоскости двумерной карты интенсивности [11];

- 3) установление корреляции полос или линий, связанных различными механизмами взаимодействия.

Метод предложен Исао Нодой (Япония) [12] в 1986 г. для ЯМР. Однако он имел один недостаток: для того, чтобы эффективно использовать исходную схему анализа данных, форма волны динамических изменений интенсивности спектра, зависящая от времени, должна быть простой синусоидой. Вследствие этого в 1993 г. Нода представил усовершенствованный математический аппарат для построения 2D-корреляционных карт из любой серии спектров, имеющих произвольный сигнал. При этом были разработаны алгоритмы, основанные на преобразовании Гильберта, облегчающие вычисление функций корреляции. Этот математический подход расширил возможности корреляционного анализа на все спектральные методы и был назван *обобщенной двумерной корреляционной спектроскопией* (далее 2D-COS) [13]. С историей развития метода можно ознакомиться в работе [14].

Внешнее возмущение. Применение 2D-COS основано на том, что используется дополнительное так называемое *динамическое внешнее возмущение*, т.е. фактор или группа факторов, влияющие на исследуемые соединения или процессы и проявляющиеся в результирующих спектрах. Когда к исследуемой системе прикладывается внешнее возмущение, селективно меняются (“возбуждаются”) различные составляющие системы. Процессы возбуждения и последующей релаксации к равновесному состоянию исследуемой системы контролируются спектроскопическими методами (ИК-, КР-спектроскопия и др.). На рис. 1 схематически показан базовый алгоритм обработки данных в 2D-COS, основанный на внешнем возмущении.

Схема, представленная на рис. 1, является общей для генерации динамических спектров и охватывает большое число возможных вариантов, поскольку в 2D-COS не задается физическая природа внешнего возмущения или механизмы, на основе которых оно влияет на исследуемую систему. Каждое внешнее возмущение влияет на систему своим образом. Таким образом, информация, содержащаяся в динамических спектрах, определяется выбором как типа внешнего возмущения, так и спектрального метода. Для целей, связанных с химическим анализом или биомедицинскими задачами, объект чаще всего подвергается таким внешним возмущениям, как изменение температуры [15–20], давления [21–23], pH [24], концентраций [25–30], механические [31,

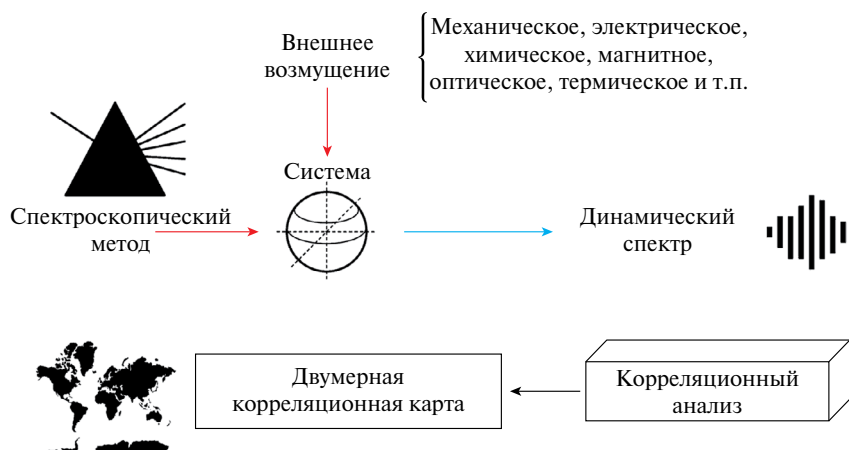


Рис. 1. Общая схема получения двумерных корреляционных карт [13].

32] и электрические воздействия [33, 34], химические реакции [35, 36], включая фазовые переходы, сорбционные, а также диффузионные явления. В настоящее время наиболее распространенными видами внешних возмущений являются изменение концентрации основного компонента [37, 38] и температуры [39–41].

Типичными спектральными изменениями, наблюдаемыми при динамическом возмущении, являются изменение интенсивностей, смещение положений спектральных полос и изменение их формы.

Принципы обработки данных в двумерной корреляционной спектроскопии. На первой стадии 2D-COS получают набор одномерных спектров, измеренных при воздействии внешнего возмущения. Выбранный спектральный метод (или методы) используется для первичного изучения объекта, при этом находят характерные взаимосвязи между спектрами. Далее из последовательных (при варьировании статического внешнего возмущения, такого как заданная концентрация или температура и т.д.) или динамически отличающихся (при постоянном нагреве, во времени и т.п.) спектров собирается трехмерная матрица “спектральная переменная–интенсивность–возмущение”, которая преобразуется в собственно двумерные карты посредством корреляционного анализа. Исходя из задач работы, генерируются *синхронные* и *асинхронные* 2D корреляционные карты [42].

Синхронная корреляция. Первая часть 2D карт (синхронная) отражает одновременные или случайные изменения в измеренных спектральных сериях. На рис. 2 показан схематический пример синхронной 2D корреляционной карты [43].

Эта карта всегда симметрична относительно диагональной линии и имеет пики на диагонали (*автопики*), которые всегда положительны. Например, на рис. 2 имеется четыре автопика, расположенных в спектральных координатах А, В, С и D. Интенсивность автопика – это общая степень

изменения спектральной интенсивности, наблюдаемая для конкретной спектральной переменной в диапазоне приложенного внешнего возмущения. Любые области спектра, в которых интенсивность при заданном внешнем возмущении изменяется в значительной степени, будут демонстрировать интенсивные автопики, в то время как те области, которые остаются неизменными, проявляются на синхронной карте слабо. Таким образом, автопик представляет собой общий отклик спектральной интенсивности в соответствующей спектральной области при внешнем воздействии.

Пики вне диагонали называются *кросс-пиками* и отражают степень корреляции. Знак кросс-пиков может быть как положительным, так и отрицательным. Когда знак кросс-пика положителен, оба пика изменяются в одном направлении (оба увеличиваются или уменьшаются). Отрицательный знак кросс-пиков указывает на то, что одна из спектральных интенсивностей возрастает, а другая уменьшается. На рис. 2 знак кросс-пиков в координатах (А, С) отрицателен, что указывает на то, что интенсивность в одной полосе увеличивается, а другая уменьшается. С другой стороны, знак кросс-пика в координатах (В, D) является положительным, что указывает на то, что обе полосы меняются одинаково. Таким образом, кросс-пики представляют собой одновременные или случайные изменения спектральных интенсивностей, наблюдаемые при двух разных спектральных переменных ν_1 и ν_2 . Такое синхронное изменение часто указывает на возможное существование связанного или родственного происхождения вариаций спектральной интенсивности.

Корреляционные квадраты связывают автопики с соответствующими им кросс-пиками. Если кросс-пики, образующие корреляционный квадрат с автопиками, положительны, то спектральные полосы, генерируемые автопиками, одновременно увеличиваются. Если кросс-пики отрицательны,

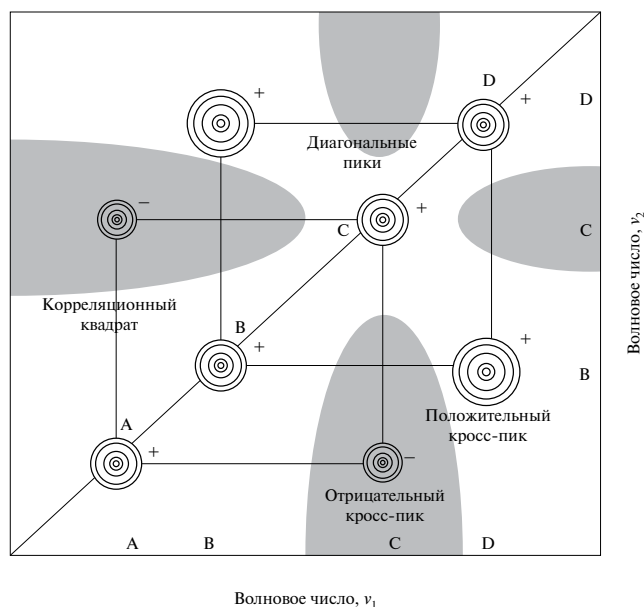


Рис. 2. Схематическая корреляционная карта синхронного двумерного корреляционного спектра. Темные области обозначают отрицательную корреляционную интенсивность [43].

спектральные пики одновременно уменьшаются. На рис. 2 могут быть построены два отдельных корреляционных квадрата между A и C, B и D. Кросс-пики, связывающие A и C, являются отрицательными, поэтому A и C одновременно уменьшаются, тогда как кросс-пик, связывающий B и D, является положительным, что означает, что B и D одновременно увеличиваются [44]. Таким образом, корреляционный квадрат показывает существование синхронного изменения спектральных данных при этих спектральных переменных.

Асинхронная корреляция. Вторая двумерная корреляционная карта, *асинхронная*, предоставляет информацию о некоррелированных областях спектров и последовательность, в которой они реагируют на внешнее возмущение. На рис. 3 показан пример асинхронной 2D-корреляционной карты. Смещение полосы создает на асинхронной карте так называемый узор бабочки, что позволяет отличить сдвиг одного компонента от перекрывания двух компонентов, для которых наблюдается кажущийся сдвиг максимума суммарного пика в одномерных спектрах [45].

В отличие от синхронной, асинхронная карта асимметрична по отношению к диагональной линии и не имеет автопиков. Кросс-пики располагаются вне диагонали и проявляются, когда изменение интенсивности двух областей спектра происходит частично или полностью асинхронно (не в фазе друг с другом). Соединяя кросс-пики с их диагональным партнером, можно построить асинхронные корреляционные квадраты. На рис. 3 наблюдается асинхронная корреляция для пар A и B, A и D, B и C, C и D. Из кросс-пиков можно выделить четыре асинхронных корреляционных квадрата.

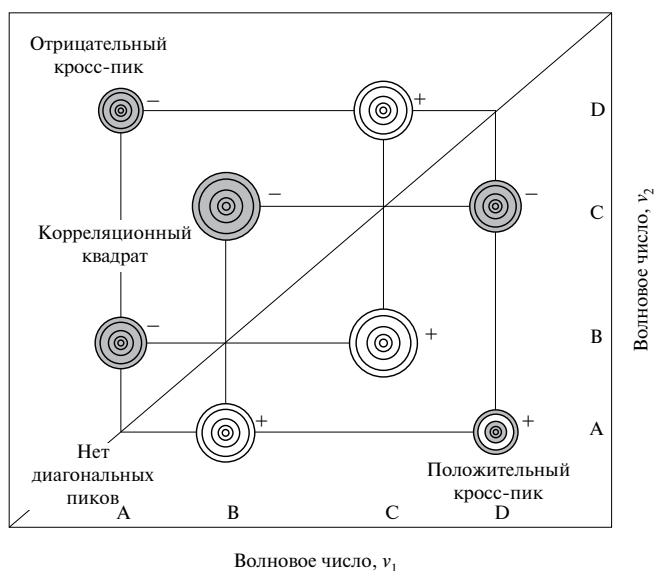


Рис. 3. Схематическая корреляционная карта асинхронного двумерного корреляционного спектра. Темные области обозначают отрицательную корреляционную интенсивность [43].

Асинхронный кросс-пик появляется только в том случае, когда интенсивности двух спектральных полос в серии изменяются по-разному (т.е. раньше или позже относительно друг друга). Эта особенность важна для установления перекрывающихся полос, возникающих из сигналов различного происхождения [46]. Например, могут быть найдены отдельные компоненты сложной смеси за счет их различия в спектрах, функциональные группы, на которые в разной степени влияет выбранное внешнее возмущение, или установлена неоднородность материала, состоящего из нескольких фаз. Даже если полосы расположены близко друг к другу, то в случае различия последовательных изменений в одномерных спектрах будут проявляться асинхронные кросс-пики.

Знак асинхронных кросс-пиков дает представление о характере отклика на внешнее возмущение и позволяет установить последовательность спектральных изменений. Для случаев, когда пики изменяются в одном направлении, положительный кросс-пик означает, что эта полоса реагирует на возмущение раньше или сильнее, чем другая [47], отрицательный кросс-пик означает, что полоса меняется позже или медленнее, чем другая. Если же пики изменяются в противоположных направлениях, то это правило меняется на противоположное, и отрицательный пик означает изменение раньше или интенсивнее, а положительный — позже или менее интенсивно [47]. Спектр на рис. 3 указывает на изменение интенсивности (либо увеличение, либо уменьшение) в полосах A и C после изменений в B и D. Таким образом, знак асинхронного кросс-пика дает информацию о последовательности наблюдаемых событий.

Некоторые основные параметры корреляционных карт отмечены на рис. 4 [47]. Можно видеть диагональные пики в синхронной части и симметричный положительный кросс-пик, что указывает на то, что обе полосы меняются в одном направлении. В асинхронной части нет диагональных пиков, а по отрицательному пика в нижнем правом углу можно сказать, что полоса при значении переменной 70 меняется медленнее, чем полоса при 30 (положительный пик в верхнем левом углу свидетельствует о том же самом). В обоих случаях можно получить корреляционный квадрат, который соединяет все пики, принадлежащие двум коррелирующим полосам в спектрах [47].

Практическая реализация алгоритмов 2D-COS.

К настоящему времени разработано программное обеспечение, которое позволяет применять метод 2D-COS для обработки спектральных данных для большинства случаев. Эти программы могут быть как с открытым кодом в свободном доступе (язык Python, 2Dpy, 2022; язык R, corr2D, 2022 [48]), так и с закрытым кодом, реализуемым в совокупности с программами от производителей оборудования (Bruker OPUS или ResolutionPro Agilent) или обработки данных (OriginLab). Принцип работы программного модуля (приложения) для OriginLab (2019 г.) или Thermo Scientific™ SpectraCorr 2DCOS (2020 г.) заключается в вычислении синхронных и асинхронных корреляционных карт из одного набора динамических спектров (гомокорреляция) или двух наборов динамических спектров (гетерокорреляция), вызванных возмущением. Более подробно с существующими программным обеспечением можно ознакомиться в работах [49] или [50], исчерпывающая информация по состоянию на начало 2023 г. представлена в работе [51]. Динамика

обработки данных показывает, что к настоящему моменту обработка и алгоритмы построения корреляционных карт все чаще реализуются в автоматическом режиме в программном обеспечении [52], либо с применением методов машинного обучения [53].

Синхронные и асинхронные карты могут быть вычислены и интерпретированы по алгоритму для случая неравномерного возмущения, представленному в руководстве [54]. Допустим, есть динамический спектр, состоящий из m отдельных спектров, полученных при значениях внешнего возмущения от t_1 до t_m . Спектр, полученный при значении внешнего возмущения t_j , можно обозначить как $y_j(\nu)$, где ν – спектральная переменная.

При неравномерном возмущении требуется дополнительно доопределить дополнительные точки внешнего возмущения t_0 и t_{m+1} :

$$t_0 = 2t_1 - t_2,$$

$$t_{m+1} = 2t_m - t_{m-1}.$$

В таком случае референсный спектр, относительно которого отсчитываются изменения при внешнем возмущении, определяется как

$$\bar{y}(\nu) = \frac{\sum_{j=1}^m y_j(\nu) (t_{j+1} - t_{j-1})}{\sum_{j=1}^m (t_{j+1} - t_{j-1})}.$$

Референсный спектр затем вычитается из отдельных исходных спектров. Полученные векторы обозначаются $\tilde{y}(\nu)$. При этом интенсивность в точке с координатами ν_1 и ν_2 синхронной карты определяется выражением:

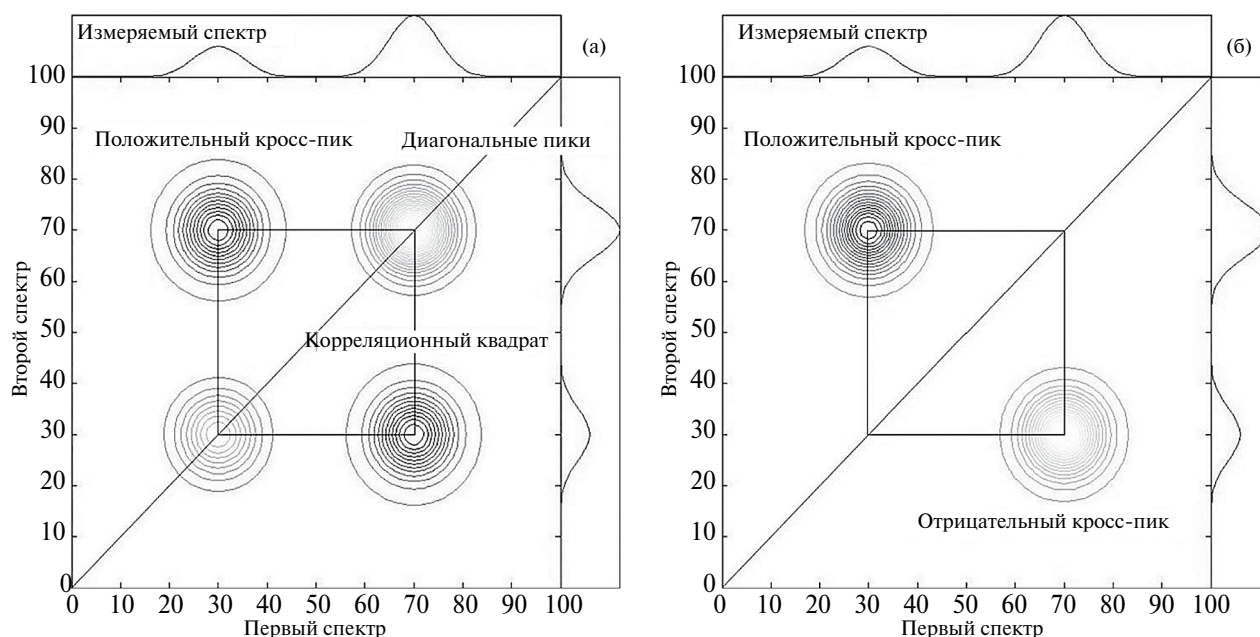


Рис. 4. Синхронная (а) и асинхронная (б) карты и построение корреляционных квадратов [47].

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{2(t_m - t_1)} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(v_1) \times \tilde{y}_j(v_2) \times (t_{j+1} - t_{j-1}).$$

Асинхронная карта задаётся аналогично:

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{2(t_m - t_1)} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(v_1) \times \tilde{z}_j(v_2) \times (t_{j+1} - t_{j-1}),$$

где $\tilde{z}_j(v_2)$ – численное преобразование Гильберта вектора $\tilde{y}_j(v_2)$:

$$\tilde{z}_j(v_2) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^m \frac{\tilde{y}_j(v_2)}{t_k - t_j} (t_{k+1} - t_{k-1}).$$

ВАРИАНТЫ ДВУМЕРНОГО КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА

2D-COS включает два варианта анализа (рис. 5). Первый из них называется гетероспектральным [55] и является сравнением двух независимых наборов спектральных данных. Гетероспектральная 2D-COS предоставляет расширенную информацию о взаимных влияниях и связях между сигналами от разных участков спектра, различных методов или образцов. Второй способ двумерного корреляционного анализа называется гомоспектральным [47], поскольку на входе имеются два идентичных набора одномерных спектров. Гомоспектральная 2D-COS используется для подтверждения одновременных или последовательных изменений спектральных сигналов, например с помощью одного МС- или ИК-датчика.

Гетероспектральный корреляционный анализ.

Существует три типа двумерного гетероспектрального корреляционного анализа. Первым из них является, собственно, гетероспектральная корреляция спектр–спектр [56, 57], которая сравнивает два разных типа спектров, полученных для одного образца при одном и том же внешнем возмущении. Двумерная гетероспектральная корреляция двух спектральных областей для одного образца является чаще всего используемым вариантом 2D-COS в целом. Исходя из задач, существует два варианта ее применения. Первый связан со сравнением близких по физическим принципам видов спектроскопии, таких как ИК-спектроскопия в средней ИК-области и ближняя ИК-спектроскопия, или КР- и ИК-спектроскопия, или спектрофотометрия и спектрофлуориметрия [58].

Другой случай применения корреляции спектр–спектр – гетерокорреляция между существенно разными типами спектроскопии или даже физических методов в более широком смысле, такими как ИК- и масс-спектроскопия или КР- и спектроскопия рентгеновского рассеяния. Этот тип гетероспектральной корреляции важен для максимально полного выявления структурных и физических изменений свойств материалов при определенном внешнем воздействии.

Вторым типом гетероспектральной 2D-COS является так называемая *гибридная корреляция (корреляция возмущение–возмущение)* [59, 60]. В этом случае 2D корреляционные спектры вычисляют с использованием двух серий спектральных данных, полученных одним методом и для одного и того же образца, но при двух разных внешних возмущениях. Возможны три способа осуществления гибридной 2D-COS. В первом способе 2D корреляционные спектры вычисляют с использованием двух независимых внешних возмущений. Во втором способе 2D корреляционные спектры строят из спектров, полученных при прямо связанных или близких по характеру внешних возмущениях. В третьем способе рассматривают 2D корреляционные карты, полученные из двух наборов спектральных данных, полученных при одном и том же типе внешнего возмущения, но в разных условиях.

Наконец, третий тип гетероспектральной 2D-COS – это *корреляция образец–образец* [61, 62]. Она основана на использовании двух серий спектральных данных для двух разных образцов, полученных при одном и том же внешнем возмущении [63]. Этот вариант появился относительно недавно [64–66]. Вместо построения 2D корреляционных карт, где по осям расположены энергетические характеристики спектров, строят [65] 2D корреляционные карты, где по осям устанавливают переменные внешнего возмущения (температура, концентрация, давление или время). Корреляция образец–образец может быть применена к системам, в которых происходит динамический процесс, например полимеризация димера. Этот тип 2D-COS анализа дополняет 2D корреляционный анализ спектр–спектр или возмущение–возмущение. Все преимущества и ограничения 2D-COS сохраняются и в варианте образец–образец.

Гомоспектральный корреляционный анализ. Гомоспектральный вариант 2D-COS можно рассматривать как частный случай гетероспектральной 2D корреляции спектр–спектр, в котором два набора спектральных данных для одного исследуемого образца полностью идентичны. Этот вариант соответствует термину “автокорреляция” в общей терминологии корреляционного анализа в математической статистике.

Гомоспектральный вариант 2D-COS востребован для упрощения сложных спектров, состоящих из большого числа перекрывающихся полос, и приводит к росту спектрального разрешения без изменения условий регистрации спектра. Этот метод используют как вариант или альтернативу деконволюции спектров и для определения зависимых полос в спектре [67, 68]. Это позволяет, например, выявлять различное динамическое поведение в образцах в зависимости от степени кристалличности [69]. Самым распространенным

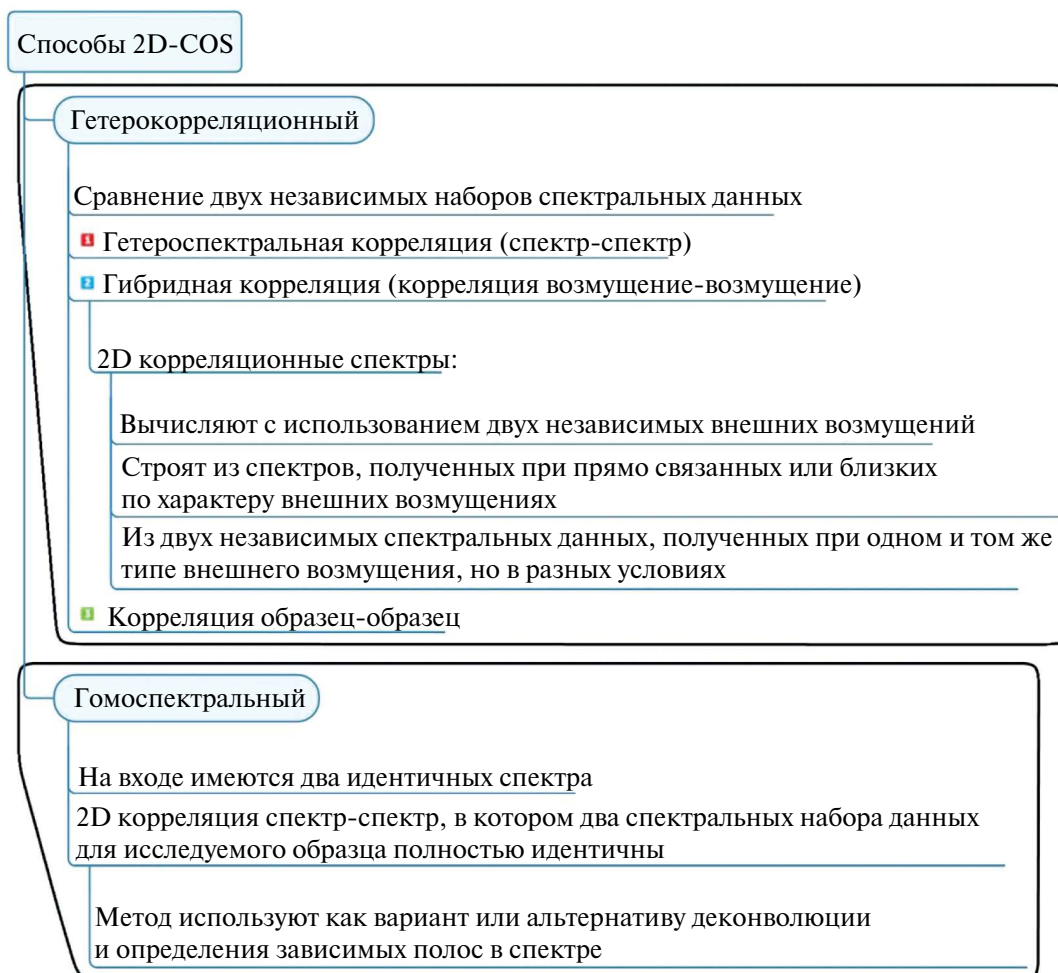


Рис. 5. Общая схема способов 2D-COS.

вариантом является гомоспектральная 2D-COS ИК-спектроскопия в средней области [70] или КР-спектроскопия [71].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУМЕРНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Основная идея 2D-COS — достаточно гибкая и общая, и её применение не ограничивается конкретной областью спектроскопии, связанной с определённым методом. В настоящий момент 2D-COS используется в ИК-спектроскопии, ближней ИК-спектроскопии, КР-, УФ-спектроскопии, спектрофлуориметрии, спектроскопии кругового дихроизма и спектроскопии кругового дихроизма в ИК-области КД- и ВКД-спектроскопии. Кроме того, применение 2D-COS не ограничивается оптической спектроскопией. Так, метод применяется в рентгеновской спектроскопии и молекулярной масс-спектрометрии. Универсальность 2D-COS продемонстрирована в работах [72–74], где основная идея метода использована с данными гельпроникающей хроматографии с временным

разрешением. Ниже рассмотрены характерные примеры применения 2D-COS (табл. 1) [19, 45, 54, 67, 68, 70, 71, 75–134].

Двумерная ЯМР-спектроскопия. Преимуществами двумерной ЯМР-спектроскопии перед одномерной является получение большего объема сведений о структуре молекулы и установление структуры сложных молекул [135–139]. В отличие от методов обработки информации, рассмотренных выше, этот метод является физическим (табл. 1).

Типичный двумерный ЯМР-эксперимент состоит из последовательного измерения радиочастотных импульсов (намагничивание связей) с периодами, в течение которых нет никаких импульсов, и ядерные спины свободно прецессируют. Затем на связи действуют другой серией импульсов, пока не появится сигнал спада свободной индукции. Его можно рассматривать как функцию двух независимых переменных — времен, одно из которых — эволюционное время (длина эволюционного периода), а второе — фактическое время обнаружения. В свою очередь, такая функция может быть преобразована в функцию двумерной частотной области (две оси частот химических сдвигов), т.е.

в 2D спектр ЯМР, применяя двумерное преобразование Фурье.

Одномерная ЯМР-спектроскопия также используется в сочетании с другими методами для гетероспектрального анализа. Например, в работе [107] сочетанием УФ/ЯМР изучают комплексы 2-хлор-4-нитрофенола с ацетатом в качестве модели взаимодействия аминокислот с боковой цепью. В работе [68] 2D-COS применена для гетероспектральной корреляции КР/ЯМР для характеристики изменений в фиброине шелка.

ИК- и КР-спектроскопия. Наиболее часто используемым спектроскопическим методом в 2D-COS является ИК-спектроскопия [140–143]. Здесь 2D корреляции обеспечивают более точную идентификацию обертонов и комбинационных полос, а также позволяют установить связанность полос, отвечающих колебаниям неорганических соединений и органических структур при образовании комплексных соединений или адсорбции. При этом, воздействуя на исследуемый образец нагревом или варьированием рН или используя селективные химические реакции, можно с достоверностью получить информацию о структурно-групповом составе сложных веществ или их смесей.

Сочетание 2D-COS и ИК-спектроскопии применяется чаще всего с использованием корреляции “средняя ИК—средняя ИК”, и самым распространенными внешними возмущениями являются температура и время. Такое сочетание чаще всего характерно для белков [144, 145] и полимеров [3], а также растворимого природного органического вещества [146]. Основными задачами, которые решает 2D-COS в этом случае, являются: разрешение перекрывающихся полос по данным синхронных карт и последовательность изменений в структуре по данным асинхронных карт.

2D-COS как способ обработки ИК-спектральной информации позволяет расширить объем данных о почвенном органическом веществе (ПОВ) для образцов близкого состава без дополнительной пробоподготовки. В частности, при этом проявляются полосы, относящиеся к функциональным группам поверхности почвенных частиц, ароматическим компонентам и большему числу полос алифатических компонентов ПОВ, а также адсорбированным формам воды, в том числе в длинноволновой области (1000 см^{-1} и ниже), где доминирование минеральной составляющей не позволяет использовать ни выделение ПОВ, ни разрушающую пробоподготовку (отжиг, хемолиз) [147, 148]. Показана [149] реализация 2D-COS для идентификации типа землепользования чернозема. Гомоспектральные карты 2D-COS построены для фракций, полученных мокрым фракционированием, и размер являлся корреляционной переменной. Синхронные карты характеризуются областями корреляции

при $4\,000\text{—}3\,600$ (водородные связи), $1\,800\text{—}1\,150$ (ПОВ) и $1100\text{—}200\text{ см}^{-1}$ (кварц). Диапазон ПОВ можно использовать в качестве отличительных особенностей, различающих типы землепользования по корреляциям $1\,340\text{—}1\,320\text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}_2-$) и $1\,670\text{ см}^{-1}$ (ароматические $>\text{C}=\text{C}<$). На асинхронных картах полосы $1\,070$, 797 , 697 , 505 и 400 см^{-1} указывают на увеличение отношения силиката к кварцу в мелких фракциях. Проявление асинхронных полос $1\,650$, $1\,580\text{—}1\,560$, $1\,444$, $1\,340$ и $1\,250\text{ см}^{-1}$, в которых нет существенного вклада неорганических компонентов, обусловлено карбонильными, карбоксилатными и ароматическими полосами, а порядок их появления (накопление соответствующих веществ в более крупных фракциях) различен для каждого типа землепользования [149].

Ближняя ИК-спектроскопия также является областью, в которой 2D-COS используется широко. В табл. 1 представлены работы по гомоспектральной корреляции “ближняя ИК — ближняя ИК” и гетероспектральной корреляции “ближняя ИК — видимая область”, где внешним возмущением помимо времени, температуры и концентрации может быть и плотность жидкости. Этот вариант применяется для анализа сельскохозяйственной продукции, жидкостей, характеризующихся значимым вкладом водородной связи в их структуру или ассоциацию, и физиологических образцов.

Спектроскопия КР также часто используется в 2D-COS в исследованиях водных растворов [150], при решении задач визуализации (картирования) некоторых полимеров, белков и жидких кристаллов [84, 101, 103, 151–158], а также для оценки нековалентных взаимодействий [159]. В основном используется гомоспектральная 2D-COS, а наиболее частым внешним возмущением является температура. В качестве интересного типа внешнего возмущения можно также упомянуть варьирование размера частиц [125, 149].

УФ-видимая флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия. Флуоресцентная спектроскопия является одной из областей применения 2D-COS, где этот метод существенно увеличивает объем получаемой информации для решения целого ряда биологических задач, при этом наиболее часто используемым внешним возмущением является концентрация. В флуоресцентной спектроскопии в основном строят гомоспектральные корреляции, хотя начинают появляться работы и по гетероспектральным корреляциям [58]. Большое число работ (табл. 1) включает сочетание 2D-COS и флуоресцентной спектроскопии для изучения тушения флуоресценции при добавлении металлов к органическим соединениям, а также конформационным изменениям биомолекул [160].

Таблица 1. Наиболее характерные области применения и задачи, решаемые с помощью 2D-COS

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Белки и полипептиды — инсулин и полипролин	Формирование моделей поведения на синхронных и асинхронных картах, изучение при изменениях интенсивности, ширины и сравнение их с картами, полученными из реальных белков	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Температура	Биологические системы различной сложности, такие как полипептиды или белки, приводят к корреляционным картам 2D-IR, которые отражают изменения, вызванные возмущением, и могут быть интерпретированы как совокупность карт моделирования полосы	[70]
Белки — гемоглобин	Изучение последовательных событий, происходящих в процессе термического разворачивания и агрегации гемоглобина	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Температура	Все нативные элементы вторичной структуры могут быть идентифицированы на двумерных ИК-корреляционных графиках. 2D-COS ИК-спектроскопия способна контролировать незначительные структурные изменения	[75]
Белки — бактери-альные ЦМФ-киназы (фермент)	1) сравнить ИК-спектры двух аналогичных, но не идентичных (Цитидинмоно-фосфаткиназа) ЦМФ-киназ от <i>Escherichia coli</i> и <i>Bacillus subtilis</i> ; 2) выявить потенциальные различия между их структурами, используя эксперименты по синтез белков в присутствии и отсутствии их субстратов с ЦМФ и АТФ	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Температура	Этот двумерный ИК-корреляционный анализ белков дает не только дополнительное представление о том, как ЦМФ-киназы с похожим биохимическим составом отличаются по структуре и функциональности, но что более важно, что он дает толчок для проецирования таких исследований на другие белки	[76]
Белки — человеческий сывороточный альбумин (HSA)	1) потенциал комбинации PCA (метода главных компонент) и 2D ИК-корреляционного анализа в этой области; 2) назначения полос в области амида I и амида II для сложных/различных вторичных структур в HSA; 3) кинетика HSA во время дейтеро-обмена H/D	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Время	2D-COS ИК и PCA являются мощными инструментами для изучения кинетики обмена H/D в HSA и для оценки и нахождения слабо разрешенных областей амида I, II и II'. Асинхронные спектры особенно полезны для деконволюции амидной I, II и II'-полосы и для исследования последовательности вторичных структур, подверженных обмену H/D. PCA использовался для разделения разных временных областей H/D-обменов до вычисления 2D корреляционных спектров	[77]
Белки — (САЧ)	1) оценить применимость двумерной корреляционной спектроскопии в спектральном анализе области колебаний CdO;	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Концентрация	2D корреляционные спектры дали информацию о вторичных структурных изменениях и об изменениях групп —COO ⁻ и —COOH и других боковых цепей. Анализ позволил идентифицировать по меньшей мере четыре	[78]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2) дать новое представление о структурных изменениях в САЧ	3	4	5	6
Белки — β -лактоглобулин	Полезность 2D-COS при оценке адсорбционно-зависимых и зависимых от концентрации спектральных вариаций ИК-НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение) для β -лактоглобулина (BLG) в водных растворах	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Концентрация Адсорбция	вида COOH-групп с водородными связями различной прочности. Обсудили порядок структурных изменений в HSA в N-форме, N-F-переходе и F-форме Настоящее исследование открыло путь для количественного применения обобщенной двумерной корреляционной спектроскопии для ИК-НПВО-спектров водных растворов белков в различных условиях	[79]
Белки — β -лактоглобулин	Демонстрация потенциала ИК-КР-гетерокорреляционного анализа для полос в области амида III	I — средняя ИК-область, II — КР	Концентрация	Применение гомо- и гетеро 2D-COS позволило обнаружить дополнительные переходы, которые принадлежат β -листам, основного компонента вторичной структуры β -лактоглобулина	[67]
Белки — β -лактоглобулин	Применение 2D-COS в области амида III к зависимым от концентрации комбинационным спектральным изменениям β -лактоглобулина в буферных растворах и изучение возможности ИК-КР-гетероспектрального анализа для исследования белка	I — средняя ИК-область, II — КР	Концентрация	Продемонстрирован потенциал 2D ИК-, 2D КР- и 2D ИК-КР-гетероспектральных корреляционных анализов во исследованиях вторичной структуры белков на основе области амида III. Как 2D ИК-, так и 2D КР-корреляционные карты значительно улучшили спектральное разрешение в области амида III BLG. Стало ясным существование ряда составных полос амида III, значительно перекрывающихся друг с другом	[80]
Белки — миоглобин	Изучение последовательных событий и начальной температурной зависимости тепловых переходов миоглобина	I — средняя ИК-область, II — средняя ИК-область	Температура	Когда миоглобин претерпевал изменения от теплового возмущения от естественных условий до условий денатурации — разворачивания — агрегации, наблюдалась спиральная, сопровождающаяся разворачиванием спиральных структур миоглобина. Интересно, что агрегация может происходить уже при относительно низкой температуре между 50 и 58°C	[81]
Белок — миоглобин сердца лошади	Разрешение люминесценции двух остатков триптофана (Trp) в миоглобине сердца лошадей	I — флуоресценция, II — флуоресценция	Тушение флуоресценции	Спектры флуоресценции двух остатков L-Trp в миоглобине сердца лошадей явно разрешены. Настоящей 2D-COS не мешают КР-полосы растворителей	[82]
Белки и поли-пептиды	Получение достоверных контурных карт 2D-COS и их интерпретация для процессов сгибания и разгибания в полипептидах, белках и РНК	I — КР, II — КР	Температура	Представили ряд этапов предварительной обработки данных, направленных на максимизацию достоверности и информативности содержания контуров 2D-COS КР из белков и РНК	[71]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Бычий сывороточный альбумин (БСА) и пролифлораксин	Исследовать взаимодействие между пролифлораксином и бычьим сывороточным альбумином	I – флуоресценция, II – флуоресценция	Концентрация	Пролифлораксин обладает сильной способностью тушить внутреннюю флуоресценцию бычьего сывороточного альбумина по механизму статического тушения. Рассчитаны изменения энтальпии термодинамических параметров (ΔH) и энтропийных изменений (ΔS). Структура протилфлораксина изменена до того, как интенсивность флуоресценции БСА уменьшилась	[83]
Антибиотики и биоорга-низмы	Оценка того, содержат ли спектры УФ-КР ценную информацию, которая может быть использована для изучения способа действия и связывания антибиотиков	I – КР, II – КР	Концентрация	2D-COS показывает, что спектральные изменения, обусловленные присутствием амикацина в ростовых средах, происходят в соответствии с известным способом действия исследуемого антибиотика. УФ-спектроскопия в сочетании с 2D-COS представляет собой мощный подход для разработки и скрининга новых антибиотиков	[84]
Бактерия <i>Deinococcus radiodurans</i>	Выделение клеточного повреждения, вызванного аскорбиновой кислотой	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Концентрация	Показали потенциальную важность ИК-фурье-спектроскопических методов для исследования химического воздействия на <i>D. radiodurans</i> . Спектроскопические результаты, полученные с <i>D. radiodurans</i> , могут быть распространены на другие биологические системы, позволяющие проводить раннюю биохимическую диагностику перед морфологическими или симптоматическими проявлениями любой агрессии или заболевания	[85]
Органические растворенные вещества (водорослевые и листовые)	1) сравнение синхронных спектров флуоресценции и поведения тушения флуоресценции при добавлении меди для (гидрофобных) NoA и (гидрофильных) Ni кислотных фракций - фракций водорослей и листовой подстилки растворенного органического вещества 2) для изучения гетерогенности связывания меди и органических фракций	I – флуоресценция, II – флуоресценция	Концентрация	Для водорослевого растворенного органического вещества (DOM) более высокое сродство связывания для меди наблюдалась для фракции NoA по сравнению с фракцией Ni, что указывает на то, что ароматические структуры углерода и гидрофобная природа могут способствовать усилению связывания меди. Для DOM водорослей показаны более высокие константы стабильности для NoA по сравнению с фракциями Ni. Основным преимуществом 2D-COS карт для этого исследования – получение подробной информации о гетерогенном распределении сайтов связывания меди в DOM фракции, что нелегко распознать простым сравнением спектров	[86]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Растворенные органические соединения	1) Для исследования флуоресцентных компонентов DOM с использованием синхронной флуоресценции в сочетании с PCA 2) Для обнаружения пространственного изменения флуоресцентных компонентов с использованием двумерной корреляционной синхронной флуоресценции	I – флуоресценция, II – флуоресценция	Концентрация (пробы из разных источников)	DOM состоял из белковоподобных флуоресцентных, микробных гуминоподобных, фульвоподобных и гуминоподобных флуоресцентных компонентов. Варианты флуоресцентных компонентов различны среди сельских и городских районов, что можно объяснить различиями в происхождении DOM	[87]
Изоферменты	Ca ²⁺ и фосфолипиды использовали в качестве белковых лигандов для изучения их дифференциального воздействия на изоферменты и их влияния на денатурацию белка. Исследование структурных различий, существующих между различными классическими изоферментами РКС	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Структуры трех изоферментов были одинаковыми в отсутствии Ca ²⁺ и фосфолипидов при 25°C, при нагревании были обнаружены различия в их присутствии, причем домен C2c- изофермента лучше сохранялся при термической денатурации, чем область от R-изофермента, и лучше, чем у изофермента	[88]
Глутамил-тРНК-синтетазы	Определить, идентичны ли механизмы агрегации для обоих белков (глутамил-тРНК-синтетазы и мутантный белок, который отличается на одну аминокислоту)	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	В настоящем исследовании мы использовали описание формы кривой, причем форма волны выбрана априори	[89]
Лизоцим и рибо-нуклеаза А	Исследовать тепловое поведение лизоцима и рибонуклеазы А в невосстановленных и восстановленных условиях	I – средняя ИК-область II – средняя ИК-область	Температура	Конформационные флуктуации могут приводить к формированию переходных процессов (частично) денатурированных состояний, которые имеют высокую тенденцию к агрегации. Поскольку эти флуктуации могут иметь место при температурах, значительно меньших температуры денатурации, они могут объяснить возникновение связанной с заболеванием агрегации при физиологически значимых температурах	[90]
Ботанические материалы	Обнаружить ботанические материалы, фальсифицированные добавлением других растительных материалов	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Фальсифицированные ботанические материалы могут быть обнаружены с помощью простого, быстрого, чувствительного скринингового подхода с использованием ИК-спектроскопической визуализации, 2D-COS и необходимых хеометрических методов	[91]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Трава — <i>Aquilariae Lignum Resinatum</i> (ALR)	Установить точный, быстрый и удобный метод идентификации для обеспечения подлинности ALR	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура		[92]
	Создание простого и быстрого метода идентификаций подлинной и фальсифицированной ALR	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Обнаружено, что стандарт ALR имеет интенсивный пик при 1658 см^{-1} , относящийся к конъюгированному карбонилу смолы, в то время как этот пик отсутствует в фальсифицированных образцах	[93]
Травы: <i>Lonicerae japonicae Flos</i> (LJF) и <i>Lonicerae Flos</i> (LF)	Разработка простого и быстрого метода для выявления LJF и LF для обеспечения безопасности и эффективности этих лекарственных препаратов	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Это исследование показывает потенциал инфракрасного спектроскопического трехэтапного подхода идентификации в простой и быстрой идентификации образцов LJF и LF, когда образцов слишком мало для построения модели статистического распознавания	[94]
Женьшень	Разработать метод для распознавания и идентификации трех видов женьшеня	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	В результате макроскопический метод ИК в области отпечатков пальцев, включая ИК с преобразованием Фурье, вторичную производную ИК и 2D ИК, может дифференцировать три вида женьшеня быстро, эффективно и без разрушения	[95]
Смесь олеиновой кислоты и четыреххлористого углерода	Продемонстрирован потенциал преобразования матрицы данных с манипулированием собственными значениями для повышения спектральной селективности, особенно полезного в двумерном корреляционном анализе ИК-НПВО бинарного раствора смеси олеиновой кислоты и CCl_4	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время	Это исследование эффективно продемонстрировало, что двумерный ИК-корреляционный анализ является мощным инструментом для оценки динамического поведения второстепенного компонента в сложной системе	[96]
Диметилсульфоксид (ДМСО) и паральдегид	Исследование молекулярных взаимодействий между ДМСО и паральдегидом	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Концентрация	Обнаружено, что существует селективное взаимодействие между ДМСО и паральдегидом	[97]
<i>n</i> -Бензохинон	Анализ электрохимической реакции <i>n</i> -бензохинона в ацетонитриле	I – УФ, II – УФ	Напряжение	Спектральные электрохимические данные, полученные при восстановлении <i>n</i> -бензохинона (BQ), были разрешены; получены индивидуальные спектры, ответственные за поглощение форм хинона $\text{Q}^{\bullet-}$, $\text{Q}_2^{\bullet-}$ и $\text{QH}^{\bullet}$, а также их профили концентрации	[98]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Анилин	Разрешить сложные спектры, полученные при окислении анилина в течение первого потенциодинамического цикла и последующего увеличения количества полианилина при циклировании	I – УФ, II – УФ	Напряжение	Вывод о механизме реакции полимеризации на основе этих промежуточных видов и о том, как их концентрации увеличивались или уменьшались во время сканирования потенциала	[99]
Тиометоксам	Оценка возможности идентификации спектральных областей, связанных с остатками инсектицида тиометоксама в чае	I – УФ, II – УФ	Концентрация	Согласно эксперименту, 250 нм соответствует характеристике поглощения тиаметоксама, а остальные длины волн могут принадлежать чаю, поскольку в чае есть различные компоненты, такие как чайные полифенолы, белок, кофеин, углеводы, липиды, витамины, минералы, растительные пигменты и т. д.	[54]
Серотонин	Сравнение методов обобщенной и статистической 2D-COS	I – флуоресценция, II – флуоресценция	pH (буферный раствор)	Как статистическая, так и обобщенная корреляция спектров двумерной флуоресценции выявляют корреляцию между спектральными переменными, измеряя спектральные изменения при внешних возмущениях	[100]
Алкалоид — цинхонин	Получить представление о процессе агрегации цинхонина в водных растворах при различных величинах pH	I – КР, II – КР	Концентрация	Интересной особенностью, обнаруженной методом 2D-COS, является наличие в корреляционных картах полос колебаний хинуклидина (протонированный хинуклидин) как наиболее интенсивных пиков. Это говорит о важности этого фрагмента в процессе агрегации и свидетельствует о том, что стереохимические факторы могут быть важными для того, чтобы сочетать хиральные компоненты	[101]
Антрацен-фенантрен и антрацен-пирен	Анализ спектров флуоресценции антрацен-фенантрен (AN-PH) и антрацен-пиреновых (AN-PY) смесей в циклотексан	I – флуоресценция, II – флуоресценция	1) Концентрация; 2) Длина волны возбуждения	Появилось несколько преимуществ метода 2D-COS во флуоресценции. Во-первых, почти все полосы в чрезвычайно перекрывающихся спектрах флуоресценции смеси пары AN-PH и пары AN-PY можно было бы однозначно отнести к каждому индивидуальному компоненту. Что невозможно при обычном одномерном спектре. Во-вторых, слабые полосы могут быть четко определены методом 2D-COS	[102]
(Гидроксипиридин-3-илметил) фосфоновая кислота	Изучить изменения в молекулярной структуре лиганда в зависимости от pH	I – КР, II – КР	pH	Использование 2D-COS позволило извлечь из спектров фотолюминесценции-комбинационного рассеяния сигналы от фосфоновой группы. Кроме того, синхронная корреляционная карта	[103]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Вода и жидкая олеиновая кислота	Исследовать структуру воды с помощью ближней ИК- и / или средней ИК-спектроскопии, а также проанализировать спектры воды в области 10 000–1200 см ⁻¹ , в частности, 7500–6000 и 3800–3000 см ⁻¹	I – средняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	Температура	показывает, что спектральные интенсивности на соответствующих частотах изменяются одновременно. 2D асинхронная карта указывает на значимость последовательности спектральных изменений, подтверждая ранее предложенную последовательность депротонирования лиганда. Представленная здесь информация не может быть извлечена только из 1D спектроскопии	[104]
Спиртовая дегидрогеназа и лизоцим	Разрешение спектров флуоресценции двух остатков триптофана (Trp) в спиртовой дегидрогеназе и лизоциме	I – флуоресценция, II – флуоресценция	Метод тушения	Разрешили сильно перекрывающиеся спектры флуоресценции двух остатков Trp в ферменте алкогольдегидро-геназа с помощью обобщенной 2D-COS. Кроме того, извлекли информацию о порядке реакции. Что касается лизоцима, не смогли разрешить флуоресценцию двух остатков Trp путем 2D-COS. Этот результат может быть отнесен к тому факту, что флуоресценция двух остатков Trp подавляет тушитель в аналогичной степени, поскольку расположение двух Trp не сильно отличается друг от друга в лизоциме	[105]
Спирты – октан-1-ол, октан-2-ол и октан-3-ол	Влияние температуры на самоассоциацию октан-1-ола, октан-2-ола и октан-3-ола	I – ближняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	Температура	Сравнение результатов для ряда спиртов дало информацию о молекулярном механизме процесса самоассоциации, который не мог быть получен из анализа данных для конкретного спирта. Механизм температурных изменений в самоассоциации является сложным и протекает через промежуточные продукты	[106]
Комплексы 2-хлор-4-нитрофенола с ацетатным анионом	Изучение водородсвязанных комплексов 2-хлор-4-нитрофенола (CNP) с ацетатным анионом в качестве модели взаимодействия аминокислот с боковой цепью.	I – УФ, II – ЯМР	Концентрация	Синхронные и асинхронные 2D-карты позволяют контролировать образование комплексов с водородной связью, передавать сигналы конкретным видам и оценивать геометрию гетерокоординации. Механизм температурных изменений в самоассоциации является сложным и протекает через промежуточные продукты	[107]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Смесь бутан-1-ол / вода	Изучение влияния температуры и концентрации на водородные связи в бинарных смесях бутан-1-ол / вода Анализ изменений в самоассоциации бутан-1-ола в результате присутствия небольших и умеренных количеств воды	I – ближняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	1) Температура 2) Концентрация	Небольшое количество воды ($\alpha(\text{H}_2\text{O}) < 0.005 \text{ мас.}\%$) заметно не влияет на количество или структуру водородных связей бутанола-1. При более высоких значениях XH_2O спектры смесей обнаруживают пики воды. Положение и интенсивность второго обортона полосы растяжения СН не зависят от содержания H_2O . Взаимодействие между водой и гидрофобной частью бутанола-1 является слабым и не имеет специфического характера. При более высоких содержаниях H_2O свободные ОН-группы бутанола-1 образуют комплексы с водой, и их популяция снижается	[108]
Каликсарены	Исследование электрохимического восстановления СQ в CH_3CN с водой и / или HClO_4	I – УФ, II – УФ	Напряжение	СQ подвергается последовательным четырем одноэлектронным реакциям переноса с последующим дальнейшим восстановлением до дианионов. Спектр одного вида увеличивается до тех пор, пока не наблюдаются пятый и шестой пики на циклической вольтамперограмме, где обнаружено образование наиболее реактивных частиц, дианионов	[109]
Алифати-ческий гиперразветвленный сложный полиэфир	Определение точной природы Н-связывания в коммерчески доступном алифатическом гиперразветвленном полиэфире четвертого поколения.	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Измерение температуры и Н / D обмен позволили сделать точную оценку спектров гиперразветвленного полиэфира Voltorn H40, а также определили природу водородных сетей в образце	[110]
Биополимеры	Изучить деградацию биополимеров во время компостирования рапсовой муки и пшеничных отрубей	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время	Деградация биополимеров в рапсовой муке при компостировании пшеничных отрубей происходит в следующей последовательности: (1) целлюлоза, (2) тетрополисахариды и (3) белки. Флуоресцентная маркировка предполагает, что целлюлоза образует неповрежденную сетевую структуру, а другие биополимеры встроены в ядро этой структуры. Последовательность деградации биополимеров во время компостирования была связана с их структурами распределения	[111]
Смесь поли (3-гидрокси-бутирата) / поли(ε-капролактона)	Контроль и анализ ориентации смеси поли (3-гидроксибутирата) (PHB) / поли (ε-капролактона) (PCL) при одноосном удлинении	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Механическое удлинение		[112]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Полиэтиленовая пленка	Изучение структурных изменений проводящей полимерной пленке в процессе охлаждения	I – КР, II – КР	Температура	В процессе охлаждения конформация нейтральных видов изменялась до окисленных видов, а конформационное изменение вызывало уменьшение интенсивности полос нейтральных частиц. Однако исходные окисленные виды РТ почти не зависят от температуры относительно ее конформации. Увеличение интенсивности полос окисленных видов, показанных в спектрах комбинационного рассеяния, обусловлено структурным переходом от нейтрального к окисленным видам	[113]
Жидкий кристаллический полимер с мезогенной оболочкой	Исследование (поли-2,5-бис [(4-метоксифенил) оксикарбонил] стирола), типичный пример жидких кристаллических полимеров с мезогенной оболочкой	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Предлагается механизм развития жидкой кристаллической фазы. Перед фазовым переходом конформационное изменение отдельных боковых цепей происходит быстрее, чем конформация основной цепи из-за большей свободы боковых цепей	[114]
Полимер лаурилметакрилата, производного антрацена сшитый с C ₆₀	Спектроскопическое исследование КР на самовосстанавливающемся полимере, где возможна самовосстановления основаны на термообратимой реакции Дильса – Альдера между 10-метил-9-антраценильными группами и C ₆₀ .	I – КР, II – КР	Температура	Группы метилантрацена преимущественно образуются в определенных температурных областях при нагревании. Это можно объяснить последовательной (и обратной) диссоциацией аддуктов антрацен-C ₆₀ , где более высокомолекулярные аддукты диссоциируют при низких температурах, тогда как более низкомолекулярные аддукты диссоциируют при более высоких температурах. Для поддержки назначения полосы и интерпретации спектров комбинационного рассеяния синтезированы аддукты Дильса – Альдера между антраценом и C ₆₀	[115]
Полистирол	Исследование изотермических процессов кристаллизации полистирола (ПС) в холодном состоянии и расплаве	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время	Последовательные изменения аморфной зоны и кристаллически чувствительных полос полностью меняются при кристаллизации в холодном состоянии и расплаве, т.е. изменение аморфных фаз происходит до структурного упорядочения локальных цепных конформаций и фенильных колец изотактического полистирола в процессе холодной кристаллизации.	[116]
Изотактический полистирол (иПС)	Исследование изменения структуры в иПС, который относится к труднокристаллизуемым полимерам, в течение периода индукции кристаллизации	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время	Анализ выявил последовательность структурной эволюции в течение индукционного периода кристаллизации: до кристаллизации в иПС сначала изменяется аморфная фаза, а затем упорядоченная ориентация бензольных колец иПС. После этого полимерные цепи регулируют свои локальные конформации	[117]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Полиини- денфторид	Исследование поведения конверсии структуры поливинилиденфторида (ПВДФ) в циклогексаноне	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время	Уточнены конформационные изменения во время термообратимого образования геля ПВДФ с ис- пользованием 2D ИК-корреляции	[118]
Нейлон-6-6	Изучение эволюционного изменения сверхмолекулярной структуры нейлона 6-6 в процессе его закаленного расплава	I – ближняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	Время	Результаты показывают переходное изменение полимерных структур, происходящее в отно- сительно короткие сроки, демонстрируя опре- деленное преимущество высокоскоростного мониторинга в ближней ИК-области для анализа быстрых процессов	[119]
Полимеры на основе силоксана	Изучение процесса полимеризации	I – ГХ (газовая хромато- графия), II – ГХ	Время элюирования, мин		[120]
	Изучение агрегат – агрегатного взаимодействия при полимеризации				[121]
	Изучение образования олигомеров				[120]
Гранулы и пленки	Классифицировать пленки	I – ближняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	Плотность	Исследование продемонстрировало, что анализ двумерных корреляционных коэффициентов мо- жет классифицировать сильно перекрывающиеся спектры в ближней ИК-области и описывать спектральные вариации, лежащие в основе клас- сификации	[122]
Пленки Лангмюра – Блоджетт	Анализ симметричной полосы растяжения CH_2 в температурно- зависимых инфракрасных спектрах Лангмюра – Блоджетт (LB) соли диоктадецилдиметил- $\text{Au}(\text{dmit})_2$	I – Средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Метод эффективно различает перекрытие двух компонентов поглощения от реального сдвига од- ного компонента в симметричной области растя- жения CH_2 , а также связь двух составляющих поглощения в симметричной области растяжения CH_2 с физическими элементами, т.е. <i>транс</i> - и <i>гаш</i> -формами в углеводородной цепи пленки LB	[45]
Самосборная пленка молекул антиферро- электричес-	Обширные исследования молекул AFLC	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Две углеводородные цепи имеют различное ори- ентационное поведение, более короткая углеводо- родная цепь параллельна молекулярной длинной оси, а более длинная — перпендикулярна ей. Во времени фазовых	[123]
кого жидкого кристалла				переходов в мезогенной части группы $>\text{C}=\text{O}$, примыкающая к хиральной части, представляет собой первый отклик с изменением температуры, после группы $>\text{C}=\text{O}$ между двумя бензольными кольцами; отклик на температуру у метильной группы медленнее, чем у метиленовой в алкиль- ной цепи; разделение полосы растяжения $\text{C}=\text{O}$ указывает на <i>транс</i> - и <i>цис</i> -конформации	

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Моно-кристалл YNi_2B_2C	Изучение деталей влияния температуры на сверхпроводящую шелевидную особенность и спектры фононов	I – КР, II – КР	Температура	Результаты 2D-COS на фоновом пике Ni [B lg] указывают на то, что в сверхпроводящем состоянии для иона Ni в YNi_2B_2C существуют две различные среды, и обе среды могут означать две разные связи Ni-B. Вероятно, что Ni или B-ионы находятся в одном месте в кристаллической структуре при низкой температуре и перемещаются на другой участок с повышением температуры	[19]
<i>n</i> -Нонан на структурированном катализаторе на основе оксида кобальта	Оценка степени каталитического сжигания <i>n</i> -нонана на структурированном катализаторе на основе оксида кобальта в плазме для определения механизма реакции	1) I – ИК, II – ИК, 2) I – КР, II – КР	Температура	Карбонаты и карбоксилаты являются основными промежуточными продуктами каталитического сжигания <i>n</i> -нонана. Молекулы C_9 образуют метан, этилен и другие низкоуглеродистые углеводороды, которые также подвергаются реакциям, приводящим к образованию наблюдаемых ацетатов и форматов. Сорбция CO на поверхности катализатора подтвердила существование двух типов активных центров, которые могут быть ответственны за каталитический путь реакции. Статистические (без кислорода) эксперименты на месте показывают, что механизм Марса – ван Кревелена может описывать каталитическое сжигание <i>n</i> -нонана в условиях без кислорода	[124]
Наночастицы TiO_2	Анализ колебательных мод наночастиц TiO_2 , выбранных по размеру, и сдвига полос комбинационного рассеяния наночастиц TiO_2 от размера частиц	I – КР, II – КР	Размер частиц	Анализ ясно показал, что все полосы комбинационного рассеяния сдвигаются в сторону больших частот с уменьшением диаметра частиц наночастиц TiO_2 . Происхождение сдвига полос комбинационного рассеяния можно объяснить влиянием меньшего размера частиц	[125]
Синтетические и биологические апатиты	Мониторинг контура спектра фосфата ($900-1200\text{ см}^{-1}$) при созревании слабокристаллического гидроксиапатита в синтетическом (синтезированном при постоянном и переменном pH) и биологическом (кальцинированная индейка, сухожилия ноги)	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время	Метод применен для изучения созревания слабокристаллического гидроксиапатита, синтезированного как при постоянном, так и при переменном pH, и для мониторинга пространственных изменений свойств минерала, обнаруженного в переходной области нормально кальцинированного сухожилия ноги индейки, определяемого с помощью ИК-микроскопии. Описана новая информация о временном курсе (синтетический образец) и пространственных изменений (биологическом образце) спектральных изменений, сопровождающих созревание синтетического и биологического минерала	[126]

Таблица 1. Продолжение

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
CO ₂ и NH ₃	Механизм реакции CO ₂ и NH ₃ в водных растворах и оценка степени образования промежуточных продуктов	I – Средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Время, концентрация	Продемонстрировали, что реакция абсорбции CO ₂ и NH ₃ происходила в результате образования карбамата и дикарбоната и превращения карбамата в дикарбонат	[127]
Вода и CO ₂	Применение метода 2DCOR-GS для мониторинга обратной реакции смещения воды и газа в сверхкритическом CO ₂	I – ГХ, II – ИК	1) Температура, 2) Концентрация	Понимание изменения в распределении продуктов в результате протекания возмущений, таких как изменение давления в системе, температуры, времени пребывания или концентрации	[128]
CO ₂	Исследование CO ₂ , который постоянно попадает в пучки углеродных нанотрубок при частичном разложении связанных с кислородом функционалов на этих пучках. Понять поведение захваченных видов CO ₂ и понять, как газофазный CO ₂ адсорбируется в открытых и закрытых пучках нанотрубок	I – Средняя ИК-область, II – Мредняя ИК-область	Температура	Компьютерное моделирование захваченных видов CO ₂ приводит к резким изменениям в распределениях энергии связи и профилей плотности, которые качественно объясняют частотное смещение, уширение и интегральные изменения интенсивности, наблюдаемые в инфракрасных спектрах. Компьютерное моделирование и эксперименты указывают на последовательное заполнение участков для газофазной абсорбции CO ₂ на нагретых трубах с заполнением мелких интерференционных участков дефектов перед эндоздральными участками	[129]
Вода	Лучшее понимание спектральных и структурных свойств воды, контролируемых изменениями температуры	I – средняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	Температура	Полученные результаты подтверждают наличие двух структурных компонентов, лежащих в основе того, что относительные концентрации линейно изменяются с увеличением температуры. Два структурных компонента приводят к появлению трех поддиапазонов, которые обнаружены двумерной гетероспектральной корреляцией. Каждому из этих поддиапазонов назначали колебания ОН-групп молекулы воды, которые по-разному вовлечены в сеть водородных связей	[130]
Фиброин шелка	Характеристика структурной эволюции фиброина шелка при изменении pH от 6.8 до 4.8	I – КР, II – ЯМР	pH	Выявлено, что конформационные переходы фиброина шелка индуцируются поэтапно по мере снижения pH. Существует переходный порядок: состояние шелка I (спиральная доминантная) — шелк I (промежуточное состояние) — шелк II (промежуточное состояние) — состояние шелка II. Результаты могут рационализировать процесс прядения шелкопряда	[68]

Таблица 1. Окончание

Объект	Задача исследования	Методы	Внешнее возмущение	Выводы	Литература
1	2	3	4	5	6
Сахар в вине	Анализ основных компонентов жидкого красного вина с различным содержанием сахара и летучих компонентов сухого красного вина разных производителей.	I – средняя ИК-область, II – средняя ИК-область	Температура	Во-первых, вина разных производителей имеют разные характеристики поглощения, во-вторых, в производных спектрах и синхронных	[131]
	Идентификация и классификации трикреатин малата и пищевых продуктов			двумерных корреляционных спектрах, хотя имеют аналогичные пики в инфракрасных спектрах. Нет двух сухих красных вин разных производителей с одинаковыми пиками корреляции в ИК-спектрах, и это говорит о том, что процесс производства сухих красных вин различен для разных производителей и это может быть связано с качеством винного продукта	
Сахар в свекле	Прогнозирование содержания сахара в свекле	I – средняя ИК-область, II – ближняя ИК-область	Концентрация	2D-COS и анализ внешнего продукта, применяемые в этом исследовании, объединяют информацию, предоставляемую спектрами в ближней и средней ИК-области сахарной свеклы, чтобы выделить интересные спектральные зоны и выявить связи между этими двумя спектральными доменами	[132]
Куриное мясо	Двумерный корреляционный анализ спектров нагрузок моделей РСА из спектров в видимой / ближней ИК-области ряда куриных мышц с тремя различными методами обработки	I – ближняя ИК-область, II – видимая область	1) Время 2) Температура	Исследовали видимую / ближнюю ИК-спектральные характеристики куриного мяса при приготовлении пищи, оттаивания и охлаждения, а также болезни. Результаты показали, что 2D-видимый / ближний ИК-анализ может не только определять сложную последовательность событий, отслеживать сложную спектральную полосу, но и возникающих в результате изменений в мясе	[133]
Куриное мясо	Исследование спектральных особенностей в видимой / ближней ИК-области куриных мышц с различными сроками хранения и температурного режима и сопоставление мясной нежности (значения сдвиговой силы) со спектральными вариациями интенсивности	I – Ближняя ИК-область II – Видимая область	1) Время 2) Температура	Существуют сильные корреляции между видимыми и ближними ИК-полосами, которые предполагают последовательное изменение цвета и других событий, таких как потеря воды и тендеризация мяса. Результат указывает на значительные различия в спектральных характеристиках между нежным и жестким мясом	[134]

Примечание: ЦМФ-киназа — цитидинмонофосфаткиназа; ИК-НПВО — инфракрасная спектроскопия нарушения полного внутреннего отражения; DOM — растворенное органическое вещество; LJF — *Lonicerae japonicae* Flos; LF — *Lonicerae* Flos.

УФ-видимая абсорбционная спектроскопия используется вместе с 2D-COS реже, чем описанные выше методы. Это сочетание в основном применяют при изучении электрохимических реакций и, следовательно, внешним возмущением является электродный потенциал. Известны работы, где внешним возмущением является концентрация. Также УФ-видимая спектроскопия применяется вместе с ЯМР для гетероспектральной корреляции [107]. Несколько примеров представлено в табл. 1.

Хроматографические методы. Применение 2D-COS в хроматографии впервые предложено Изавой и соавт. [161]. Метод двумерной корреляционной гелпроникающей хроматографии (2D ГПХ) применяют для анализа сложных данных ГПХ с временным разрешением. Изучаются кинетика процесса и механизм полимеризации [72, 162], а также эффекты агрегации [163]. Внешним возмущением является время элюирования. Авторы работы [128] применили 2D-COS для построения гетерокорреляции данных газовой хроматографии, а также ИК-спектроскопии и адаптации алгоритмов сверхкритической флюидной хроматографии для контроля изменений в серии хроматограмм [164].

ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ 2D-COS

Двумерная корреляционная спектроскопия используется при решении различного рода задач с использованием широкого круга объектов, таких как биологические материалы, полимеры, жидкие кристаллы и пленки, фармацевтические препараты и др.

Белки и пептиды. Для 2D-COS наиболее характерны биологические объекты. В этом случае основными методами являются ИК-спектроскопия в фундаментальной области и флуоресцентная спектроскопия. При этом задачей 2D-COS чаще всего является увеличение спектрального разрешения. Некоторые двумерные ИК-корреляционные исследования белков направлены на изучение вторичных структур и оценку степени образования водородных связей [165], а сдвиг и уширение полос часто связывают с конформационными изменениями молекул [166]. 2D-COS использована для разрешения спектров люминесценции двух остатков триптофана в миоглобине из сердца лошади [82]. В работе [81] 2D-COS ИК-спектроскопию использовали для изучения последовательности событий и начальной температурной зависимости тепловых переходов миоглобина, а также процесса агрегации белка, зависящего от различных условий окружающей среды. 2D-COS ИК-спектроскопия применена [75] для изучения последовательных событий, происходящих в процессе термического разворачивания и агрегации гемоглобина, и показана возможность

детектирования даже незначительных структурных изменений в элементах вторичной структуры белков, вызванных двухступенчатым тепловым переходом. Типичный пример применения 2D-COS ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье – сравнение глутамил-тРНК-синтаза в области Амид I с данными, полученными из мутантного белка, который отличается на одну аминокислоту [89]. В работе [90] контролировали термическую денатурацию лизоцима и рибонуклеазы А в восстановительных и невосстановительных условиях в нейтральной среде. В отсутствие восстановителя лизоцим и РНК-аза А испытывают кажущуюся денатурацию трех и двух состояний соответственно. Для обоих белков обмен водород–дейтерий происходит при более низких температурах, чем основные температуры денатурации, что указывает на переходный механизм денатурации. Используя 2D корреляционный анализ, показано, что диссоциации предшествуют конформационные изменения. Методом 2D-COS ИК-спектроскопии проанализирована [88] вторичная структура доменов (участков) С2 классических изоферментов РКС, R, II и γ . Фосфолипиды и Ca^{2+} использовали как лиганды для изучения их дифференциального воздействия на изоферменты и их влияния на денатурацию белка. Синхронная 2D корреляция выявила изменения в трех изоферментах, а асинхронные 2D корреляционные карты показали, что во всех случаях агрегация денатурированного белка возрастает после изменений в других структурных компонентах. Также исследовали липопротеины плазмы крови человека [123].

Природные и синтетические полимеры. В случае технологических образцов, которые являются вторым основным типом объектов для 2D-COS, наиболее часто используют температурные изменения в полимерах. В этом случае также применяют среднюю ИК-область, где проявляются наиболее характеристические колебания, в качестве внешнего возмущения используют температуру. Некоторые из заслуживающих внимания работ включают исследования влияния радиационной дозы на полиакриламидные гели [152], структурных изменений проводящего полимерного полиетиофена [113], анализ водородных связей в алифатическом сверхразветвленном полиэфире [110], альгинате натрия [167] при нагревании за счёт взаимодействия молекул воды и полярных функциональных групп типа $-\text{OH}$ или $-\text{COO}^-$, а также изучение холодной кристаллизации изотактического полистирола [116, 117].

Другие задачи. Достаточно большое число работ посвящено 2D-COS жидкокристаллических систем. Изучены ферроэлектрические и антиферроэлектрические жидкие кристаллы [123, 168–170], а также олигомерные и полимерные жидкие кристаллы [114, 171, 172].

В работе [45] продемонстрирован потенциал метода распознавания образов для сдвига и уширения полос в ИК-спектрах при использовании 2D

корреляционных карт. Метод применен для анализа симметричной полосы растяжения $\text{—CH}_2\text{—}$ в температурно-зависимых ИК-спектрах пленки Ленгмюра — Блоджетт соли диоктадецилдиметил- Au(dmit)2 .

Другие интересные системы, изученные с помощью 2D-COS, включают фармацевтические препараты [85, 100, 101, 103, 154] и антибиотики [84, 173], микропластик [174].

Для исследования молекулярных взаимодействий между диметилсульфоксидом и паральдегидом [97] использован метод 2D-COS ИК. В работе [125] показано использование 2D-COS для сравнения спектров КР наночастиц TiO_2 , отличающихся по размеру. 2D корреляционный анализ показал, что все полосы КР сдвигаются в область больших частот с уменьшением диаметра частиц. В работе [129] сообщается об ИК-спектроскопическом исследовании CO_2 , который попадает в пучки углеродных нанотрубок при термолитизе. Изучена температурная зависимость моды ν_3 для захваченного CO_2 с помощью 2D-COS ИК-спектроскопии. Также с использованием 2D-COS исследованы физиологические жидкости, в частности плазма крови [175, 176], а также сверхпроводящие материалы [19].

Использование корреляции образец—образец. Исследована [168] тепловая динамика FLC-154 (сегнетоэлектрический жидкий кристалл [177]), в качестве возмущения использовали температуру. Этим методом изучали фазовый переход жидкого кристалла и структурных изменений, вызванных нагревом [171]. Исследование продемонстрировало целесообразность сочетания двух видов двумерной корреляционной спектроскопии (спектр—спектр и образец—образец) при изучении жидкокристаллических соединений с водородными связями. В работе [178] сочетание 2D-COS спектр—спектр и образец—образец дало возможность понять механизм действия токсичных загрязняющих веществ, выявив одновременные изменения в спектрах различных частей живых клеток под действием этих токсикантов.

Гетероспектральный корреляционный анализ. Области применения гетероспектрального анализа широки — радиохимические, агрохимические исследования и др. [55]. В частности, гетероспектральный 2D-COS анализ позволяет идентифицировать полосы в областях с низкой интенсивностью и разрешением, таких как ближняя ИК-область, на основании спектров в средней ИК-области, где уже достоверно известно отнесение полос. Например, в работах [133, 134] использовали гетероспектральную корреляцию на основе ИК-спектроскопии в видимой и ближней ИК-области для изучения зависимости качества куриного мяса от условий хранения и обработки. В работе [130] использовали гетероспектральную корреляцию в ближней и средней ИК-областях для анализа влияния температуры на конформационные равновесия в воде. Разработан вариант гетероспектральной корреляции

для использования ИК-излучения с временным разрешением при оценке равновесий в реакциях фотолиза [179].

Из-за сложных и нестабильных спектральных характеристик ПОВ широко используется небольшое число спектральных индексов, по которым можно построить новые динамически нормализованные разностные индексы для оценки надежности (робастности) методик определения ПОВ с помощью спектроскопии в видимой и ближней ИК-областях [180]. В работе [128] оценили потенциальную возможность сочетания гетерокорреляции на основе ИК-спектроскопии в газовой хроматографии. Анализ 2D-COS также обеспечил однозначное отнесение неразрешенных пиков в видимой области для сравнения с расчетными спектрами для актинильных комплексов Np(V) при концентрациях свыше 0.5 М [181].

Расширение возможностей 2D-COS связано с комбинированием подхода с разными дополнительными способами обработки сигналов и данных. Легкая трехмерная модель сверточной нейронной сети (3D-CNN) в сочетании с анализом 2D-COS предложена для мониторинга окисления липидов замороженной свинины [182]. Также применены параллельный факторный анализ [183] и глубокое машинное обучение с учителем [184]. Другие примеры использования гетероспектральной 2D-COS обобщены в работах [19, 45, 54, 67, 68, 70, 71, 75–134] (табл. 1).

* * *

Двумерная корреляционная спектроскопия представляет собой метод обработки данных, широко используемый и востребованный во многих областях спектроскопии: ИК-, ближней ИК-, КР-, УФ-, флуоресцентной спектроскопии и др. В 2D-COS к системе прикладывается дополнительное внешнее возмущение (температура, давление, pH, концентрация и др.). Самым применяемым аналитическим методом в 2D-COS является ИК-спектроскопия, а основными объектами исследования — полимеры и живые системы. При помощи 2D-COS карт, соответствующих разным условиям эксперимента, можно получить существенный объем новой информации о структурно-групповом составе сложных веществ или их смесей. Тем не менее, несмотря на свой потенциал, двумерная корреляционная спектроскопия в аналитической химии применяется нечасто. Этот метод дает возможность значительно улучшить селективность и чувствительность при определении различных классов веществ, а также исследовать сложные смеси с упрощенной пробоподготовкой или даже без нее. Следует ожидать, что в будущем применение двумерной корреляционной спектроскопии приведет к расширению ее роли в аналитической химии, что позволит эффективнее и с более высокой точностью изучать различные материалы и объекты.

ГЛОССАРИЙ

2D спектральная плоскость (2D spectral plane) — две ортогональные оси *спектральных переменных*, необходимых для построения *двумерной корреляционной карты*.

Автопик (autopeak) — максимум корреляционной интенсивности, лежащий на диагонали *двумерной корреляционной карты*.

Асинхронная корреляция (asynchronous correlation) — информация о некоррелированных участках в сериях динамических спектров и последовательность, в которой динамические спектры реагируют на внешнее возмущение.

Внешнее возмущение (external perturbation) или **корреляционная переменная** — физический (например, время, давление, температура и т.д.) или химический (концентрация исследуемого или вспомогательного вещества, pH и т.д.) фактор, который воздействует на исследуемую систему или направленно меняется в эксперименте, приводя к спектральным изменениям (*динамическим спектрам*), которые проявляются в *двумерных корреляционных картах*.

Двумерная гетероспектральная корреляция (2D heterospectral correlation) — способ двумерной корреляционной спектроскопии, в котором сравнивают два набора спектральных данных, полученных (1) в одинаковых условиях *внешнего возмущения* различными методами (корреляция спектр—спектр); (2) одним методом и для одного и того же образца, но при двух разных *внешних возмущениях* (корреляция возмущение—возмущение, иначе гибридная корреляция); (3) одним методом и в одинаковых условиях *внешнего возмущения* для двух образцов (корреляция образец—образец).

Двумерная гомоспектральная корреляция (2D homospectral correlation) — способ двумерной корреляционной спектроскопии, в котором сравнивают набор спектральных данных одного образца в условиях некоторого *внешнего возмущения* с самим собой.

Двумерная корреляционная карта (2D-спектр) (two-dimensional correlation map, 2D spectrum) — контурная или трехмерная карта, для получения которой перекрестно коррелируют изменения интенсивности отдельных *спектральных переменных*.

Двумерная корреляционная спектроскопия “образец—образец” (sample—sample 2D correlation spectroscopy) — основана на использовании серий спектральных данных для двух разных образцов, полученных при одном и том же *внешнем возмущении*.

Диагональный партнер (diagonal partner) — симметричный относительно диагональной линии *двумерной корреляционной карты* пик с противоположным знаком.

Динамический спектр (dynamic spectrum) — изменения в спектрах исследуемой системы, вызванные приложенным *внешним возмущением*.

Корреляционный квадрат (correlation square) — соединяет пару *кросс-пиков*, расположенных

на противоположных сторонах диагональной линии, проведенной через соответствующие *автопики*.

Кросс-пик (cross peak) — максимум интенсивности, находящийся вне диагонали *двумерной корреляционной карты*.

Синхронная корреляция (synchronous correlation) — одновременные или случайные изменения измеренных серий *динамических спектров* под действием *внешнего возмущения*.

Спектральная интенсивность (spectral intensity) — обобщенное наименование сигнала вдоль третьей оси, нормальной к *2D спектральной плоскости*. В случае *двумерной гомоспектральной корреляции* представляет собой собственно сигнал в выбранном методе, в случае *двумерной гетероспектральной корреляции* представляет собой нормированные в единой шкале (например, 0–1) величины сигнала.

Спектральная переменная — переменная вдоль осей X и Y *двумерных корреляционных карт*. Для *двумерной гомоспектральной корреляции* — часто экстенсивная физическая величина (энергия, частота, длина волны, волновое число, химический сдвиг, время удерживания и т.п.) серий спектральных данных. В большинстве случаев (и всегда в *двумерной гетероспектральной корреляции*) условная единица — порядковый номер экстенсивного параметра спектральных данных, что позволяет проводить корреляции между разными областями спектра и принципиально разными спектрами (например, ЯМР- и ИК-спектрами).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 19-13-00117.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foist R.B., Schulze H.G., Ivanov A., Turner R.F.B. Noise reduction methods applied to two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) reveal complementary benefits of pre- and post-treatment // Appl. Spectrosc. 2011. V. 65. № 5. P. 474.
2. Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R. Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 5. P. 2229.
3. Paladini G., Venuti V., Crupi V., Majolino D., Fiorati A., Punta C. 2D correlation spectroscopy (2DCoS) analysis of temperature-dependent FTIR-ATR spectra in branched polyethyleneimine/TEMPO-oxidized cellulose nano-fiber xerogels // Polymers. 2021. V. 13. № 4. P. 528.
4. Park Y., Noda I., Jung Y.M. Two-dimensional correlation spectroscopy in polymer study // Front. Chem. 2015. V. 3.

5. *An H., Ma Q., Zhang F., Zhai C., Sun J., Tang Y., Wang W.* Insight into microstructure evolution during starch retrogradation by infrared and Raman spectroscopy combined with two-dimensional correlation spectroscopy analysis // *Food Hydrocoll.* 2024. V. 146. Article 109174.
6. *Wu X., Yang X., Cheng Z., Li S., Li X., Zhang H., Diao Y.* Identification of gentian-related species based on two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) combined with residual neural network (ResNet) // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 5000.
7. *Xiao Q., Sui H., Yu Q., Chen J., Yin Y., Ju X.* Gas releasing mechanism of LLM-105 using two-dimensional correlation infrared spectroscopy // *Propellants, Explos. Pyrotech.* 2019. V. 44. № 11. P. 1375.
8. *Song F., Li T., Zhang J., Wang X., Bai Y., Giesy J.P., Xing B., Wu F.* Novel insights into the kinetics, evolved gases, and mechanisms for biomass (sugar cane residue) pyrolysis // *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. № 22. P. 13495.
9. *Song F., Li T., Wu F., Leung K.M.Y., Hur J., Zhou L., Bai Y., Zhao X., He W., Ruan M.* Temperature-dependent molecular evolution of biochar-derived dissolved black carbon and its interaction mechanism with polyvinyl chloride microplastics // *Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 57. № 18. P. 7285.
10. *Luo H., Cheng Q., Fan Q., He D., Wang X., Sun J., Li J., Pan X.* FT-IR and synchronous fluorescence two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the binding properties of mercury onto humic acids as influenced by pH modification and sulfide addition // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 819. Article 152047.
11. *Buchet R., Wu Y., Lachenal G., Raimbault C., Ozaki Y.* Selecting two-dimensional cross-correlation functions to enhance interpretation of near-infrared spectra of proteins // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55. № 2. P. 155.
12. *Noda I.* Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy of synthetic and biopolymers Authors // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1986. V. 31. P. 520.
13. *Noda I.* Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2016. V. 47. № 9. P. 1329.
14. *Park Y., Jin S., Noda I., Jung Y.M.* Continuing progress in the field of two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS), part I. Yesterday and today // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2022. V. 281. Article 121573.
15. *Müller M., Buchet R., Fringeli U.P.* 2D-FTIR ATR spectroscopy of thermo-induced periodic secondary structural changes of poly-(l)-lysine: A cross-correlation analysis of phase-resolved temperature modulation spectra // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 25. P. 10810.
16. *Noda I., Liu Y., Ozaki Y.* Two-dimensional correlation spectroscopy study of temperature-dependent spectral variations of n-methylacetamide in the pure liquid state. 2. Two-dimensional Raman and infrared-Raman heterospectral analysis // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 21. P. 8674.
17. *Shin H.S., Jung Y.M., Lee J., Chang T., Ozaki Y., Kim S.B.* Structural comparison of Langmuir–Blodgett and spin-coated films of poly(tert-butyl methacrylate) by external reflection FTIR spectroscopy and two-dimensional correlation analysis // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 14. P. 5523.
18. *Zhang J., Tsuji H., Noda I., Ozaki Y.* Weak intermolecular interactions during the melt crystallization of poly(l-lactide) investigated by two-dimensional infrared correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 31. P. 11514.
19. *Yang I.-S., Jung Y.M., Kim S.B., Klein M.V.* Two-dimensional correlation analysis of superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Raman spectra // *Int. J. Modern Phys. B.* 2012. V. 19. № 01n03. P. 281.
20. *Kim H.J., Kim S.B., Kim J.K., Jung Y.M., Ryu D.Y., Lavery K.A., Russell T.P.* Phase behavior of a weakly interacting block copolymer by temperature-dependent FTIR spectroscopy // *Macromolecules.* 2005. V. 39. № 1. P. 408.
21. *Smeller L., Heremans K.* 2D FT-IR spectroscopy analysis of the pressure-induced changes in proteins // *Vib. Spectrosc.* 1999. V. 19. № 2. P. 375.
22. *Noda I., Story G., Marcott C.* Pressure-induced transitions of polyethylene studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 1999. V. 19. № 2. P. 461.
23. *Dzwolak W., Kato M., Shimizu A., Taniguchi Y.* Comparative two-dimensional Fourier transform infrared correlation spectroscopic study on the spontaneous, pressure-, and temperature-enhanced H/D exchange in β -lactalbumin // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. № 7. P. 963.
24. *Liu Y., Chen Y.-R., Ozaki Y.* Two-dimensional visible/near-infrared correlation spectroscopy study of thermal treatment of chicken meats // *J. Agric. Food Chem.* 2000. V. 48. № 3. P. 901.
25. *Wu Y., Czarnik-Matusewicz B., Murayama K., Ozaki Y.* Two-dimensional near-infrared spectroscopy study of human serum albumin in aqueous solutions: Using overtones and combination modes to monitor temperature-dependent changes in the secondary structure // *J. Phys. Chem. B* 2000. V. 104. № 24. P. 5840.
26. *Jung Y.M., Czarnik-Matusewicz B., Bin Kim S.* Characterization of concentration-dependent infrared spectral variations of urea aqueous solutions by principal component analysis and two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. B* V.108. № 34. P. 13008.
27. *Chae B., Jung Y.M., Wu X., Bin Kim S.* Characterization of a series of sodium molybdate structures by two-dimensional raman correlation analysis // *J. Raman Spectrosc.* 2003 V. 34. P. 451.
28. *Abderrazak H., Dachraoui M., Cañada M., Lendl B.* Quantitative phosphate analysis in industrial raw phosphoric acid based on evaluation of bandshifts in

- FT-Raman spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. № 11. P. 1610.
29. Wang Y., Murayama K., Myojo Y., Tsenkova R., Hayashi N., Ozaki Y. Two-dimensional Fourier transform near-infrared spectroscopy study of heat denaturation of ovalbumin in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. B* 1998 V. 102. № 34. P. 6655.
30. Richardson H.H., Sefara N.L., Magtoto N.P., Caldwell M.L. Dynamic filtering of 2D-IR correlation spectroscopy to determine thermal transitions in β -lactoglobulin // *AIP Conf. Proc.* 2000 V. 503. № 1. P. 173.
31. Marcott C., Dowrey A.E., Noda I. Dynamic two-dimensional IR spectroscopy // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. № 21. P. 1065A.
32. Noda I., Dowrey A.E., Marcott C. Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy / *Modern Polymer Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. p. 1
33. Ataka K.-I., Osawa M. In situ infrared study of water-sulfate coadsorption on gold(111) in sulfuric acid solutions // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 4. P. 951.
34. Gregoriou V.G., Chao J.L., Toriumi H., Palmer R.A. Time-resolved vibrational spectroscopy of an electric field-induced transition in a nematic liquid crystal by use of step-scan 2D FT-IR // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 179. № 5. P. 491.
35. Nakano T., Shimada S., Saitoh R., Noda I. Transient 2D IR correlation spectroscopy of the photopolymerization of acrylic and epoxy monomers // *Appl. Spectrosc.* 1993. V. 47. № 9. P. 1337.
36. Wang Y., Murayama K., Myojo Y., Tsenkova R., Hayashi N., Ozaki Y. Two-dimensional Fourier transform near-infrared spectroscopy study of heat denaturation of ovalbumin in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. № 34. P. 6655.
37. Noda I. Recent advancement in the field of two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2008. V. 883. Supplement C. P. 2.
38. Noda I. Two-dimensional correlation spectroscopy — Biannual survey 2007–2009 // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 974. № 1. P. 3.
39. Young M. J., Hyeon S. S., Seung B. K., Noda I. Two-dimensional gradient mapping technique useful for detailed spectral analysis of polymer transition temperatures // *J. Phys. Chem. B*. 2008 V. 112. № 12. P. 3611.
40. Unger M., Morita S., Sato H., Ozaki Y., Siesler H.W. Variable-temperature Fourier transform infrared spectroscopic investigations of poly(3-hydroxyalkanoates) and perturbation-correlation moving-window two-dimensional correlation analysis. Part I: Study of non-annealed and annealed poly(3-hydroxybutyrate) homopolymer // *Appl. Spectrosc.* 2009. V. 63. № 9. P. 1027.
41. Hoshina H., Ishii S., Otani C. Separation of overlapping vibrational peaks in terahertz spectra using two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2014. V. 1069. Supplement C. P. 152.
42. Park Y., Jin S., Noda I., Jung Y.M. Continuing progress in the field of two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS): Part III. Versatile applications // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 284. Article 121636.
43. Noda I. General theory of two-dimensional (2D) analysis / *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd., 2001. P. 4595.
44. Jung Y.M., Noda I., Two-dimensional correlation spectroscopy: New developments and applications / *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2022
45. Morita S.-i., Miura Y.F., Sugi M., Ozaki Y. Global phase angle mapping method in the generalized two-dimensional correlation infrared spectroscopy for the band shifting and broadening phenomena // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 271.
46. Paladini G., Caridi F., Crupi V., De Gaetano F., Majolino D., Tommasini S., Ventura C.A., Venuti V., Stancaneli R. Temperature-dependent dynamical evolution in coum/SBE- β -CD inclusion complexes revealed by two-dimensional FTIR correlation spectroscopy (2D-COS) // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 3749.
47. Pazderka T., Kopecký V., 2D Correlation Spectroscopy and Its Application in Vibrational Spectroscopy Using Matlab. http://dsp.vscht.cz/konference_matlab/MATLAB08/prispevky/081_pazderka.pdf. 2008.
48. Geitner R., Fritzsche R., Popp J., Bocklitz T.W. corr2D: Implementation of two-dimensional correlation analysis in R // *J. Stat. Softw.* 2019. V. 90. № 3. P. 1
49. Lasch P., Noda I. Two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) for analysis of spatially resolved vibrational spectra // *Appl. Spectrosc.* 2019. V. 73. № 4. P. 359.
50. Park Y., Jin S., Noda I., Jung Y.M. Emerging developments in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1217. Article 128405.
51. Park Y., Jin S., Noda I., Jung Y.M. Continuing progress in the field of two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS), part II. Recent noteworthy developments // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 284. Article 121750.
52. Birczyńska-Zych M., Czepiel J., Łabanowska M., Kucharska M., Kurdziel M., Biesiada G., Garlicki A., Wesełucha-Birczyńska A. Course of plasmodium infection studied using 2D-COS on human erythrocytes // *Malar. J.* 2023. V. 22. № 1. P. 188.
53. Yan C., Luo S., Cao L., Cheng Z., Zhang H. Tensor product based 2-D correlation data preprocessing methods for Raman spectroscopy of Chinese handmade paper // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 302. Article 123033.
54. Noda I. Practical computation of two-dimensional correlation spectra / *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy — Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Ch. 3. 39 p.

55. Noda I. Progress in two-dimensional (2D) correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 799. P. 2.
56. Kim H.J., Kim S.B., Kim J.K., Jung Y.M. Two-dimensional heterospectral correlation analysis of wide-angle X-ray scattering and infrared spectroscopy for specific chemical interactions in weakly interacting block copolymers // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 46. P. 23123.
57. Choi H.C., Ryu S.R., Ji H., Kim S.B., Noda I., Jung Y.M. Two-dimensional heterospectral correlation analysis of X-ray photoelectron spectra and infrared spectra for spin-coated films of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) copolymers // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 34. P. 10979.
58. Lei T., Zhang H., Yang R., Dong G., Liu H., Wu N. Separation of the overlapped humic acid and BGP characteristic peaks using two-dimensional correlation fluorescence-UV-Vis spectroscopy // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 286. Article 121999.
59. Wu Y., Jiang J.-H., Ozaki Y. A New possibility of generalized two-dimensional correlation spectroscopy: Hybrid two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. № 11. P. 2422.
60. Wu Y., Meersman F., Ozaki Y. A novel application of hybrid two-dimensional correlation infrared spectroscopy: Exploration of the reversibility of the pressure- and temperature-induced phase separation of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide) in aqueous solution // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 3. P. 1182.
61. Czarnik-Matusewicz B., Kim S.B., Jung Y.M. A study of urea-dependent denaturation of β -lactoglobulin by principal component analysis and two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 2. P. 559.
62. Pi F., Shinzawa H., Czarniecki M.A., Iwahashi M., Suzuki M., Ozaki Y. Self-assembling of oleic acid (cis-9-octadecenoic acid) and linoleic acid (cis-9, cis-12-octadecadienoic acid) in ethanol studied by time-dependent attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) and two-dimensional (2D) correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 974. № 1. P. 40.
63. Guo R., Zhang X., He A.-Q., Yu Z.-Q., Ling X.-F., Xu Y.-Z., Noda I., Ozaki Y., Wu J.-G. Sample-sample correlation asynchronous spectroscopic method coupled with multivariate curve resolution-alternating least squares to analyze challenging bilinear data // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. № 1. P. 1477.
64. Šašić S., Ozaki Y. Wavelength-wavelength and sample-sample two-dimensional correlation analyses of short-wave near-infrared spectra of raw milk // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55. P. 163.
65. Šašić S., Andrzej Muszynski A., Ozaki Y. A new possibility of the generalized two-dimensional correlation spectroscopy. 1. Sample-sample correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. № 27. P. 6380.
66. Šašić S., Andrzej Muszynski A., Ozaki Y. A new possibility of the generalized two-dimensional correlation spectroscopy. 2. Sample-sample and wavenumber-wavenumber correlations of temperature-dependent near-infrared spectra of oleic acid in the pure liquid state // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. № 27. P. 6388.
67. Jung Y.M., Czarnik-Matusewicz B., Ozaki Y. An IR vs. Raman 2D heterospectral correlation study of the secondary structure of β -lactoglobulin in aqueous solutions // *AIP Conf. Proc.* 2000. V. 503. № 1. P. 275.
68. Hu B.-W., Zhou P., Noda I., Ruan Q.-X. Generalized two-dimensional correlation analysis of NMR and Raman spectra for structural evolution characterizations of silk fibroin // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 36. P. 18046.
69. Paladini G., Venuti V., Crupi V., Majolino D., Fiorati A., Punta C. 2D correlation spectroscopy (2D CoS) analysis of temperature-dependent FTIR-ATR spectra in branched polyethyleneimine / TEMPO-oxidized cellulose nano-fiber xerogels // *Polymers.* 2021. V. 13. p. 528.
70. Arrondo J.L.R., Iloro I., Aguirre J., Goñi F.M. A two-dimensional IR spectroscopic (2D-IR) simulation of protein conformational changes // *Spectroscopy.* 2004. V. 18. № 1.
71. Ashton L., Hobro A., Conn G., Rouhi M., Blanch E. Investigations of conformational transitions in proteins and RNA using 2DCOS Raman and 2DCOS Raman optical activity spectroscopies // *J. Mol. Struct.* 2008. V. 883-884. P. 187.
72. Izawa K., Ogasawara T., Masuda H., Okabayashi H., O'Connor C.J., Noda I. Two-dimensional correlation gel permeation chromatography (2D GPC) study of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane sol-gel polymerization process // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 11. P. 2867.
73. Izawa K., Ogasawara T., Masuda H., Okabayashi H., Noda I. Two-dimensional correlation gel permeation chromatography study of octyltriethoxysilane sol-gel polymerization process // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 1. P. 92.
74. Izawa K., Ogasawara T., Masuda H., Okabayashi H., O'Connor C.J., Noda I. 2D gel permeation chromatography (2D GPC) correlation studies of the growth process for perfluoro-octyltriethoxysilane polymer aggregates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. № 6. P. 1053.
75. Yan Y.-B., Wang Q., He H.-W., Zhou H.-M. Protein thermal aggregation involves distinct regions: sequential events in the heat-induced unfolding and aggregation of hemoglobin // *Biophys. J.* 2004. V. 86. № 3. P. 1682.
76. Schultz C.P., Bârzu O., Mantsch H.H. Two-dimensional infrared correlation analysis of protein unfolding: Use of spectral simulations to validate structural changes during thermal denaturation of bacterial CMP kinases // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. № 7. P. 931.
77. Wu Y., Murayama K., Ozaki Y. Two-dimensional infrared spectroscopy and principle component analysis

- studies of the secondary structure and kinetics of hydrogen–deuterium exchange of human serum albumin // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 26. P. 6251.
78. *Murayama K., Wu Y., Czarnik-Matusewicz B., Ozaki Y.* Two-dimensional/attenuated total reflection infrared correlation spectroscopy studies on secondary structural changes in human serum albumin in aqueous solutions: pH-dependent structural changes in the secondary structures and in the hydrogen bondings of side chains // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 20. P. 4763.
 79. *Czarnik-Matusewicz B., Murayama K., Wu Y., Ozaki Y.* Two-dimensional attenuated total reflection/infrared correlation spectroscopy of adsorption-induced and concentration-dependent spectral variations of β -lactoglobulin in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 32. P. 7803.
 80. *Jung Y.M., Czarnik-Matusewicz B., Ozaki Y.* Two-dimensional infrared, two-dimensional Raman, and two-dimensional infrared and Raman heterospectral correlation studies of secondary structure of β -lactoglobulin in buffer solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 32. P. 7812.
 81. *Yan Y.-B., Wang Q., He H.-W., Hu X.-Y., Zhang R.-Q., Zhou H.-M.* Two-dimensional infrared correlation spectroscopy study of sequential events in the heat-induced unfolding and aggregation process of myoglobin // *Biophys. J*. 2003. V. 85. № 3. P. 1959.
 82. *Nakashima K., Yuda K., Ozaki Y., Noda I.* Two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy: Resolution of fluorescence of tryptophan residues in horse heart myoglobin // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. № 11. P. 1381.
 83. *Xue M.-Y., Yang A.-P., Ma M.-H., Li X.-H.* The application of two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy on the interaction between bovine serum albumin and prulifloxacin // *J. Spectrosc.* 2009. V. 23. № 5-6. P. 257.
 84. *López-Díez E.C., Winder C.L., Ashton L., Currie F., Goodacre R.* Monitoring the mode of action of antibiotics using Raman spectroscopy: Investigating subinhibitory effects of amikacin on *Pseudomonas aeruginosa* // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 9. P. 2901.
 85. *Melin A.-M., Perromat A., Lorin C., Délérís G.* Sensitivity of *Deinococcus radiodurans* to chemical aggression: Investigation by one- and two-dimensional infrared spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 1. P. 15.
 86. *Hur J., Lee B.-M.* Characterization of binding site heterogeneity for copper within dissolved organic matter fractions using two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy // *Chemosphere*. 2011. V. 83. № 11. P. 1603.
 87. *Yu H., Song Y., Pan H., Peng J., Gao H., Liu R.* Synchronous fluorescence spectroscopy combined with two-dimensional correlation and principle component analysis to characterize dissolved organic matter in an urban river // *Environ. Monit. Assess.* 2016. V. 188. № 10. P. 579.
 88. *Torrecillas A., Corbalán-García S., Gómez-Fernández J.C.* Structural study of the C2 domains of the classical PKC isoenzymes using infrared spectroscopy and two-dimensional infrared correlation spectroscopy // *Biochemistry*. 2003. V. 42. № 40. P. 11669.
 89. *Lefevre T., Arseneault K., Pézolet M.* Study of protein aggregation using two-dimensional correlation infrared spectroscopy and spectral simulations // *Biopolymers*. 2004. V. 73. № 6. P. 705.
 90. *Meersman F., Heremans K.* Temperature-induced dissociation of protein aggregates: Accessing the denatured state // *Biochemistry*. 2003. V. 42. № 48. P. 14234.
 91. *Chen J.-B., Zhou Q., Sun S.-Q.* Adulteration screening of botanical materials by a sensitive and model-free approach using infrared spectroscopic imaging and two-dimensional correlation infrared spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1124. Supplement C. P. 262.
 92. *Qu L., Chen J.-b., Zhang G.-J., Sun S.-q., Zheng J.* Chemical profiling and adulteration screening of *Aquilaria Lignum Resinatum* by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and two-dimensional correlation infrared (2D-IR) spectroscopy // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. V. 174. Supplement C. P. 177.
 93. *Qu L., Chen J.-B., Zhou Q., Zhang G.-J., Sun S.-Q., Guo Y.-Z.* Identification of authentic and adulterated *Aquilaria Lignum Resinatum* by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and two-dimensional correlation analysis // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1124. Supplement C. P. 216.
 94. *Yan R., Chen J.-B., Sun S.-Q., Guo B.-L.* Rapid identification of *Lonicerae japonicae* Flos and *Lonicerae* Flos by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and two-dimensional correlation analysis // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1124. Supplement C. P. 110.
 95. *Liu D., Li Y.-G., Xu H., Sun S.-Q., Wang Z.-T.* Differentiation of the root of Cultivated Ginseng, Mountain Cultivated Ginseng and Mountain Wild Ginseng using FT-IR and two-dimensional correlation IR spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2008. V. 883. Supplement C. P. 228.
 96. *Shinzawa H., Noda I.* Two-dimensional infrared (2D IR) correlation spectroscopy study of self-assembly of oleic acid (OA) in conjunction with partial attenuation of dominant factor by eigenvalue manipulating transformation (EMT) // *Vib. Spectrosc.* 2012. V. 60. Supplement C. P. 180.
 97. *Liu J., Feng Y., Chen L., Wu G.-S., Yu Z.-W.* Selective molecular interactions between dimethyl sulfoxide and paraldehyde studied by two-dimensional correlation FT-IR spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 203.
 98. *Kim Y.-O., Jung Y.M., Kim S.B., Park S.-M.* Two-dimensional correlation analysis of

- spectroelectrochemical data for p-benzoquinone reduction in acetonitrile // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. № 17. P. 5236.
99. *Hong S.-Y., Jung Y.M., Kim S.B., Park S.-M.* Electrochemistry of conductive polymers. 34. Two-dimensional correlation analysis of real-time spectroelectrochemical data for aniline polymerization // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 9. P. 3844.
100. *Wang G., Geng L.* Statistical and generalized two-dimensional correlation spectroscopy of multiple ionization states. Fluorescence of neurotransmitter serotonin // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 1. P. 20.
101. *Wesełucha-Birczyńska A.* Aggregation phenomena of cinchonine in aqueous solutions observed and analysed by 2D FT-Raman spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 35. № 1. P. 189.
102. *Nakashima K., Yashuda S., Ozaki Y., Noda I.* Two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy. I. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in cyclohexane solutions // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. № 40. P. 9113.
103. *Baranska M., Wesełucha-Birczyńska A., Chruszcz-Lipska K., Proniewicz L.M.* FT-Raman study of (hydroxypyridin-3-yl-methyl)phosphonic acid with varying pH: 2D correlation method // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 35. № 1. P. 233.
104. *Genkawa T., Watari M., Nishii T., Suzuki M., Ozaki Y.* Two-dimensional heterospectral correlation analysis of water and liquid oleic acid using an online near-infrared/mid-infrared dual-region spectrometer // *Appl. Spectrosc.* 2013. V. 67. № 7. P. 724.
105. *Fukuma H., Nakashima K., Ozaki Y., Noda I.* Two-dimensional fluorescence correlation spectroscopy IV: Resolution of fluorescence of tryptophan residues in alcohol dehydrogenase and lysozyme // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2006. V. 65. № 3. P. 517.
106. *Czarnecki M.A.* Study on self-association of octanols by two-dimensional FT-NIR correlation spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 237.
107. *Koepe B., Tolstoy P.M., Guo J., Nibbering E.T.J., Elsaesser T.* Two-dimensional UV-Vis/NMR correlation spectroscopy: A heterospectral signal assignment of hydrogen-bonded complexes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. № 9. P. 1106.
108. *Czarnecki M.A., Wojtków D.* Two-dimensional FT-NIR correlation study of hydrogen bonding in the butan-1-ol / water system // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. № 13. P. 2411.
109. *Kim Y.-O., Jung Y.M., Kim S.B., Hong B.H., Kim K.S., Park S.-M.* Mechanistic study on electrochemical reduction of calix[4]quinone in acetonitrile containing water // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 15. P. 4927.
110. *Žagar E., Grdadolnik J.* An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 658. № 3. P. 143.
111. *Wang L.-P., Shen Q.-R., Yu G.-H., Ran W., Xu Y.-C.* Fate of biopolymers during rapeseed meal and wheat bran composting as studied by two-dimensional correlation spectroscopy in combination with multiple fluorescence labeling techniques // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 105. Supplement C. P. 88.
112. *Unger M., Siesler H.W.* In situ orientation studies of a poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ϵ -caprolactone) blend by rheo-optical Fourier transform infrared spectroscopy and two-dimensional correlation spectroscopic analysis // *Appl. Spectrosc.* 2009. V. 63. № 12. P. 1351.
113. *Shen Y., Chen F.E., Wu P., Shi G.* A two-dimensional Raman spectroscopic study on the structural changes of a polythiophene film during the cooling process // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 21. P. 11415.
114. *Shen Y., Chen E., Ye C., Zhang H., Wu P., Noda I., Zhou Q.* Liquid-crystalline phase development of a mesogen-jacketed polymer application of two-dimensional infrared correlation analysis // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 13. P. 6089.
115. *Geitner R., Kotteritzsch J., Siegmann M., Fritzsche R., Bocklitz T.W., Hager M.D., Schubert U.S., Grafe S., Dietzek B., Schmitt M., Popp J.* Molecular self-healing mechanisms between C60-fullerene and anthracene unveiled by Raman and two-dimensional correlation spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 27. P. 17973.
116. *Zhang J., Duan Y., Sato H., Shen D., Yan S., Noda I., Ozaki Y.* Initial crystallization mechanism of isotactic polystyrene from different states // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 12. P. 5586.
117. *Zhang J., Duan Y., Shen D., Yan S., Noda I., Ozaki Y.* Structure changes during the induction period of cold crystallization of isotactic polystyrene investigated by infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 9. P. 3292.
118. *Peng Y., Sun B., Wu P.* Two-dimensional correlation infrared spectroscopic study on the crystallization and gelation of poly(vinylidene fluoride) in cyclohexanone // *Appl. Spectrosc.* 2008. V. 62. № 3. P. 295.
119. *Shinzawa H., Mizukado J.* Near-infrared (NIR) monitoring of Nylon-6 during quenching studied by projection two-dimensional (2D) correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1124. Supplement C. P. 188.
120. *Suzuki K., Oku J.-I., Izawa K., Okabayashi H.-F., Noda I., O'Connor C.J.* Two-dimensional correlation gel permeation chromatography (2D GPC) study of the CH₃SO₃H-catalyzed polymerization of triethoxysilyl-terminated polystyrene. Molecular weight effect on the aggregate–aggregate interactions // *Colloid Polym. Sci.* 2004. V. 283. № 3. P. 306.
121. *Suzuki K., Oku J.-I., Izawa K., Okabayashi H.-F., Noda I., O'Connor C.J.* Two-dimensional gel permeation chromatography (2D GPC) correlation studies of the aggregate–aggregate interactions in acid-catalyzed triethoxysilyl-terminated polystyrene systems. The

- effect of specific catalysts on growth process // *Colloid Polym. Sci.* 2005. V. 283. № 5. P. 551.
122. *Sasic S., Sato H., Shimoyama M., Ozaki Y.* Two-dimensional (2D) correlation coefficient analyses of heavily overlapped near-infrared spectra // *Analyst.* 2005. V. 130. № 5. P. 652.
 123. *Cheng Y., Wang X., Cheng J., Sun L., Xu W., Zhao B.* Structure and phase transition in self-assembled films of an anti-ferroelectric liquid crystal studied by two-dimensional correlation FTIR spectroscopy // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2005. V. 61. № 5. P. 905.
 124. *Chlebda D.K., Jodłowski P.J., Jędrzejczyk R.J., Łojewska J.* 2D-COS of in situ μ -Raman and in situ IR spectra for structure evolution characterisation of NEP-deposited cobalt oxide catalyst during n-nonane combustion // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. V. 186. № Supplement C. P. 44.
 125. *Choi H.-C., Jung Y.-M., Kim S.-B.* Characterization of Raman spectra of size-selected TiO₂ nanoparticles by two-dimensional correlation spectroscopy // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004. V. 25. № 3. P. 426.
 126. *Gadaleta S.J., Gericke A., Boskey A.L., Mendelsohn R.* Two-dimensional infrared correlation spectroscopy of synthetic and biological apatites // *Biospectroscopy.* 1996. V. 2. № 6. P. 353.
 127. *Park H., Jung Y.M., You J.K., Hong W.H., Kim J.-N.* Analysis of the CO₂ and NH₃ reaction in an aqueous solution by 2D IR COS: Formation of bicarbonate and carbamate // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 29. P. 6558.
 128. *Hyde J.R., Bourne R.A., Noda I., Stephenson P., Poliakoff M.* 2DCOR-GC: An application of the generalized two-dimensional correlation analysis as a route to optimization of continuous flow supercritical fluid reactions // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. № 21. P. 6197.
 129. *Matranga C., Chen L., Smith M., Bittner E., Johnson J.K., Bockrath B.* Trapped CO₂ in carbon nanotube bundles // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 47. P. 12930.
 130. *Czarnik-Matusiewicz B., Pilorz S., Hawranek J.P.* Temperature-dependent water structural transitions examined by near-IR and mid-IR spectra analyzed by multivariate curve resolution and two-dimensional correlation spectroscopy // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 544. № 1. P. 15.
 131. *Zhang Y.-L., Chen J.-B., Lei Y., Zhou Q., Sun S.-q., Noda I.* Discrimination of different red wine by Fourier-transform infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 974. № 1. P. 144.
 132. *Maalouly J., Eveleigh L., Rutledge D.N., Ducauze C.J.* Application of 2D correlation spectroscopy and outer product analysis to infrared spectra of sugar beets // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 279.
 133. *Liu Y., Barton F.E., Lyon B.G., Chen Y.-R.* Variations of large spectral sets; Two-dimensional correlation analysis of loadings spectra of principal component analysis // *J. Near Infrared Spectrosc.* 2003. V. 11. № 6. P. 457.
 134. *Liu Y., Barton F.E., Lyon B.G., Windham W.R., Lyon C.E.* Two-dimensional correlation analysis of visible/near-infrared spectral intensity variations of chicken breasts with various chilled and frozen storages // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. № 3. P. 505.
 135. *Hu B.-W., Zhou P., Noda I., Zhao G.-Z.* An NMR approach applicable to biomolecular structure characterization // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 23. P. 7534.
 136. *Maudsley A.A., Ernst R.R.* Indirect detection of magnetic resonance by heteronuclear two-dimensional spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 50. № 3. P. 368.
 137. *Bodenhausen G., Freeman R.* Correlation of proton and carbon-13 nmr spectra by heteronuclear two-dimensional spectroscopy // *J. Magn. Reson.* 1977. V. 28. № 3. P. 471.
 138. *Jeener J., Meier B.H., Bachmann P., Ernst R.R.* Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. № 11. P. 4546.
 139. *Nagayama K., Kumar A., Wüthrich K., Ernst R.R.* Experimental techniques of two-dimensional correlated spectroscopy // *J. Magn. Reson.* 1980. V. 40. № 2. P. 321.
 140. *Noda I., Dowrey A.E., Marcott C.* Recent developments in two-dimensional infrared (2D IR) correlation spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1993. V. 47. № 9. P. 1317.
 141. *Noda I., Ozaki Y., Marcott M., Story C.M.* Generalized two-dimensional correlation spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. № 7. P. 236A.
 142. *Noda I., Ozaki Y.* Two-Dimensional Correlation Spectroscopy—Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2004. p. 312.
 143. *Noda I.* Advances in two-dimensional correlation spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 143.
 144. *Al-Lafi A.G., Al-Naser I.* Application of 2D-COS-FTIR spectroscopic analysis to milk powder adulteration: Detection of melamine // *J. Food Compos. Anal.* 2022. V. 113. Article 104720.
 145. *Schmidt M.P., Martínez C.E.* Kinetic and conformational insights of protein adsorption onto montmorillonite revealed using in situ ATR-FTIR/2D-COS // *Langmuir.* 2016. V. 32. № 31. P. 7719.
 146. *Guo X., Zhang M., Yang L., Wu Y., Peng Y., Dai L.* Influence of thermal air oxidation on the chemical composition and uranium binding property of intrinsic dissolved organic matter from biochar // *Chemosphere.* 2023. V. 317. Article 137896.
 147. *Yu H., Qu F., Zhang X., Shao S., Rong H., Liang H., Bai L., Ma J.* Development of correlation spectroscopy (COS) method for analyzing fluorescence excitation emission matrix (EEM): A case study of effluent

- organic matter (EfOM) ozonation // *Chemosphere*. 2019. V. 228. P. 35.
148. Wang S., Cheng X., Zheng D., Song H., Han P., Yuen P. Prediction of the soil organic matter (SOM) content from moist soil using synchronous two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) analysis // *Sensors*. 2020. V. 20. P. 4822.
149. Proskurnin M.A., Volkov D.S., Rogova O.B. Two-dimensional correlation IR spectroscopy of humic substances of chernozem size fractions of different land use // *Agronomy*. 2023. V. 13. № 7. P. 1696.
150. Jia X.-Q., Li Y., Zhang L., Wu Y. Differentiation of ethanol–water clusters in Fenjiu by two-dimensional correlation fluorescence and Raman spectra // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2022. V. 271. Article 120856.
151. Jirasek A., Schulze G., Blades M.W., Turner R.F.B. Revealing system dynamics through decomposition of the perturbation domain in two-dimensional correlation spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. № 12. P. 1551.
152. Schulze G., Jirasek A., Blades M.W., Turner R.F.B. Identification and interpretation of generalized two-dimensional correlation spectroscopy features through decomposition of the perturbation domain // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. № 12. P. 1561.
153. Ohno K.-i., Suzuki S., Fukushima T., Maeda M., Santa T., Imai K. Study on interactions of endocrine disruptors with estrogen receptor using fluorescence polarization // *Analyst*. 2003. V. 128. № 8. P. 1091.
154. Šašić S., Clark D.A., Mitchell J.C., Snowden M.J. Analyzing Raman maps of pharmaceutical products by sample–sample two-dimensional correlation // *Appl. Spectrosc.* 2005. V. 59. № 5. P. 630.
155. Yang I.-S., Jung Y.M., Kim S.B., Klein M.V. Two-dimensional correlation analysis of superconducting YNi₂B₂C Raman spectra // *Int. J. Modern Phys. B*. 2005. V. 19. № 01n03. P. 281.
156. Liu Y., Himmelsbach D.S., Barton F.E. Two-dimensional fourier transform Raman correlation spectroscopy determination of the glycosidic linkages in amylose and amylopectin // *Appl. Spectrosc.* 2004. V. 58. № 6. P. 745.
157. Zhou P., Xie X., Knight D.P., Zong X.-H., Deng F., Yao W.-H. Effects of pH and calcium ions on the conformational transitions in silk fibroin using 2D Raman correlation spectroscopy and ¹³C solid-state NMR // *Biochemistry*. 2004. V. 43. № 35. P. 11302.
158. Chen W., Qian C., Liu X.-Y., Yu H.-Q. Two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the interaction between humic acids and TiO₂ nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. № 19. P. 11119.
159. Yang B., Ren P., Xing L., Sun C., Men Z. Hydrogen-bond dynamics and water structure in aqueous ethylene glycol solution via two-dimensional raman correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. Lett.* 2023. V. 14. № 6. P. 1641.
160. Ghosh A., Enderlein J. Advanced fluorescence correlation spectroscopy for studying biomolecular conformation // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2021. V. 70. №. P. 123.
161. Izawa K., Ogasawara T., Masuda H., Okabayashi H., Noda I. Application of generalized two-dimensional correlation theory to gel permeation chromatographic analysis // *PhysChemComm*. 2001. V. 4. № 12. P. 57.
162. Pin J.-M., Anstey A., Park C.B., Lee P.C. Exploration of polymer calorimetric glass transition phenomenology by two-dimensional correlation analysis // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 1. P. 473.
163. Suzuki K., Oku J.-I., Izawa K.-I., Okabayashi H.-F., Noda I., O'Connor C.J. Concentration-resolved 2D correlation gel permeation chromatography study of aggregate–aggregate interactions in the polymerization products of triethoxysilyl-terminated polystyrene silane-coupling agent // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 327. № 1. P. 21.
164. Simon J., Rédei C., Felinger A. The use of alteration analysis in supercritical fluid chromatography to monitor changes in a series of chromatograms // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1596. P. 217.
165. Ozaki Y., Ojima S., Noda I. 2DCOS-II // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 141.
166. Arrondo J.L.R., Iloro I., Aguirre J., Goñi F.M. A two-dimensional IR spectroscopic (2D-IR) simulation of protein conformational changes // *J. Spectrosc.* 2004. V. 18. № 1. P. 49.
167. Hou L., Wu P. Exploring the hydrogen-bond structures in sodium alginate through two-dimensional correlation infrared spectroscopy // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 205. P. 420.
168. Zhao J., Tatani K., Ozaki Y. Mechanism of thermal phase transition of a ferroelectric liquid crystal with monotropic transition temperature studied by infrared spectroscopy combined with principal component analysis and sample–sample two-dimensional correlation spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2005. V. 59. № 5. P. 620.
169. Zhao J., Jiang J., Yoshihara T., Siesler H.W., Ozaki Y. Dynamics of a ferroelectric liquid crystal with a naphthalene ring during electric-field-induced switching studied by time-resolved infrared spectroscopy combined with two-dimensional correlation spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. № 9. P. 1063.
170. Cheng Y., Xu W., Wang X., Sun L., Zhao B. Study on the molecular orientation of an anti-ferroelectric liquid crystal by two-dimensional correlation polarized infrared spectroscopy // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. № 10. P. 1407.
171. Wu Y., Jiang S., Ozaki Y. Two-dimensional infrared spectroscopy study on phase transition and structural variations of a hydrogen-bonded liquid crystal // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2004. V. 60. № 8. P. 1931.

172. *Chae B., Lee S.W., Lee B., Choi W., Kim S.B., Jung Y.M., Jung J.C., Lee K.H., Ree M.* Sequence of rubbing-induced molecular segmental reorientations in the nanoscale film surface of a brush polymer rod // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 43. P. 11911.
173. *Shanmukh S., Dluhy R.A.* 2D IR analyses of rate processes in lipid-antibiotic monomolecular films // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 167.
174. *Yang S., Yang Y., Long X., Li H., Zhang F., Wang Z.* Integrated analysis of the effects of cecal microbiota and serum metabolome on market weights of chinese native chickens // *Animals*. 2023. V. 13. № 19. P. 3034.
175. *Lafrance D., Lands L.C., Burns D.H.* In vivo lactate measurement in human tissue by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 36. № 2. P. 195.
176. *Petibois C., Desbat B., Délérès G.* Determination of stress-induced changes in plasma molecular species by two-dimensional correlation Fourier transform infrared spectrometry // *Biopolymers*. 2004. V. 73. № 6. P. 696.
177. *Clark N.A., Lagerwall S.T.* Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 36. № 11. P. 899.
178. *Mecozzi M., Pietroletti M., Di Mento R.* Application of FTIR spectroscopy in ecotoxicological studies supported by multivariate analysis and 2D correlation spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2007. V. 44. № 2. P. 228.
179. *McNavage W., Dailey W., Dai H.-L.* The ν_1 and ν_2 vibrational bands of the OCCN radical detected through time-resolved Fourier transform IR emission spectroscopy // *Can. J. Chem.* 2004. V. 82. № 6. P. 925.
180. *Cao J., Yang H.* A dynamic normalized difference index for estimating soil organic matter concentration using visible and near-infrared spectroscopy // *Ecol. Indic.* 2023. V. 147. Article 110037.
181. *Sadegaski L.R., Morgan K.* Applying Two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis to understand how temperature affects the neptunium(V) absorption spectrum // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 11. P. 475.
182. *Cheng J., Sun J., Yao K., Dai C.* Generalized and hetero two-dimensional correlation analysis of hyperspectral imaging combined with three-dimensional convolutional neural network for evaluating lipid oxidation in pork // *Food Control*. 2023. V. 153. Article 109940.
183. *Wang J., Liu D., Yu H., Song Y.* Insight into suppression of dibutyl phthalate on DOM removal during municipal sewage treatment using fluorescence spectroscopy with PARAFAC and moving-window 2D-COS // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 878. Article 163210.
184. *Wu X., Xu B., Luo H., Ma R., Du Z., Zhang X., Liu H., Zhang Y.* Adulteration quantification of cheap honey in high-quality Manuka honey by two-dimensional correlation spectroscopy combined with deep learning // *Food Control*. 2023. V. 154. Article 110010.

REVIEWS

USE OF TWO-DIMENSIONAL CORRELATION SPECTROSCOPY IN CHEMICAL ANALYSIS

M. E. Muratova, I. V. Mikheev, D. S. Volkov, M. A. Proskurnin*

M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119234 Moscow, Russia

**e-mail: proskurnin@gmail.com*

Received 3 July, 2023. Revised 8 September, 2023. Accepted 12 September, 2023

Abstract. An overview of the main applications of generalized two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) in analytical chemistry is presented. 2D-COS is a method used to analyze datasets obtained from spectroscopic measurements. This approach is based on the use of two-dimensional correlation maps to identify and analyze correlations between different regions of the spectrum or data from two measurement methods. The purpose of using 2D-COS is to increase the amount of analytical information by revealing hidden data correlations. Analyzing such correlations for series of spectral data obtained for a certain range of analyte concentrations, pH, or component ratios of a mixture, as well as changes in temperature or other external factors, allows researchers to investigate and identify chemical processes and interactions that cannot be directly obtained from the spectra. Compared to one-dimensional spectra, 2D-COS offers significant analytical information for complex mixtures, particularly in identifying components and determining composition. Additionally, 2D-COS can be used to monitor changes in a sample over time, making it a valuable tool for studying dynamically changing systems. Overall, 2D-COS is a highly versatile approach that can be used in conjunction with a large number of methods for most analytical tasks and complex objects, including those without sample preparation. The review presents advancements in the application of 2D-COS as of early September 2023.

Keywords: two-dimensional correlation spectroscopy, IR spectroscopy, fluorimetry, biological objects, environmental objects.

УДК 543.4

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

ИНДЕКСЫ ЭКОЛОГИЧНОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

© 2024 г. А. Ю. Шишов^{a, *}, О. Б. Моходоева^b

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504, Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

*E-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 14.09.2023 г.

Развитие экологически безопасных методов аналитической химии является одним из доминирующих направлений научных исследований в последние десятилетия. Индексы экологичности стали ценным инструментом для оценки и количественного определения воздействия выполнения химического анализа на окружающую среду. В данной обзорной статье рассмотрены основные представленные в литературе индексы экологичности, включающие в себя такие аспекты, как безопасность используемых химических реактивов, производительность анализа, потребление энергии, образование отходов. Обзор отражает последние достижения в области “зеленых” индексов и их потенциальную роль в переходе к более экологичным и устойчивым аналитическим методам.

Ключевые слова: зеленая химия, химия устойчивого развития, белая химия, индексы экологичности.

DOI: 10.31857/S0044450224050021 EDN: utklbk

Зеленая аналитическая химия — это направление в аналитической химии, предусматривающее разработку и внедрение экологически безопасных методов, снижение воздействия аналитических процессов на окружающую среду и минимизацию образования отходов [1]. Оно включает в себя широкий спектр стратегий, в том числе использование более безопасных растворителей и энергоэффективных методов. Одним из важных аспектов зеленой аналитической химии является создание и практическое использование так называемых “индексов экологичности” (green chemistry metrics) — качественных и количественных показателей воздействия аналитических процессов на здоровье человека и окружающую среду [2, 3]. Данные индексы призваны обеспечить стандартизованную основу для оценки экологических характеристик аналитических методов как с целью их сравнения и выбора наиболее оптимальных при решении конкретных задач, так и для совершенствования разрабо-

танных подходов в интересах устойчивого развития.

В обзоре рассмотрены основные индексы экологичности в хронологическом порядке их появления. А именно:

- Метод скрининга для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду (Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies, **CHEMS-1**);
- Национальный индекс методов экологического мониторинга (National Environmental Methods Index, **NEMI**);
- Профиль экологической оценки (Green assessment profile);
- Объемная интенсивность аналитических методик (Analytical Method Volume Intensity, **AMVI**);
- Инструмент экологической оценки ВЭЖХ (**HPLC-EAT** Environmental Assessment Tool);

- Аналитическая эко-шкала (Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures);
- Индекс экологичности аналитических методик (Green Analytical Procedure Index, **GAPI**);
- Гексагон (**Hexagon**);
- Аддитивная цветовая модель (**RGB Additive Color Model**);
- Зеленый индекс аналитических методик и программное обеспечение (Analytical **GREENness Metric Approach and Software, AGREE**);
- Комплексный индекс экологичности аналитических методик (Complementary green analytical procedure index, **ComplexGAPI**);
- Концепция “белой” аналитической химии;
- Шкала оценки токсичности, ориентированной на хлороформ (**ChlorTox Scale**).

Метод скрининга для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду (Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies, CHEMS-1), 1997 г. Вероятно, как только химиками были получены первые данные о возможном негативном влиянии тех или иных веществ на здоровье человека или окружающую среду, были приняты попытки ранжирования уровня опасности данных соединений. В настоящее время активно используют такие понятия, как ЛД 50 (полулетальная доза, средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы), уровни токсичности (чрезвычайно токсичные — средняя летальная доза менее 15 мг/кг, высокотоксичные — средняя летальная доза 15–150 мг/кг, умеренно токсичные — средняя летальная доза 151–1500 мг/кг, малотоксичные — средняя летальная доза более 1500 мг/кг) [4]; классы опасности вредных веществ (1-й — вещества чрезвычайно опасные; 2-й — вещества высокоопасные; 3-й — вещества умеренно опасные; 4-й — вещества малоопасные) [5] и прочими шкалами. Однако одно и то же вещество может быть безопасно для человека, но представлять опасность для других живых существ, например, теобромин, который в высокой концентрации содержится в шоколаде и относительно безопасен для людей, но является токсичным для собак. В связи с этим использование одной шкалы не всегда достаточно для комплексного понимания истинной опасности вещества или процесса. С точки зрения охраны окружающей среды, необходимо учитывать не только единичное воздействие конкретного вещества, но и масштабировать и предсказывать последствия выбросов вредных веществ в окружающую среду и их накопление. Для решения подобной задачи в 1997 г.

предложен “Метод скрининга для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду” (CHEMS-1), основанный на использовании нескольких параметров опасности [6].

В данном подходе все вещества подразделяют на три группы по критериям воздействия. Первая группа отвечает за воздействие на людей, вторая группа — за воздействие на окружающую среду, третья группа относится к накоплению веществ в окружающей среде. Применяемые критерии метода и их расшифровка представлены в табл. 1.

Исследуемое вещество характеризуется по каждому из представленных критериев, в результате чего ему присваивается определенное количество баллов. В данном методе нет единой шкалы для всех критериев, в каждом случае используют индивидуальные формулы. Например, оценка канцерогенности основана на классификации Международного агентства по изучению рака (International Agency for Research on Cancer, IARC) и Агентства по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency, EPA), согласно которым вещества и физические факторы подразделяют на четыре группы: группа 1 — канцерогенные для человека; группа 2A — с высокой вероятностью канцерогенные для человека; группа 2B — с умеренной вероятностью канцерогенные для человека; группа 3 — не поддающиеся классификации по канцерогенности для человека в виду отсутствия данных; и группа 4 — вероятно, не канцерогенные для человека. При попадании в группу 1 веществу присваивается максимальное значение 5 баллов. Вещества групп 2A и 2B оценивают в 4 и 3.5 баллов соответственно, тогда как вещества групп 3 и 4 не оценивают (0 баллов).

Для фактора гидролиза вещества в водоеме максимальное (2.5 балла) и минимальное (1.0 балл) значение опасности присваивают веществам с временем полугидролиза 500 и 4 суток соответственно.

После выставления всех баллов для получения итоговой оценки баллы за воздействие на человека и воздействие на окружающую среду суммируются, и сумма умножается на баллы за накопление. Факторы выброса и накопления в окружающей среде учитывают не только опасность веществ для человека при одновременном контакте, например, в лаборатории, а комплексный вред как человеку, так и природе. Например, кадмий более опасен при одновременном контакте, а соединения хрома — при масштабном использовании с учетом большего выброса в окружающую среду.

В целом, несмотря на громоздкий математический аппарат, метод позволяет достаточно детально оценить опасность химических веществ

Таблица 1. Критерии опасности, используемые в методе CHEMS-1

Критерий	Тип воздействия	Комментарий
Воздействие на человека		
ЛД50	Острый	Средняя доза вещества, выраженная в единицах массы вещества на единицу массы, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы в течение 14 дней при пероральном введении в виде однократной дозы
LC50	Острый	Концентрация вещества в воздухе (газе или пыли), вызывающая гибель половины членов испытываемой группы при непрерывном вдыхании в течение 8 ч или менее
Канцерогенность	Хронический	Свойства веществ вызывать образование злокачественных опухолей по классификации Агентства по охране окружающей среды США (EPA) и Международного агентства по изучению рака (IARC).
Другие вредные воздействия	Хронический	Мутагенность, влияния на развитие, влияние на репродуктивную систему, нейротоксичность
Воздействие на окружающую среду		
ЛД50	Наземный, острый	Средняя доза вещества, выраженная в единицах массы вещества на единицу массы, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы в течение 14 дней при пероральном введении в виде однократной дозы
LC 50	Водный, острый	Концентрация химического вещества в воде, вызывающая гибель 50% рыб в течение 96 ч
LC 0	Водный, хронический	Наивысшая введенная доза, не вызывающая наблюдаемых токсических эффектов
Потенциал накопления		
Период полураспада биологического потребления кислорода (БПК)	Стойкость	Время, необходимое для биоразложения химического вещества, чтобы его БПК в воде уменьшилось наполовину
Период полураспада при гидролизе	Стойкость	Время, необходимое для уменьшения количества химического вещества наполовину в результате реакции гидролиза в воде при pH 7
Фактор водной биоаккумуляции	Биоаккумуляция	Отношение концентрации химического вещества в водном организме к его концентрации в окружающей водной среде в стационарном состоянии
Фактор выброса	Размер выброса	Коэффициент, используемый для определения опасности химической токсичности, определяемый объемом ежегодных выбросов

для здоровья человека и окружающей среды, однако не лишен недостатков. Как отмечают сами авторы, не для всех веществ удастся найти достоверные результаты по многим факторам и приходится использовать или данные для родственных соединений, или методы компьютерного моделирования. Также не учтены такие факторы, как разрушение озонового слоя, токсичность для птиц, фитотоксичность, воздействие микроорганизмов, водорослей и беспозвоночных, фотолиз или другие реакции разложения, распространение металлов в окружающей среде за счет кислотно-основных взаимодействий и комплексообразования. Данный метод рассматривается как скрининг для первичной классификации опасности веществ и не используется для оценки экологичности именно аналитических методик.

Национальный индекс методов экологического мониторинга (National Environmental Methods Index, NEMI), 2002 г. Попытки стандартизации аналитических методик предпринимались не только в отдельных публикациях, но и на законодательном уровне. Для этого в Институте зеленой химии Американского химического общества (The ACS Green Chemistry Institute) разработан Национальный индекс методов экологического мониторинга [7], представляющий собой доступную для поиска базу данных методик анализа объектов окружающей среды, включая аналитические характеристики, требования к оборудованию, протоколы анализа, статистические данные, относительную стоимость и т.д. База данных создана в качестве инструмента для исследователей и специалистов аналитических

лабораторий с целью поиска и сопоставления методик анализа и получаемых данных на всех этапах экологического мониторинга. Подавляющее большинство методик NEMI предназначены для анализа водных сред. Также включены методики, репрезентативные для таких сред, как воздух, ткани животных, почва/донные отложения.

Первоначально методики для составления данной базы были представлены Агентством по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency, EPA) и Геологической службой США (United States Geological Survey, USGS). В настоящее время разрешение на включение методики в данную базу может быть получено любыми научными организациями, а также государственными и частными компаниями. Плата за ввод методик не взимается, однако они должны быть оформлены в строго документированном формате и опубликованы (т.е. быть общедоступными). С помощью NEMI пользователь может получить доступ к кратким описаниям методик, а также к полнотекстовому содержанию. Текущие параметры поиска включают аналит (название или номер CAS), тип среды (вода, воздух, почва/осадок или ткань), используемый прибор и детектор (более 80 вариантов), подкатегорию метода (биохимический, органический, неорганический, микробиологический, физический или радиохимический) и др.

С точки зрения оценки экологичности в методе NEMI используется простая пиктограмма в виде круга, разделенного на четыре части (рис. 1). Первая четверть круга указывает, что при анализе не используются отравляющие, способные к биоаккумуляции, опасные реагенты и растворители в соответствии с Базой данных по выбросам токсичных веществ (Toxic Release Inventory, TRI) [8]. Вторая четверть подтверждает отсутствие используемых реактивов в списках опасных отходов согласно нормативам Закона о сохранении и восстановлении природных ресурсов (Resource Conservation and Recovery Act, RCRA) [9]. Третья четверть отвечает за отсутствие коррозионного воздействия, т.е. pH среды находится в диапазоне от 2 до 12. Четвертая часть свидетельствует о том, что суммарный объем получаемых на протяжении всего анализа отходов не превышает 50 г. Если данные критерии выполняются, то соответствующий сектор зеленый, если нет – белый. Это первая попытка получения визуальной оценки экологичности методики. Однако главный недостаток визуализации NEMI заключается в том, что результаты качественные, а источник неэкологичности в явном случае на пиктограмме не отображается [10].

Профиль экологической оценки (Green assessment profile), 2009 г. Следующий индекс экологичности предложен Дугласом Рейни и Джули Драйвер на 13-й ежегодной конференции “Зеле-

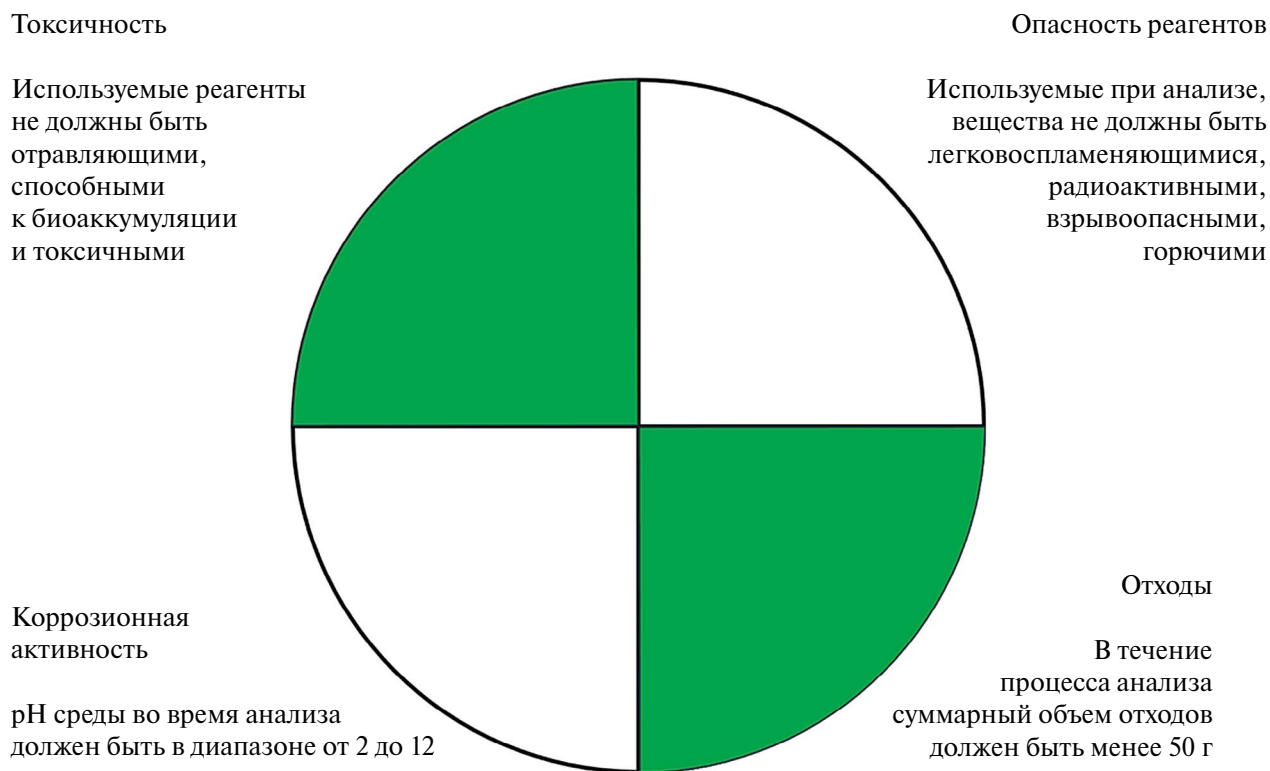


Рис. 1. Графическое представление Национального индекса методов экологического мониторинга.

ная химия и инженерия”, состоявшейся в 2009 г. [11]. Индекс представляет собой пиктограмму, содержащую уже пять сегментов и трехцветную дифференциацию. В табл. 2 и на рис. 2 приведены критерии для оценки, а также пример цветовой пиктограммы данного метода. Однако данный индекс, как и предложенный ранее, не позволяет в полной мере оценить, что именно является основным источником неэкологичности аналитической методики. Это связано, в том числе, и с тем, что достаточно сложно одновременно оценить все стадии химического анализа. Так, для более детальной оценки отдельных этапов реализации конкретных методик анализа предложен индекс “Объемной интенсивности аналитических методик”.

Объемная интенсивность аналитических методик (Analytical Method Volume Intensity, AMVI),

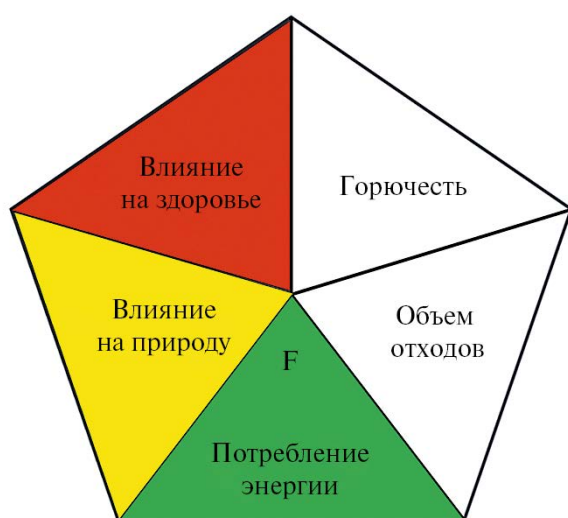


Рис. 2. Графическое представление Профиля экологической оценки.

2011 г. В 2011 г. предложен индекс Объемной интенсивности аналитических методик (Analytical Method Volume Intensity, AMVI), заключающийся в измерении общего объема потребляемого растворителя и полученных отходов в ходе реализации аналитической методики [12]. Хотя авторы говорят, что этот показатель можно применять к любой аналитической методике, в первой работе они сосредоточились на использовании AMVI для методик, использующих ВЭЖХ-анализ.

Суть метода заключается в суммировании всего растворителя, который применяется и на стадии ВЭЖХ-анализа, и на стадии пробоподготовки, и нормировки его на количество аналитов. В качестве примера приводится сравнение методик, когда на весь анализ уходит 100 мл растворителя и в качестве аналита используется только одно вещество, и когда общий объем растворителя составляет 200 мл, но определяется более 10 аналитов. Во втором случае методика оказывается более экологически целесообразной с точки зрения потребления растворителя. Авторы упоминают различные способы снижения расхода растворителей за счет уменьшения размеров хроматографической колонки, времени анализа и прочих подходов.

Несмотря на кажущуюся очевидность, данный метод акцентирует внимание на необходимости учета такого важного параметра, как расход реагентов и позволяет, в отличие от других индексов, сравнивать не общую экологичность, а отдельный параметр. Следует отметить, что данный метод можно применять, например, для оценки не только расхода растворителей, но и для оценки энергозатрат на получение аналитической информации. Например, расход электроэнергии на определение концентрации одного аналита (ААС-спектрометрия) или нескольких аналитов (РФА, ИСП).

Таблица 2. Критерии оценки экологичности согласно Профилю экологической оценки

Критерий	Зеленый	Желтый	Красный
Влияние на здоровье	Малотоксичен, легкий раздражитель	Умеренно токсичен. Может вызвать временную недееспособность	Серьезная опасность для здоровья за короткое время воздействия
Горючесть по шкале Национальной ассоциации противопожарной защиты	от 0 до 1	от 2 до 3	4
Влияние на природу	Применение менее 50 г опасных веществ	Применение от 50 до 250 г опасных веществ	Применение более 250 г опасных веществ
Потребляемая энергия	Низкое потребление (титрование)	Среднее потребление (ГХ, ВЭЖХ)	Высокое потребление (ГХ-МС)
Объем отходов	Менее 50 г	Менее 250 г	Более 250 г

Инструмент экологической оценки ВЭЖХ (HPLC-EAT Environmental Assessment Tool), 2011 г. Одновременно с методом AMVI опубликован еще один индекс экологичности хроматографических методик HPLC-EAT (Environmental Assessment Tool), также основанный на измерении расхода растворителей при выполнении хроматографического анализа [13]. Однако метод HPLC-EAT имеет немного более сложный математический аппарат, учитывающий и объем растворителей, и их токсичность. Для упрощения расчетов авторами разработано программное обеспечение HPLC-EAT, находящееся в открытом доступе и позволяющее получить числовое значение, характеризующее общую экологичность используемых растворителей для ВЭЖХ-анализа.

Аналитическая эко-шкала (Analytical Eco-Scale), 2012 г. Все представленные выше способы оценки экологичности или слишком обширны или, наоборот, слишком локальны. Первая комплексная процедура оценки экологичности аналитических методик предложена в 2012 г. и носит название “Аналитическая эко-шкала” [14]. Расчет оценки основан на вычитании штрафных баллов (penalty points) из оценки, равной 100, которой соответствует “идеальная” зеленая методика анализа. Штрафные баллы присваиваются методике в зависимости от природы и количества используемых растворителей и реагентов, потребляемой энергии, количества и трудоемкости стадий анализа, автоматизированности, объема образующихся отходов и способов их утилизации.

Согласно данной шкале, методика может считаться “идеальной” с точки зрения экологичности, если она удовлетворяет следующим условиям:

1. Растворители или реагенты не представляют никакой физической, экологической опасности или опасности для здоровья оператора.
2. Энергопотребление составляет менее 0.1 кВт·ч на образец.
3. Не происходит образование отходов.

В действительности только несколько методик, в которых проводятся прямые измерения и не требуется транспортировка, консервация, пробоподготовка, могут соответствовать данным критериям. На рис. 3 представлена блок-схема оценки аналитической методики, согласно которой оцениваются такие параметры, как пробоотбор, доставка пробы, необходимость и способ консервации, пробоподготовка и непосредственно анализ и необходимость предварительной градуировки. В табл. 3 в качестве примера приведен

Таблица 3. Пример расчета штрафных баллов согласно Аналитической эко-шкале

Параметр	Значение	Количество штрафных баллов
Энергопотребление	<0.1 кВт на образец	0
	<1.5 кВт на образец	1
	>1.5 кВт на образец	2
Отходы	Нет	0
	< 1 мл (г)	1
	1–10 мл (г)	3
	> 10 мл (г)	5



Рис. 3. Блок-схема оценки аналитической методики согласно Аналитической эко-шкале.

расчет штрафных баллов за энергопотребление и образуемые отходы.

Такие методы анализа, как ИК-спектроскопия и иммуноферментный анализ являются неэнергозатратными и не имеют штрафных баллов. При использовании атомной абсорбции или газовой хроматографии начисляется 1 штрафной балл, методов ядерного магнитного резонанса или рентгеновских методов — 2 балла. Также авторы описывают порядок оценки расхода и опасности реагентов. Если используется менее 10 мл или г реагента, то начисляется 1 штрафной балл, но если это токсичный реагент, то количество баллов умножается на его класс опасности. Таким образом, в соответствии с данной шкалой более экологично использование большого объема менее опасного реагента. Если при выполнении анализа в воздух выделяются какие-либо газы или пары, присваивается 3 штрафных балла. Однако, если аналитический процесс изолирован, штрафные баллы не начисляются. Разработан достаточно подробный алгоритм для расчета штрафных баллов по всем параметрам с конкретными примерами [14]. Оценка выше 75 характеризует методику как “отличную”. Оценка в диапазоне 50–75 отвечает “приемлемой” методике. Оценка менее 50 считается “неудовлетворительной”.

Следует отметить, что Аналитическая эко-шкала является первым индексом, предоставляющим количественную оценку экологичности методики, которую можно сравнить с идеальной оценкой и с оценками других методик. В данном подходе отсутствует графическое представление результата. Основной недостаток эко-шкалы заключается в том, что без детального разбора нельзя определить, какая именно часть методики вносит наибольший негативный эффект. Эти ограничения вызвали необходимость дальнейше-

го развития индексов экологичности с учетом накопленного опыта.

Индекс экологичности аналитических методик (Green Analytical Procedure Index, GAPI), 2018 г. В качестве альтернативного способа оценки в 2018 г. предложен новый подход, который можно считать развитием методов NEMI и Green assessment profile, однако намного более информативным [15]. Суть метода также состоит в цветовой дифференциации различных параметров аналитической методики, однако с использованием большего числа параметров. В данном случае результатом оценки экологичности является пиктограмма (рис. 4), состоящая из 5 сегментов, каждый из которых представляет собой пятиугольник. Первая фигура отвечает за пробоотбор, транспортировку и хранение пробы. Вторая фигура за пробоподготовку, третья за реактивы и материалы, четвертая за оборудование и отходы. Центральный пятиугольник отвечает за комплексность процедуры пробоподготовки. Если метод прямой и не требует пробоподготовки, то он окрашивается в зеленый цвет, если требуются минимальные трудозатраты, например фильтрация, — в желтый цвет. Если необходимы более сложные процедуры, такие как экстракция, то центральная фигура красного цвета. Если метод в целом количественный, то в центр пиктограммы добавляют черный круг.

Для выбора цвета определенного сегмента авторы ввели некоторые граничные условия. Например, первая ячейка сектора, отвечающего за пробоотбор, будет окрашена в зеленый цвет, если анализ прямой (инлайн), в желтый, если он-лайн, и в красный, если осуществляется офлайн анализ. Вторая ячейка будет окрашена в зеленый цвет в случае отсутствия необходимости консервации, в желтый — если требуются или химическая, или физическая консервация, и в крас-



Рис. 4. Графическое представление Индекса экологичности аналитических методик.

ный — если нужны и физическая, и химическая консервация [15]. В результате получается окрашенная в различные цвета пиктограмма, которая отражает большинство этапов методики. Предлагаемый индекс экологичности GAPI является хорошим полуколичественным инструментом для лабораторной практики и образовательных целей. Индекс не только предоставляет пользователю общую оценку экологичности методики, но и позволяет визуальным и экспрессно оценить самые неэкологичные места в аналитической методике. Недостатком данного подхода является отсутствие числового выражения оценки экологичности.

Гексагон (Hexagon), 2019 г. Алгоритм Hexagon предложен в 2019 г. испанскими учеными и состоит из пяти блоков, характеризующих разные стадии анализа посредством подсчета штрафных баллов аналогично Аналитической эко-шкале [16]. Первый блок, оценивающий показатели качества методики (Figures of merit), подразделяется на две группы: в первой перечислены условия и характеристики пробоподготовки (табл. 4), метода определения (табл. 5) и градуировки, вторая группа учитывает частоту и времязатратность стандартизации методики, проверку точности. Во втором блоке оценивается собственно безопасность

методики, токсичность реагентов, химические риски с привлечением данных Согласованной на глобальном уровне системы классификации и маркировки химических веществ (СГС). Третий блок учитывает количество образуемых в результате анализа отходов, их переработку, наличие материалов повторного использования. Воздействие на окружающую среду количественно определяется в четвертом блоке показателями углеродного следа (kg CO_2), которые учитывают энергопотребление используемого оборудования и время, необходимое для проведения анализа. Наконец, пятый блок представляет собой экономические расчеты, связанные со стоимостью используемых материалов, оборудования, потребления электроэнергии, заработной платы персоналу. Углеродный след и годовые затраты измеряются в абсолютном выражении. Сумма штрафных баллов из первых трех блоков и оценочные значения углеродного следа и стоимости ранжируются в общей количественной оценке по определенной шкале, и итоговый результат представляется в виде правильного шестиугольника с шестью равнобедренными треугольниками (рис. 5). Как можно видеть, предлагается и визуальная оценка методики, и количественная с учетом штрафных баллов. Кроме

Таблица 4. Характеристика пробоподготовки согласно алгоритму Hexagon

Описание стадий пробоподготовки и используемых материалов		Штрафные баллы
Консервация	Нет	0
	Физическая	1
	Химическая	2
Хранение	Нет	0
	Нормальные условия	1
	Специальные условия	2
Количество	Микро	0
	Макро	1
Реагенты и растворители	Нет	0
	≤ 3	1
	> 3	2
Масса используемых реагентов и растворителей	< 1 г	1
	1–10 г	2
	10–50 г	3
	> 50 г	4
Инструментальное определение	Нет необходимости разбавления и концентрирования	0
	Разбавление/ концентрирование в 5 раз	1
	Разбавление/ концентрирование более, чем в 5 раз	2
Число анализируемых образцов в неделю	≥ 50	0
	50–1	1
	< 1	2
Предварительная обработка	Нет	0
	Фильтрация	1
	Перемешивание/сушка при нагревании	2
	Кислотное разложение	3

Таблица 5. Характеристика метода определения согласно алгоритму Hexagon

Описание метода определения		Штрафные баллы
Категория метода	Прямое определение	0
	Онлайн	1
	Офлайн	2
Операционный режим	Автоматический	0
	Полуавтоматический	1
	Ручной	2
Портативность	Да	0
	Нет	1
Метод/Образец	Без деструкции образца	0
	С деструкцией образца	1
Аналиты/Образец	Многоэлементный	0
	Одноэлементный	1
Время анализа	< 10 мин	0
	10–100 мин	1
	> 100 мин	2
Устойчивость	Да	0
	Нет	1

того, в данном способе впервые затронут вопрос экономической составляющей методики химического анализа.

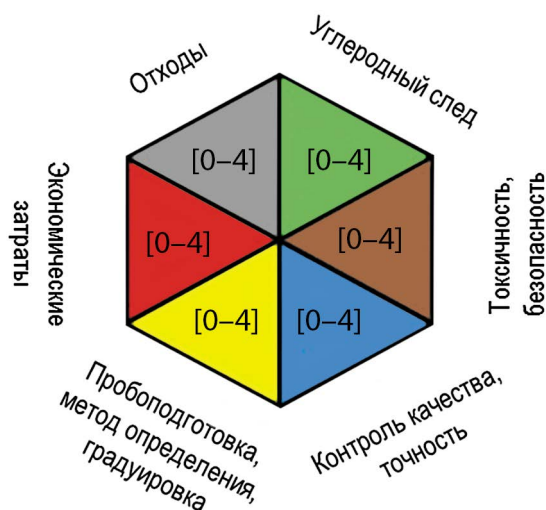
Аддитивная цветовая модель (RGB Additive Color Model), 2019 г. Аддитивная цветовая модель, широко применяемая в технике цветосинтеза, КЗС (аббревиатура слов красный, зеленый, синий) или в англоязычной литературе RGB (от английских слов red, green, blue), адаптирована для характеристики аналитических методик в 2019 г. [17]. В данной интерпретации модели красный цвет представляет аналитические характеристики метода (точность, правильность, чувствительность), зеленый – соответствие принципам зеленой химии, синий цвет оценивает практичность метода с точки зрения экономических и временных затрат.

RGB-модель является аддитивной, так как цвета получают путем добавления к черному цвету. В технике цветосинтеза при отсутствии излучения экран черный, смешение трех основных цветов в определенной пропорции дает белый цвет. При смешении синего и красного получается пурпурный (magenta), зеленого и красного – желтый (yellow), зеленого и синего – циановый (cyan) (рис. 6).

Путем выражения интенсивности каждого основного цвета (Color Score, CS) в процентном отношении к идеальному значению, где 33.3% – наименьший приемлемый уровень (Lowest Acceptable Value, LAV), 66.6% – наименьший удовлетворительный уровень (Lowest Satisfactory Value, LSV), получают таблицу данных (табл. 6) с результирующим аддитивным цветом, характеризующим метод.

Кроме качественной оценки, выражаемой цветом, авторы данной модели предложили характеризовать методики также количественной оценкой в виде среднего геометрического взвешенного

отдельных значений интенсивности основных цветов. Этот параметр, выражаемый в процентах, авторы назвали “идеальность” методики (method

**Рис. 5.** Представление результата согласно алгоритму Hexagon.

brilliance, MB) [17].

Для оценки методик с использованием модели RGB разработан специальный алгоритм, основанный на стандартной электронной таблице Excel, находящейся в открытом доступе. Предлагаемая модель отличается гибкостью, обусловленной возможностью корректировать общую характеристику методики в соответствии с субъективной оценкой интенсивности основных цветов и других используемых параметров. Такая гибкость хороша тем, что позволяет выбрать наиболее оптимальную методику из нескольких альтернатив и допускает обратный вариант, т.е.



Рис. 6. Аддитивная цветовая модель RGB.

Таблица 6. Представление результата согласно аддитивной цветовой модели RGB

Результиру- ющий цвет	Интенсивность цвета, %			Общие рекомендации
	красный	зеленый	синий	
Белый	≥66.6	≥66.6	≥66.6	Методика хорошо сбалансирована в отношении трех основных составляющих. Рекомендуется к применению
Пурпурный	≥66.6	≥66.6	≥33.3	Методика может быть рекомендована при отсутствии более “зеленой” альтернативы
	≥66.6	≥33.3	≥66.6	Методика может быть рекомендована при небольшом количестве анализируемых проб
	≥33.3	≥66.6	≥66.6	Методика может быть рекомендована, если требования к аналитическим характеристикам нестрогие
	≥66.6	≥33.3	≥33.3	Методика может быть рекомендована при небольшом количестве анализируемых проб и отсутствии более “зеленой” альтернативы
	≥33.3	≥66.6	≥33.3	Методика может быть рекомендована, если требования к аналитическим характеристикам нестрогие и при отсутствии более “зеленой” альтернативы
	≥33.3	≥33.3	≥66.6	Методика может быть рекомендована при небольшом количестве анализируемых проб и если требования к аналитическим характеристикам нестрогие
Бесцветный (Серый)	≥33.3	≥33.3	≥33.3	Методика в целом приемлема, хотя в ней отсутствуют явные преимущества. Условно можно рассматривать ее использование, если нет альтернатив
Черный	<33.3 (для одного или нескольких параметров)			Использование методики сомнительно ввиду несоответствия требованиям одной или нескольким основным составляющих

прогнозирование потенциальных применений разработанных методик путем сравнения оценок, полученных в соответствии с различным набором переменных данной модели.

Зеленый индекс аналитических методик и программное обеспечение (Analytical GREEnness Metric Approach and Software, AGREE), 2020 г. В 2020 г. предложен некоторый симбиоз подходов, основанных как на получении единой оценки экологичности методики, так и на создании легкочитаемой пиктограммы, из которой понятно, какой этап оказывает наибольший или наименьший вклад в экологичность методики (рис. 7). Результатом этой работы стал метод AGREE, который представляет собой онлайн калькулятор [18]. Согласно данному методу каждый из известных 12 принципов зеленой аналитической химии имеет численное значение от 0 до 1, где 0 — полное несоответствие конкретному принципу, а 1 — полное соответствие. Результат оценки всей методики — это среднее значение, получаемое по каждому из критериев. Полученная цифра указывается внутри пиктограммы, представляющей собой круг с секторами, каждый из которых отвечает за один из принципов. А цвет центрального сектора — это усредненный цвет от красного до зеленого, полученный путем усреднения всех 12 цветов. Метод является одним из самых комплексных и удобных как для чтения подобных пиктограмм, так и для их создания с помощью размещенного в открытом доступе программного обеспечения (<https://mostwiedzy.pl/AGREE>). Для более детального понимания того, как оценивается каждый параметр, авторы составили подробную инструкцию. Например, если методика подразумевает офлайн анализ, присваивается 0 баллов, за принцип автоматизируемости (at-line) — 0.25 балла, онлайн — 0.75 и прямой анализ (инлайн) — 1 балл. Оценка за расход пробы оценивается по уравнению:

$$\text{Оценка} = -0.142 \cdot \ln(\text{масса пробы, г/мл}) + 0.65.$$

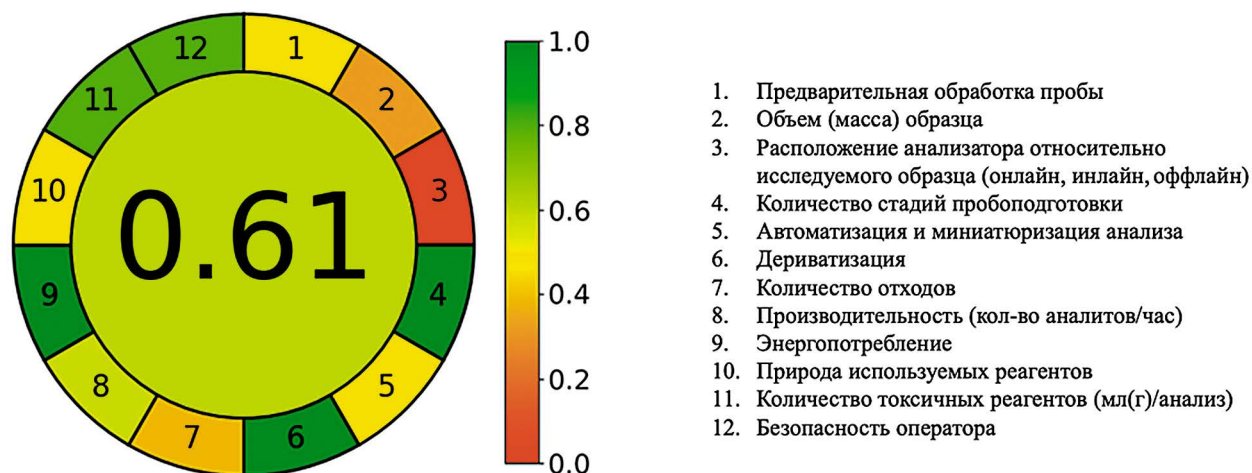


Рис. 7. Графическое представление Зеленого индекса аналитических методик.

Более подробно оценка каждого критерия описана в публикации [18].

Комплексный индекс экологичности аналитических методик (Complementary green analytical procedure index, ComplexGAPI), 2021 г. Метод GAPI получил довольно большое распространение и уже часто используется химиками-аналитиками. В 2021 г. авторы данного метода предложили расширенную версию индекса, получившего название ComplexGAPI и имеющего дополнительный цветовой сектор под основной пиктограммой [19]. Комплексность метода подразумевает учет процессов, реализуемых до реализации самой аналитической методики. Например, процессы синтеза сорбентов, экстрагентов, вспомогательных материалов, наночастиц, а также других материалов, используемых на этапе разделения и концентрирования. Все это редко оценивается, так как большинство индексов ориентированы на оценку только параметров и расходов реагентов на этапе непосредственно выполнения химического анализа. В пиктограмме (рис. 8) отображаются 10 дополнительных секторов, которые отвечают соответственно за выход продукта реакции, температуру синтеза, экономическую составляющую, опасность и токсичность растворителей и реагентов, использование приборов для создания повышенного давления на этапе синтеза, энергозатраты приборов, герметичность процесса, условия очистки конечного продукта и его чистоту. Для каждого параметра предложены граничные условия для обозначения соответствующего сектора в зеленый, желтый или красный цвет. В центре данной пиктограммы указывают E-фактор, равный отношению общего объема отходов к общей массе целевого продукта. Данный фактор учитывает не только побочные отходы и остаточные реагенты, но и отработанные катализаторы, носители катализаторов, потери растворителей и все остальное, что можно рассматривать, как отходы.

Таким образом, данный метод дополняет уже предложенный подход GAPI и обращает внимание на необходимость оценки не только самой методики химического анализа, но и процессов, предшествующих ей, так как использование 10 мг сорбента выглядит достаточно экологичным, если не учитывать, что для их синтеза было потрачено 100 мл токсичного или летучего органического растворителя.

Концепция белой аналитической химии (White Analytical Chemistry, WAC), 2021 г. Рассмотренные инструменты оценки экологичности аналитических методик учитывают их соответствие 12 принципам зеленой химии, сформулированным более 20 лет назад [20]. Однако этого недостаточно для соотнесения разработанных методик с концепцией устойчивого развития, включающей три основные составляющие: экономическую, социальную и экологическую [21]. В связи с этим предложен более комплексный подход, учитывающий наряду с критерием безопасности и охраны окружающей среды аналитическую эффективность методик (точность, чувствительность, воспроизводимость, пределы определения и обнаружения), а также экономическую эффективность (стоимость, доступность, продолжительность, простоту) [22]. В основу данного подхода положена уже упомянутая выше цветовая модель RGB, где красный сектор отвечает за аналитическую эффективность, зеленый оценивает воздействие на окружающую среду, синий обобщает экономическую составляющую [17]. В результате появилось понятие белой

аналитической химии, объединяющей все перечисленные требования безопасности, функциональности и практической значимости аналитических методов, в соответствии с которыми сформулированы 12 принципов белой аналитической химии [23, 24].

Концепция белой аналитической химии расширяет принципы зеленой химии и предусматривает баланс между экологичностью разрабатываемых методик и не менее важными аналитическими и экономическими характеристиками, придавая им равное и взаимодополняющее значение. Для оценки соответствия методик в аспекте белой аналитической химии к настоящему моменту предложено несколько подходов. Один из последних основан на алгоритме цветового кодирования RGB 12 (усовершенствованная аддитивная цветовая модель RGB), сводящемся к заполнению трех секторов таблицы в шаблоне Excel путем введения числовых значений от 0 до 100, где 0 – не соответствует, 100 – полностью соответствует 12 принципам белой аналитической химии (4 принципа по аналитической эффективности, красный сектор; 4 – по объему и токсичности используемых реагентов и образуемых отходов, зеленый сектор; 4 – по экономической эффективности, синий сектор) и получению результата в виде обобщенного параметра “белизны” (“whiteness”) (рис. 9).

Шкала оценки токсичности, ориентированной на хлороформ (ChlorTox Scale), 2023 г. Так как большая часть описанных индексов экологичности включает ранжирование используемых ре-

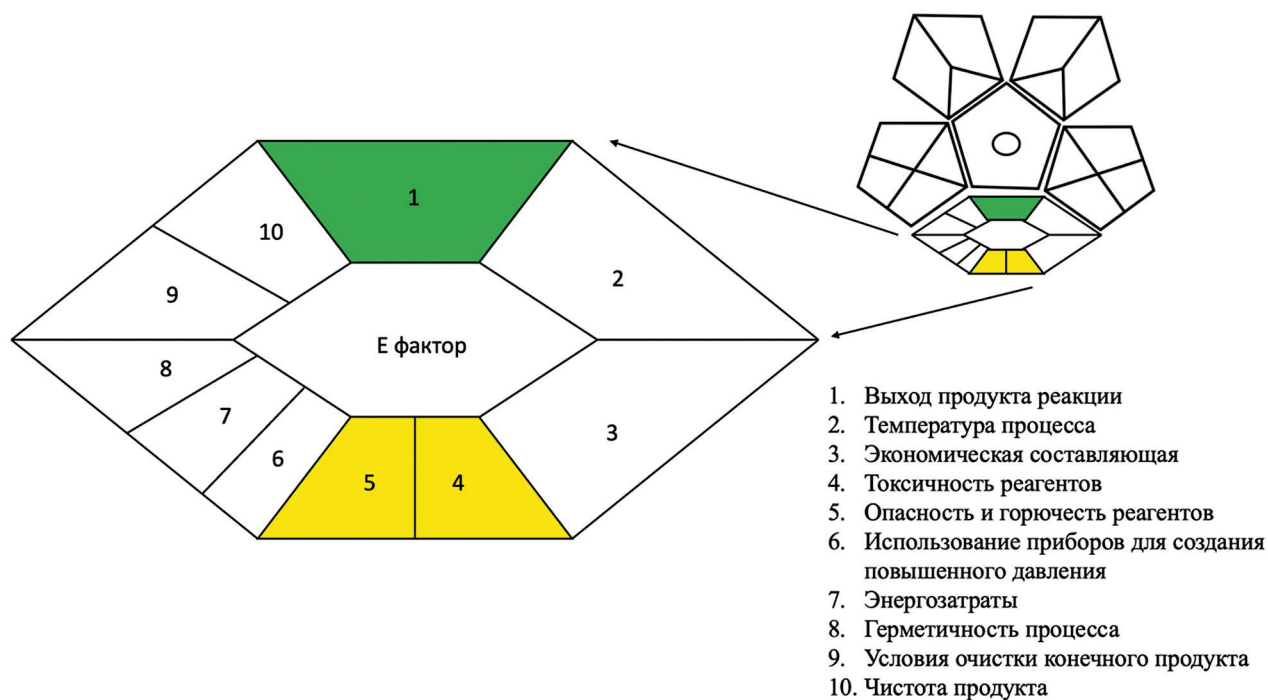


Рис. 8. Графическое представление Комплексного индекса экологичности аналитических методик.

активов и реагентов по уровню опасности, становится важным достоверно оценить опасность единичного реагента. Более объективным, не связанным с цветовым восприятием инструментом является шкала оценки токсичности, ориентированной на хлороформ ChlorTox Scale (Chloroform-oriented Toxicity Estimation Scale), предложенная польскими учеными в 2023 г. [25]. В данном случае в качестве стандартного вещества предложено использовать хорошо изученное с точки зрения химических рисков для окружающей среды и для пользователей вещество — хлороформ. Индекс рассчитывается согласно формуле:

$$\text{ChlorTox} = \frac{\text{CH}_{\text{sub}}}{\text{CH}_{\text{CHCl}_3}} \cdot m_{\text{sub}},$$

где CH_{sub} и m_{sub} — токсичность (Chemical Hazard) и масса используемого вещества соответственно, $\text{CH}_{\text{CHCl}_3}$ — токсичность хлороформа.

Значения токсичности веществ авторы предлагают рассчитывать, используя один из двух подходов: Weighted hazards number (WHN) и CHEMS-1. Первый заключается в поиске соответствующей информации об опасностях, создаваемых определенными химическими реагентами, в общедоступных паспортах безопасности, представленных в общепринятом формате Согласованной на глобальном уровне системы классификации и маркировки химических веществ (СГС). Метод скрининга CHEMS-1 для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду описан выше и основан на использовании

банка данных об опасных веществах (Hazardous Substances Data Bank, HSDB), интегрированного в базу данных PubChem [26]. В случае новых или малоизвестных химических реагентов рекомендуется оценивать их токсичность упрощенным способом, например, ссылаясь на другие вещества с аналогичной химической структурой и хорошо описанными свойствами.

Значения ChlorTox, характеризующие различные вещества, могут быть суммированы для оценки общего химического риска, прогнозируемого для всего метода (Total ChlorTox). При этом необходимо учитывать вещества, используемые для вспомогательных стадий, таких как градуировка, промывка и т.д. Интерпретируют результаты следующим образом: метод со значением Total ChlorTox, равным 1 г, представляет такие же потенциальные риски, как метод, использующий 1 г чистого хлороформа на один анализ в качестве единственного опасного химического реагента. Подобные подходы к теоретическому выражению рисков для выделенной группы загрязнителей на основе коэффициентов токсической эквивалентности уже известны и используются в экологической токсикологии [27, 28]. На практике потенциальные риски по шкале ChlorTox следует рассматривать как полуколичественные с достаточной степенью неопределенности. Получение результатов по шкале ChlorTox предпочтительно должно сопровождаться применением аналогичных инструментов, предназначенных для оценки рисков, которые метод представляет для окружающей среды и пользователя.

МЕТОД					
1. Применение	0-100	1. Токсичность реагентов	0-100	1. Экономичность	0-100
2. Пределы определения и обнаружения	0-100	2. Объем реагентов и отходов	0-100	2. Времязатраты	0-100
3. Воспроизводимость	0-100	3. Энергозатраты	0-100	3. Требования к оборудованию, персоналу и т.д.	0-100
4. Точность	0-100	4. Прямое воздействие	0-100	4. Простота	0-100
0-100		0-100		0-100	
ИТОГОВАЯ ОЦЕНКА 0-100					

Рис. 9. Представление результата согласно алгоритму цветового кодирования RGB 12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В данном обзоре представлены различные индексы экологичности как аналитических методик в целом, так и отдельных их этапов. До недавнего времени такие понятия как “зеленая химия”, “возобновляемая энергетика”, “природоподобные технологии”, “Е-фактор”, “атомная эффективность” представляли скорее теоретические изыскания и вызвали интерес энтузиастов. Тем не менее негативные последствия научно-технологического прогресса становятся очевидными не только для специалистов по охране окружающей среды, но и для всей общественности. Мировая система давно вышла за “пределы роста”, описанные в известном докладе Римского клуба по проекту “Проблемы человечества” 1972 г. В связи с этим создание инструментов объективной оценки экологичности аналитических методик является неотъемлемой частью парадигмы устойчивого развития. Как можно видеть из приведенных данных, все существующие на данный момент инструменты разработаны в США и странах Евросоюза, где созданы и функционируют целые институты, законопроекты и государственные нормативы по зеленой химии. Если не использование подобных инструментов, то хотя бы представление о развитии исследований в данной области, по мнению авторов, является необходимым.

В качестве заключения можно сказать, что на сегодняшний день не существует универсального метода оценки аналитических методик с точки зрения их соответствия принципам зеленой или белой химии. Используемые в настоящее время метрические инструменты, такие как CHEMS-1, NEMI, Eco-Scale, GAPI, ComplexGAPI, AGREE, HEXAGON, RGB12 и другие в большинстве случаев основаны на достаточно субъективных моделях. Тем не менее при необходимости сравнения нескольких аналитических методик и выбора наиболее эффективной с точки зрения безопасности рациональное использование нескольких рассмотренных методов может быть весьма информативным. В научных публикациях данные индексы могут быть использованы для валидации вновь разрабатываемых методик и их сравнения как с “идеальной”, так и с другими методиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было (Моходова О.Б.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gałuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2013. V. 50. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. Sajid M., Płotka-Wasyłka J. Green analytical chemistry metrics: A review // *Talanta*. 2022. V. 238. 123046.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123046>
3. Martínez J., Cortés J. F., Miranda R. Green Chemistry Metrics, A Review // *Processes*. 2022. V. 10. № 7. Article 1274.
<https://doi.org/10.3390/pr10071274>
4. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs> (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (26.12.2023).
5. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Стандартинформ, 2007. 7 с.
6. Swanson M. B., Davis G. A., Kincaid L. E., Schultz T. W., Bartmess J. E., Jones S. L., George E. L. A screening method for ranking and scoring chemicals by potential human health and environmental impacts // *Environ. Toxicol. Chem.* 1997. V. 16. I. 2. P. 372.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620160237>
7. <https://www.nemi.gov> (National Environmental Methods Index). (26.12.2023).
8. www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-listed-chemicals (Toxics Release Inventory (TRI) Program, United States Environmental Protection Agency). (26.12.2023).
9. <https://www.epa.gov/rcra> (The Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), United States Environmental Protection Agency). (26.12.2023).
10. Keith L. H., Gron L. U., Young J. L. Green analytical methodologies // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 6. P. 2695.
<https://doi.org/10.1021/cr068359e>
11. Raynie D., Driver J. Green assessment of chemical methods / *Proceedings of the 13th Annual Green Chemistry and Engineering Conference*. 23–25 June, 2009. College Park, Maryland, USA.
12. Hartman R., Helmy R., Al-Sayah M., Welch C. J. Analytical method volume intensity (AMVI): A green chemistry metric for HPLC methodology in the pharmaceutical industry // *Green Chem.* 2011. V. 13. № 4. P. 934.
<https://doi.org/10.1039/C0GC00524J>
13. Gaber Y., Törnvall U., Kumar M. A., Amin M. A., Hatti-Kaul R. HPLC-EAT (Environmental Assessment Tool): A tool for profiling safety, health and environmental impacts of liquid chromatography methods // *Green Chem.* 2011. V. 13.

- № 8. P. 2021.
<https://doi.org/10.1039/C0GC00667J>
14. Gałuszka A., Migaszewski Z. M., Konieczka P., Namieśnik J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 37. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013>
 15. Płotka-Wasyłka J. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index // *Talanta*. 2018. V. 181. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013>
 16. Ballester-Caudet A., Campíns-Falcó P., Pérez B., Sancho R., Lorente M., Sastre G., González C. A new tool for evaluating and/or selecting analytical methods: summarizing the information in a hexagon // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 538.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.015>
 17. Nowak P. M., Kościelniak P. What color is your method? Adaptation of the RGB additive color model to analytical method evaluation // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 16. P. 10343.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.9B01872>
 18. Pena-Pereira F., Wojnowski W., Tobiszewski M. AGREE – Analytical GREENness Metric Approach and Software // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. № 14. P. 10076.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887>
 19. Płotka-Wasyłka J., Wojnowski W. Complementary green analytical procedure index (ComplexGAPI) and software // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 8657. <https://doi.org/10.1039/D1GC02318G>
 20. Anastas P. T. Green chemistry and the role of analytical methodology development // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1999. V. 29. № 3. P. 167.
<https://doi.org/10.1080/10408349891199356>
 21. Marcinkowska R., Namieśnik J., Tobiszewski M. Green and equitable analytical chemistry // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2019. V. 19. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.04.003>
 22. Nowak P. M., P. Kościelniak P., Tobiszewski M., Ballester-Caudet A., Campíns-Falcó P. Overview of the three multicriteria approaches applied to a global assessment of analytical methods // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 133. Article. 116065.
<https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2020.116065>
 23. Nowak P. M., Wietecha-Posłuszny R., Pawliszyn J. White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 138. Article. 116223.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116223>
 24. Plastiras O.-E., Gionfriddo E., Samanidou V. Ch. 5. Sample preparation in a green perspective / *Green Approaches for Chemical Analysis*. 2023. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822234-8.00008-1>
 25. Nowak P. M., Wietecha-Posłuszny R., Płotka-Wasyłka J., Tobiszewski M. How to evaluate methods used in chemical laboratories in terms of the total chemical risk? – a ChlorTox Scale // *Green Anal. Chem.* 2023. V. 5. Article. 100056.
<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100056>
 26. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (PubChem, National Library of Medicine) (26.12.2023).
 27. Rappe Ch. Sources and environmental concentrations of dioxins and related compounds // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. № 9. P. 1781.
<https://doi.org/10.1351/pac199668091781>
 28. Samburova V., Zielinska B., Khlystov A. Do 16 polycyclic aromatic hydrocarbons represent PAH air toxicity? // *Toxics*. 2017. V. 5. Article. 17.
<https://doi.org/10.3390/toxics5030017>

REVIEWS

In commemoration of the 300th anniversary of the St. Petersburg University

ECOLOGICAL INDEXES IN ANALYTICAL CHEMISTRY

A Yu. Shishov^{a,*}, O. B. Mokhodoeva^b

^a St. Petersburg State University, Institute of Chemistry 198504 St. Petersburg, Russia,

^b Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences 119991 Moscow, Russia

*e-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com

Received 25 July, 2023. Revised 14 September, 2023. Accepted 14 September, 2023

Abstract. The development of environmentally safe methods of analytical chemistry has been one of the dominant directions of scientific research in recent decades. Ecological indexes have become a valuable tool for assessing and quantitatively determining the impact of conducting chemical analysis on the environment. This review article discusses the main ecological indexes presented in the literature, including aspects such as the safety of chemical reagents used, analysis productivity, energy consumption, and waste generation. The review reflects the latest achievements in the field of “green” indexes and their potential role in transitioning to more ecological and sustainable analytical methods.

Keywords: green chemistry, sustainable chemistry, white chemistry, ecological indexes

УДК 543

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПЛАСТИКА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ: ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

© 2024 г. М. С. Ермолин^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

*E-mail: ermolin@geokhi.ru

Поступила в редакцию 07.09.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Водные экосистемы являются основным резервуаром для микропластика, поступающего в окружающую среду. Оценка содержания микропластика в природных водах и донных отложениях является актуальной задачей, решение которой необходимо при оценке степени загрязнения водных объектов, выявления источников загрязнения, а также потенциальных рисков для обитателей водоемов. На сегодняшний день не существует универсального аналитического подхода к выделению микропластика из природных вод и донных отложений для последующей идентификации. В настоящем обзоре обобщена информация о способах пробоотбора микропластика из природных вод и донных отложений и методах пробоподготовки, включая методы разделения частиц по размеру и плотности, а также методы, основанные на химическом разложении проб для удаления природного органического вещества. Кроме этого, описана классификация микропластика, а также даны общие сведения о содержании микропластика в водных экосистемах и его потенциальной токсичности.

Ключевые слова: микропластик, природные воды, донные отложения, пробоотбор, пробоподготовка, выделение, разложение.

DOI: 10.31857/S0044450224050039 EDN: utbqvn

Несмотря на то, что массовое производство пластика началось в 1950-х годах [1], а первые работы по загрязнению океана пластиком появились в 1970-х [2], проблема загрязнения водных экосистем микропластиком серьезно привлекла внимание ученых только в 21 в. Впервые термин “микропластик” был использован в 2004 г. Томпсоном и соавт. [3], которые обнаружили мелкие частицы пластика в образцах донных отложений близ Великобритании, а также в образцах планктона, отобранных в северной Атлантике еще в 1960-х годах. В настоящее время производство пластика неизменно растет. По оценкам, с 1950-х годов по 2015 г. ежегодное производство пластика увеличилось с 2 до 380 млн тонн [1] и продолжает увеличиваться примерно на 4% в год [4]. На сегодняшний день пластик содержится практически во всех товарах повседневного спроса, например в косметических, чистящих средствах, товарах для мытья лица или тела, транспортных средствах, строительных материалах, спортивных товарах, медицинском и лабораторном оборудовании, мебели, посуде и т.д. Такое огромное количество то-

варов, содержащих пластик, неизменно приводит к его попаданию в окружающую среду. Ежегодно 4.8–12.7 млн тонн пластика попадает в Мировой океан из прибрежных стран [5], при этом 1.1–2.4 млн тонн попадает в океан через реки [6]. По оценкам, с 2015 до 2060 гг. количество пластиковых отходов вырастет в три раза [7]. Пластиковый мусор, попадающий в Мировой океан, переносится океаническими течениями на большие расстояния и в зависимости от плотности пластика может или оставаться на поверхности воды, или оседать на дно [6, 8]. Показано, что микропластик повсеместно распространен в водных экосистемах, включая донные отложения, водную толщу и поверхностные слои [9].

МИКРОПЛАСТИК В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ: РАЗМЕР, СВОЙСТВА, ИСТОЧНИКИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Размер микропластика. Под микропластиком принято понимать твердые нерастворимые в воде частицы полимеров размером менее 5 мм

[10]. К нанопластику, по разным источникам, относят частицы размером или менее 1 мкм, или менее 100 нм [10]. Существует также условное разделение на мелкий микропластик (менее 1 мм) и крупный микропластик (1–5 мм) [11–13]. Более крупные частицы пластика называют мезопластиком (5–25 мм) и макропластиком (более 25 мм) [8, 12]. Результаты исследования пробы воды из северо-западной части Тихого океана показали, что около 50% частиц микропластика имеют размер 0.5–1 мм, 29.8% – 1–2.5 мм и 17.6% – 2.5–5 мм [8]. В работе [14] показано, что в устье реки Янцзы также преобладает мелкий микропластик размером 0.07–1 мм (68.4%), тогда как на крупный (1–5 мм) приходится 26.2%. Численная концентрация частиц (число частиц в единице объема) микропластика увеличивается с уменьшением их размера, что связано с деградацией микропластика, его разрушением с образованием более мелких частиц в результате процессов “старения” под действием условий окружающей среды [15].

Источники микропластика. В зависимости от источника происхождения микропластик, попадающий в окружающую среду, делят на две группы: первичный и вторичный [6, 16, 17]. Первичный микропластик – это промышленно производимые частицы микропластика. Например, первичный микропластик содержат средства для очищения кожи, скрабы, косметика (тушь и тени), солнцезащитный крем, зубная паста и др. [18, 19]. Сообщается, что около 93% частиц микропластика в косметике состоит из полиэтилена; также распространены частицы из полипропилена, полиэтилентерефталата и нейлона [20]. Такой микропластик может попадать в окружающую среду как в процессе производства, так и в результате использования содержащих его товаров [21–23]. Средства личной гигиены, такие как скрабы для лица, являются важным источником первичного микропластика в водных экосистемах, особенно морских [24, 25]. Как правило, очистные сооружения позволяют эффективно удалять из воды мезо- и макропластик, в то время как микропластик (и тем более нанопластик) часто не улавливается на очистных установках и попадает в водные экосистемы [17, 26]. Показано, что при каждом использовании средств личной гигиены и косметики в окружающую среду могут попадать более 94 тыс. частиц микропластика [27].

Вторичный микропластик образуется из мезо- и макропластика (5–25 и >25 мм соответственно) в результате физических, химических и биологических процессов “старения” в условиях окружающей среды, таких как механическая фрагментация (стирание), а также термо-, фото- и биodeградация [21, 28, 29].

Важно отметить, что возможность деградации микропластика лежит в основе разработки потенциальных способов его разрушения с целью очистки объектов окружающей среды. Например, в обзоре [30] систематизирована информация о (био)каталитических методах, которые применяют для разложения различных микропластиков.

Основным источником вторичного микропластика в окружающей среде является истирание автомобильных шин, пластиковых изделий и отходов, а также синтетических волокон текстиля и выброшенных рыболовных снастей [8]. Например, в результате одной стирки одежды в бытовой стиральной машине может выделяться около 1900 волокон [31]. По данным работы [32] более 700000 волокон могут попасть в систему водоснабжения при стирке 6 кг белья. Износ автомобильных шин также вносит значительный вклад в загрязнение поверхностных вод микропластиком (порядка 50–135 тыс. тонн). Особо следует отметить, что знаменитое Большое тихоокеанское мусорное пятно главным образом состоит из пластиковых отходов морского рыболовства стран Восточной Азии [8]. По оценкам, микропластик составляет порядка 30% от всего пластика в Большом тихоокеанском мусорном пятне [17].

Форма микропластика. Вследствие разнообразия источников происхождения для микропластика характерно разнообразие форм частиц. Например, выделяют гранулы, сферы, волокна, пленки, вспененные частицы и частицы неправильной формы (фрагменты) и др. [6]. Как правило, для первичного микропластика характерна сферическая форма частиц. В работе [16] сообщается, что распространенность различных форм частиц микропластика в мировых водных экосистемах уменьшается в следующем порядке: фрагменты (частицы, имеющие грани и ребра) > волокна > пленки > вспененные частицы > гранулы (частицы с гладкой поверхностью) > сферы. В исследовании [33] показано, что наиболее часто встречаемыми формами микропластика в озерах и водохранилищах являются волокна (49.5%) и фрагменты (41.0%). При этом авторы сообщают, что обнаружили текстильные волокна даже в озерах в отдаленных и малонаселенных районах. Отмечается [34], что хотя атмосферные выпадения также являются важным источником микропластика, поступления микропластика из притоков, вероятно, наиболее важны для озер и водохранилищ [33].

В работе [8] отмечено преобладание гранул (39.7%) в северо-западной части Тихого океана, тогда как на пленки и волокна пришлось 24.7 и 8.9% соответственно. Однако необходимо отметить, что форма микропластика в локальных водных экосистемах напрямую зависит от вида

антропогенной деятельности в конкретном регионе. Так, например, в работе [14] авторы изучали микропластик в устье реки Янцзы и показали, что большинство частиц микропластика (82.8%) имеют форму волокон, тогда как на фрагменты и пленки приходится всего 15.1 и 2.1% соответственно. Преобладание волокон авторы связывают с рыболовной деятельностью в регионе, которая является основным источником микропластика в воде.

Необходимо отметить, что на форму частиц микропластика влияют также процессы его ‘старения’ (например, механического истирания, а также фото- и биodeградации). Например, острые ребра и края частиц микропластика часто могут свидетельствовать о небольшом времени его нахождения в окружающей среде, тогда как гладкая поверхность, наоборот, может свидетельствовать о длительном нахождении микропластика в водных экосистемах [8].

Цвет микропластика. Для микропластика характерно достаточно большое разнообразие цветов, включающее все цвета радуги, а также белый, черный и бесцветный [6]. Однако чаще всего все-таки микропластик бывает белым или бесцветным [8]. Например, в северо-западной части Тихого океана основными цветами микропластика являются белый (57.4%), бесцветный (22.8%), зеленый (6.6%), черный (6.4%), синий (2.8%), желтый (2.4%) и пурпурный (1.5%) [8]. Похожие результаты получены для Саргассового моря, Южной Атлантики и северной части Тихого океана [8]. В работе [33] отмечено, что наиболее распространенные цвета микропластика в озерах и водохранилищах, расположенных на различных континентах, – черный (30%), бесцветный (24%), синий (18%) и белый (13%). При этом цвет микропластика зависит от его формы. Так, например, для волокон наиболее характерны черный (43.5%) и синий цвета (28.6%), а для фрагментов – белый (23.8%) и бесцветный (37.4%) [33]. Необходимо отметить, что в результате процессов ‘старения’ микропластик постепенно обесцвечивается, поэтому цвет микропластика является визуальным индикатором степени его деградации [35].

Химический состав микропластика. Наиболее часто встречающимися в водных экосистемах микропластиками являются частицы полиэтилена (ПЭ) > полипропилена (ПП) > полистирола (ПС) > поливинилхлорида (ПВХ) > полиэтилентерефталата (ПЭТ) [16]. Подавляющее количество микропластика в водах и донных отложениях – это ПЭ и ПП [36, 37]. В работе [33] показано, что основными микропластиками в озерах и водохранилищах являются ПП (20.3%) и ПЭ (15.7%). Распространенность данных микропластиков в водных экосистемах главным

образом объясняется объемами их мирового производства [16]. Например, потребность Европейского союза в различных пластиках уменьшается в следующем порядке ПЭ (29.8%) > ПП (19.3%) > ПВХ (10.0%) > ПЭТ (7.4%) > ПС (6.7%) [38]. Несмотря на меньшие объемы производства большая распространенность ПС в водных системах (по сравнению с ПВХ и ПЭТ) может быть связана с тем, что его плотность близка к плотности воды (около 1.06 г/см³), тогда как ПВХ и ПЭТ имеют плотность порядка 1.4 г/см³ и склонны быстрее оседать в донные отложения [16].

Содержание микропластика в водных экосистемах. Пластиковые отходы составляют порядка 85% всего мусора в мировом океане. Содержание микропластика в реках и морях напрямую зависит от интенсивности антропогенной деятельности в регионе и может значительно отличаться. По оценкам, в поверхностных водах концентрация микропластика размером более 0.3 мм может варьироваться в широких пределах от 10⁻³ до 10 частиц/л [16, 33]. В работе [33] оценена концентрация микропластика (размером более 250 мкм) в 38 озерах и водохранилищах, расположенных на разных континентах, которая составила 1.82 ± 0.37 частиц/м³; при этом в 21 озере концентрация составила менее 1 частиц/м³, в 14 озерах – от 1 до 5 частиц/м³ и в оставшихся трех озерах – более 5 частиц/м³. В исследовании [39] обнаружена значительно более высокая концентрация микропластика в озере Поянху (Китай), которая составила 5000–34000 частиц/м³. Исследование воды реки Шаосин (Китай) показало, что около 95% проб содержат микропластик в концентрации от 2000 до 71000 частиц/м³ [40]. При этом в работе [41] сообщается, что концентрация микропластика в реке Читарум (Индонезия) составляет всего лишь порядка 0.06 частиц/м³, тогда как в море, в которое впадает река, концентрация значительно выше – 3000 частиц/м³. Моря являются важным резервуаром для микропластика, где последний постоянно накапливается. Реки же могут переносить микропластик на значительные расстояния, при этом он постепенно оседает и накапливается в донных отложениях на пути течения реки [17]. Особенно выражено такое оседание и накопление в местах, где снижается скорость течения, большой размер и высокая плотность частиц микропластика также увеличивают скорость их оседания [42]. Например, для озер характерна относительно высокая скорость оседания микропластика и, как следствие, его накопление [43]. Показано [36], что содержание микропластика в донных отложениях р. Эльбы (Германия) в 600 тыс. раз выше, чем в воде, при этом содержание мик-

ропластика в донных отложениях уменьшается по ходу течения реки, тогда как содержание пластика в воде неизменно.

Воздействие микропластика на живые организмы. Микропластик может оказывать негативное воздействие на живые организмы при попадании в них. Токсичность микропластика может зависеть от размера, формы и химического состава микропластика. При производстве пластиков используются различные химические добавки (например, красители, пластификаторы, термостабилизаторы), которые также могут представлять угрозу для окружающей среды. Например, пластификаторы токсичны для животных и растений [44]. Помимо пластификаторов с микропластиком могут быть ассоциированы мономеры, олигомеры и прочие химические добавки, которые также токсичны. Помимо содержащихся токсичных компонентов микропластик за счет своей гидрофобной поверхности может сорбировать различные органические загрязнители, например полихлорированные бифенилы, дихлордифенилтрихлорэтан, полиароматические углеводороды и др. [45] и переносить их в водных экосистемах. Например, сообщается о накоплении в рыбах микропластика, загрязненного аценафтиленом, антраценом, бензоантраценом, бензофторином, бензопериленом, фенантреном и полиароматическими углеводородами [46]. Важно отметить, что совместное воздействие микропластика и ассоциированных с ним органических загрязнителей на обитателей вод может приводить к синергетическому эффекту и усилению негативного воздействия [47].

Микропластик обнаружен в водных обитателях различных трофических уровней: в лягушках [48] моллюсках [49–51], ракообразных [49, 52, 53], рыбе [49, 54–57], дельфинах [58]. Микропластик может попадать в организм как в результате его прямого поглощения, так и в результате поглощения одних видов водных обитателей другими. Например, показано, что рыбы до 11 раз больше поглощают микропластика вместе с мизидами (мелкими ракообразными), чем напрямую из воды [59], а плотоядные потребляют меньше микропластика, чем всеядные рыбы [58, 60]. Также выявлена взаимосвязь между формой микропластика и поглощением для разного вида рыб [46]. Сделано предположение, что рыба может предпочитать поглощать из донных отложений длиноволокнистый микропластик, а из толщи воды крупный фрагментированный микропластик [46].

Человек также подвержен поглощению микропластика как с питьевой водой, так и с морепродуктами [17, 57]. Предложена вероятностная модель воздействия микропластика на взрослых и детей, которая оценивает количество микро-

пластика, накапливающегося в организме человека в течение жизни [61]. Попадая в организм, микропластик может проникать в кровь и лимфатическую систему и далее в органы, вызывая воспаления [62]. Микропластик размером менее 10 мкм может проникать в особо чувствительные органы, включая плаценту, печень и мозг, преодолевая клеточные мембраны и гематоэнцефалический барьер [63]. Например, окрашенный микропластик размером 5–10 мкм обнаружен в человеческой плаценте [64], что может вызывать негативное влияние на течение беременности [65].

Таким образом, оценка содержания микропластика в водных экосистемах является экологической важной задачей, решение которой необходимо для оценки степени загрязнения водных объектов, выявления источников загрязнения, а также потенциальных рисков для живых организмов, связанных с потреблением микропластика. Решение данной задачи главным образом лежит в области аналитической химии. В настоящее время не существует единого универсального аналитического подхода к выделению микропластика из природных вод и донных отложений, а также его дальнейшим идентификации и анализу. В настоящем обзоре обобщены существующие способы пробоотбора микропластика из природных вод и донных отложений и методы пробоподготовки.

ОТБОР ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ МИКРОПЛАСТИКА

Пробоотбор является важным этапом оценки содержания микропластика в водных экосистемах. В данном разделе описаны основные способы отбора микропластика из природных вод и донных отложений.

Отбор водных проб. Как уже упоминалось, концентрация микропластика размером более 300 мкм в поверхностных водах может быть достаточно низкой (порядка 10^{-3} частиц/л [16]), в связи с чем вопрос представительности отбираемой пробы является очень важным. Вследствие таких небольших содержаний микропластика авторы работы [16] считают, что минимальный объем представительный пробы воды должен составлять 500 л. Однако на практике объем пробы сильно варьируется (от 100 мл до 2000 л [66]) и зависит главным образом от способа пробоотбора.

Наиболее распространенным способом пробоотбора микропластика из природных вод являются сети, предназначенные для отбора планктона. Данные сети тралят с помощью лодок и собирают весь микропластик с размером, пре-

вышающим диаметр ячеек сети. Чаще всего используют нейстонные сети и сети Манта (рис. 1) с размером ячеек 333 мкм, которые позволяют отбирать микропластик из приповерхностного слоя воды [66]. Принципиальным различием между нейстонной сетью и сетью Манта является глубина отбора пробы. Сеть Манта (благодаря “плавникам” или поплавкам) обычно подходит для отбора из приповерхностного слоя на глубине до 15–25 см, тогда как нейстонная сеть способна работать в слое воды на глубине до 50 см [67]. В настоящее время сеть Манта наиболее часто используют для поверхностного отбора проб микропластика как из морских, так и пресных вод [67]. Также используют планктонные сети с меньшим размером ячеек (100 мкм). Важно отметить, что размер ячеек очень сильно влияет на количество отобранного микропластика. Например, использование сетки с размером ячеек 100 мкм позволило отобрать в 74 раза больше частиц микропластика, чем при использовании нейстонной сети (333 мкм) [68]. В работе [69] сравнили эффективность отбора микропластика с помощью сеток с размером ячеек 100, 333 и 500 мкм. Показано, что отбор проб с помощью сеток с размером ячеек 100 мкм приводит к увеличению концентрации микропластика в 2.5 и 10 раз по сравнению с использованием сеток с ячейками 333 и 500 мкм соответственно. Оценка концентрации микропластика в р. Сене (Париж) также показала большую эффективность сети с мелкой ячейкой [70]. В работе использовали планктонную (80 мкм) и нейстонную сети (333 мкм); авторы показали, что планктонная сеть позволила отобрать 30 частиц/м³, тогда как нейстонная сеть – всего лишь 0.35 частиц/м³. Однако планктонные сети с небольшим диаметром ячеек могут быстро забиваться органическим веществом и частицами, взвешенными в воде, что ограничивает объем отбираемой пробы [17, 66, 71]. Несмотря на то, что нейстонные сети не позволяют отбирать из морской воды

микропластик размером менее 333 мкм, их использование рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США [72] и технической подгруппой по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза (EU Marine Strategy Framework Directive (MSFD)) [73].

Помимо нейстонных сетей, для отбора микропластика используют насосы, которые позволяют отбирать пробы с различной глубины, тогда как нейстонные сети – только с приповерхностного слоя воды (до 0.5 м). Такие насосы можно устанавливать как на борту судна, так и на берегу. При использовании насосов пробы воды могут подаваться на каскадные фильтрационные установки, которые позволяют сразу получать несколько размерных фракций микропластика [66]. Также для отбора воды используют ведра или ковши, которыми воду черпают и затем пропускают через сито с необходимым размером ячеек [68].

Поскольку некоторые микропластики (например, ПЭ и ПП) имеют плотность ниже, чем плотность воды, они могут концентрироваться на ее поверхности. Для отбора поверхностного слоя воды (около 60 мкм) используется специальное устройство (рис. 2), представляющее собой вращающийся барабан, который касается поверхности воды и за счет сил поверхностного натяжения отбирает тонкую пленку с поверхности воды [74]. Однако данное устройство можно эффективно использовать только в безветренную погоду [74]. Данным способом отобранные микрочастицы ПЭ, ПП и ПС из поверхностного микрослоя морской воды в прибрежной зоне Сингапура [75].

Еще один способ отбора микропластика из природных вод – проточное центрифугирование (или центрифугирование в непрерывном потоке). Данный способ позволяет непрерывно прокачивать большой объем воды через проточную центрифугу и удерживать взвешенные частицы. В работе [76] показана высокая эффек-

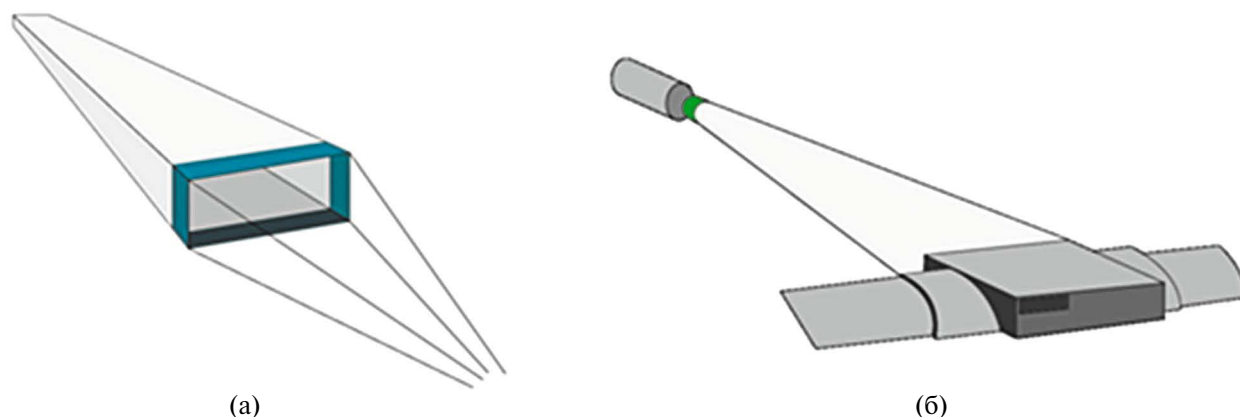


Рис. 1. Нейстонная сеть (а) и сеть Манта (б) для отбора микропластика из природных вод.

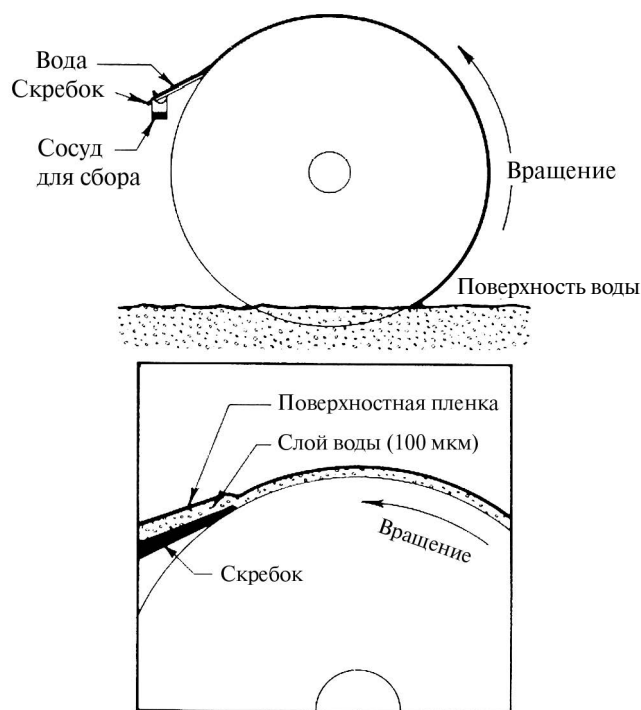


Рис. 2. Устройство для отбора поверхностного микрослоя воды.

тивность проточного центрифугирования при выделении различных типов микропластика размером от 1 мкм до 1 мм и плотностью от 0.94 до 1.63 г/см³. Данный способ также был использован для отбора микропластика из р. Эльбы [77]. Кроме того, показана эффективность проточного центрифугирования для отбора нанопластика (менее 1 мкм) [78]. Помимо проточного центрифугирования, авторы показали высокую эффективность гидроциклонов для отбора микропластика из природных вод [77]. По своей конструкции и принципу действия гидроциклоны сходны с обычными циклонами с тем лишь отличием, что на вход гидроциклона подается не воздушный поток, а суспензия.

Наиболее простым способом пробоотбора микропластика из поверхностных вод является отбор воды с помощью бутылок. Обычно для этого используют предварительно подготовленные (очищенные) пластиковые или стеклянные бутылки. Например, в работе [79] для отбора проб воды использовали пластиковые бутылки объемом 100 мл. Необходимо отметить, что использование пластиковой тары может приводить к загрязнению пробы, поэтому рекомендуется использовать стеклянные или металлические сосуды. В целом одним из недостатков такого способа пробоотбора является недостаточная представительность пробы вследствие ее ограниченного объема. В работе [80] сравнивали эффективность отбора микропластика нейстонной

сетью (335 мкм) и стеклянной бутылкой (1 л). Показано, что при отборе пробы воды в бутылку выделено на три порядка больше частиц микропластика (5.9 частиц/л), чем нейстонной сетью (0.005 частиц/л). Отобранные в бутылку частицы микропластика характеризовались наличием мелкой фракции, а доля неволокнистых частиц была выше, чем при отборе проб нейстонной сетью. Таким образом, нейстонные сети не позволяют достоверно оценить степень загрязнения воды мелким микропластиком (менее 333 мкм) и тем более нанопластиком. Необходимо отметить, что поскольку численная концентрация (число частиц в единице объема) микропластика увеличивается с уменьшением размера частиц, проба небольшого объема (до 1 л) может быть вполне представительной для микропластика небольшого размера (менее 100 мкм) или для нанопластика.

Вопрос представительности пробы, конечно, является важным с точки зрения аналитической химии. Использование нейстонных сетей – это хороший и достаточно простой (хотя и требует наличия лодки) способ пробоотбора, позволяющий отбирать пробы большого объема (более 0.5 м³). Однако данный способ имеет ограничение, связанное с размером отбираемых частиц микропластика, что не позволяет оценить содержание частиц микропластика размером, например, менее 0.3 мм. Использование проточного центрифугирования для отбора микропластика позволяет отбирать частицы размером от 1 мкм до 1 мм и при этом прокачивать пробы воды объемом не менее 1 м³ [71]. Однако проточное центрифугирование требует применения сложного и дорогостоящего оборудования, что ограничивает широкое применение данного способа. Отбор проб воды в бутылки является простым и надежным способом отбора микропластика, который не приводит к дискриминации мелких фракций микропластика, однако оценка представительности таких проб все-таки требует особого внимания исследователей.

Отбор проб донных отложений. Как правило, для пробоотбора донных отложений используют различного размера боксеры (дночерпатели) или грейферные пробоотборники (ковши), которые устанавливаются на судах и позволяют отбирать пробы различного объема с различной глубины [66, 71, 81]. Боксер представляет собой пробозаборную коробку, в нижней части которой располагаются одна или две створки; после соприкосновения с дном створки закрываются с помощью специального механизма, отбирая верхний слой донных отложений, после чего бокс с пробой донных отложений поднимается на судно. Грейферный ковш представляет собой две створки, которые с помощью специального механизма закрываются при соприкосновении с дном и отбирают пробу донных отло-

жений. Фото боксера и грейферного ковша представлены на рис. 3. Ковши и боксеры изготавливают из металла.

При отборе донных отложений представительность проб не менее важна, чем при отборе водных проб. В работе [66] сообщается, что по данным различных исследований масса и объем отобранных проб донных отложений значительно варьируется (от 25 г до 3 кг), при этом масса проб может указываться как для мокрых донных отложений, так и для высушенных. Согласно рекомендациям Национального управления океанических и атмосферных исследований США [72] необходимо отбирать 400 г донных отложений с последующим высушиванием и взвешиванием для оценки содержания сухого вещества. Нужно отметить, что содержание микропластика зависит и от глубины отбора донных отложений. Например, в работе [82] показано, что верхний слой (до 5 см) пляжного песка содержит больше микропластика, чем верхние 10 см. В соответствии с рекомендациями технической подгруппы по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза (MSFD) необходимо отбирать верхние 5 см донных отложений [73].

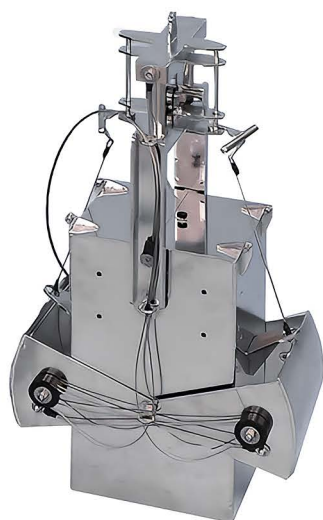
Что касается пляжей, то на них пробы обычно отбирают металлическими лопатами, шпателями, ложками и т.п. предпочтительно не в пластиковую тару, чтобы избежать возможного загрязнения проб [81]. Авторы рекомендуют отбирать на пляжах пробы верхнего слоя песка (5 см) общим объемом около 4.5 л с помощью металлической лопаты в предварительно подготовленную и очищенную стеклянную тару [83].

ПРОБОПОДГОТОВКА

Основной задачей стадии пробоподготовки является отделение микропластика от всех мешающих компонентов природных вод и донных отложений, которые были отобраны вместе с микропластиком. К таким мешающим компонентам относятся твердые минеральные частицы и органическое вещество как растительного, так и животного происхождения. Отделение микропластика от данных мешающих компонентов пробы является важнейшей стадией, необходимой для последующей корректной идентификации и анализа. В целом методы выделения микропластика можно разделить на четыре группы:

- методы разделения частиц по размеру;
- методы разделения частиц по плотности;
- методы, основанные на разложении природного органического вещества пробы;
- нетрадиционные методы выделения микропластика (выделение в масляную фазу).

Как правило, вследствие сложности и многокомпонентности образцов природных вод и донных отложений для выделения микропластика применяют комплекс упомянутых выше взаимодополняющих методов. Методы разделения частиц по плотности нацелены на удаление из отобранных проб минеральных частиц, а методы, основанные на химическом разложении проб, применяют для удаления органического вещества. Методы разделения по размеру используют в качестве вспомогательных как при разделении по плотности, так и при химическом разложении проб. В данном разделе подробно рассмотрена каждая группа методов.



(a)



(б)

Рис. 3. Фотографии боксера (а) и грейферного ковша (б) для отбора донных отложений.

Разделение частиц по размеру. Методы разделения частиц по размеру, такие как просеивание или фильтрации, всегда используют при пробоподготовке микропластика. Стоит отметить, что используемые на стадии пробоотбора нейстонные сети по сути выделяют микропластик из воды на основании его размера. Основная задача методов разделения частиц по размеру состоит в уменьшении объема проб воды или донных отложений для дальнейшего разделения по плотности или разложения природного органического вещества. Кроме этого, методы разделения по размеру используют в качестве вспомогательных при разделении частиц по плотности или при химическом разложении проб.

Просеивание является наиболее часто используемым методом выделения микропластика из проб воды и донных отложений, позволяющим убрать фракцию мелких частиц [84]. Как правило, для этого используют либо одно сито, либо каскад из нескольких сит, размер ячеек которых в зависимости от исследовательских задач может варьироваться в широком диапазоне (от 38 мкм до 4.75 мм) [85]. Обычно используют сита из нержавеющей стали или меди.

Помимо сит, для выделения микропластика из проб воды и супернатанта донных отложений используют мембранные фильтры [66, 84]. Наиболее часто применяют фильтры из стекловолокна, а также мембранные фильтры из нитроцеллюлозы и поликарбоната [84, 85]. Размер пор фильтров может варьироваться от 0.45 до 20 мкм [86, 87]. Несмотря на свою простоту, существенным недостатком мембранной фильтрации является ее невысокая эффективность вследствие забивания пор мембраны [88]. Частично забивания пор можно избежать с помощью предварительного отстаивания пробы для отделения более тяжелых частиц, предварительной фильтрации или использования флокулянтов [88].

Разделение частиц по плотности. Микропластик можно отделить от минеральных частиц, основываясь на разнице их плотностей [66, 71]. Такое разделение особенно актуально при исследовании проб донных отложений вследствие большого количества в них минеральных частиц. Принцип метода заключается в диспергировании (перемешивании, встряхивании или аэрации) образцов донных отложений в концентрированных или насыщенных растворах различных солей, в результате чего более плотные минеральные частицы (порядка 2.65 г/см³) оседают, а менее плотные частицы микропластика (как правило, 0.9–1.4 г/см³) концентрируются на поверхности суспензии и могут быть отделены при помощи делительной воронки или декантации.

Для такого разделения чаще всего используют растворы NaCl, CaCl₂, NaI, NaBr, ZnBr₂, ZnCl₂. Хлорид натрия является наиболее доступным, дешевым и нетоксичным реагентом для выделения микропластика небольшой плотности, например ПЭ (0.90–0.97 г/см³) и ПП (0.90–0.91 г/см³). Следует отметить, что использование NaCl рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США [72], а также технической подгруппой по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза [73]. Насыщенный раствор NaCl (1.2 г/см³) впервые использован для выделения микропластика из донных отложений Томпсоном и соавт. [3]. Авторы добавляли донные отложения в насыщенный раствор NaCl, перемешивали в течение 30 с и спустя 2 мин фильтровали супернатант для последующей идентификации и анализа. Этот же способ выделения микропластика из донных отложений использовали в работе [89]. В работе [90] применяли этот подход с небольшими модификациями: 1 кг влажных донных отложений добавляли в 3 л насыщенного раствора NaCl, перемешивали в течение 2 мин и спустя 2 ч после осаждения минеральных частиц супернатант, содержащий микропластик, пропускали через сито (38 мкм). В работе [91] для извлечения микропластика также брали 1 кг донных отложений, однако перемешивание в растворе NaCl вели в течение 1–2 ч и затем после 15 мин отстаивания фильтровали супернатант. Таким образом, время перемешивания и отстаивания суспензии варьируется от исследования к исследованию и зависит от размерного распределения донных отложений. Для увеличения эффективности выделения микропластика помимо перемешивания может использоваться аэрация суспензии, т.е. прокачивание через нее воздуха, что способствует подъему менее плотных частиц микропластика к поверхности [92, 93]. Кроме этого, для повышения эффективности выделения можно повторять процедуру выделения несколько раз. Например, показано, что эффективность извлечения ПП из проб донных отложений с использованием раствора NaCl может достигать 61, 83 и 93% после одно-, двух- и трехкратного повторения процедуры выделения соответственно [88].

Несмотря на свою доступность и экологичность, раствор NaCl менее эффективен для выделения плотных микропластиков, например ПВХ или ПЭТ, плотность которых составляет около 1.4 г/см³; в таком случае используют растворы других неорганических солей более высокой плотности. Например, для выделения микропластика из донных отложений Балтийского моря у берегов Германии использовали раствор CaCl₂ плотностью 1.35 г/см³ [93]. Показано, что эффективность выделения микропластика уве-

личивается с увеличением плотности солевого раствора [94]. Так, NaCl (1.2 г/см^3) обеспечивает более низкую степень выделения (80–95%, за исключением ПВХ и ПЭТ) по сравнению с NaBr (1.4 г/см^3), NaI (1.6 г/см^3) и ZnBr_2 (1.7 г/см^3), а также низкую повторяемость результатов [94]. Степень выделения раствором NaCl наиболее плотных ПВХ и ПЭТ (плотность около 1.4 г/см^3) размером 800–1000 мкм имеет особенно низкие значения, которые составили порядка 65–70%. Самые плотные растворы NaI и ZnBr_2 показали самую высокую эффективность выделения микропластика (90–99% в зависимости от размера микропластика), а также высокую повторяемость результатов [94]. Кроме этого, показано, что для достижения указанной эффективности выделения с использованием NaCl необходимо трижды повторить процедуру, тогда в случае NaI и ZnBr_2 достаточно лишь одной процедуры выделения. Раствор NaI (1.8 г/см^3) также успешно применяли для выделения микропластика из “морского снега” [95], который представляет собой смесь частиц остатков животных, фекалий, фитопланктона, бактерий и неорганических частиц.

Предложен портативный сепаратор микропластика из донных отложений и показана его 95.8%-ная эффективность с использованием раствора соли цинка (ZnCl_2 , плотность 1.5 г/см^3) [96]. Сепаратор представляет собой трубку, разделенную посередине шаровым клапаном; после осаждения минеральных частиц и всплытия микропластика клапан перекрывается, и супернатант, содержащий микропластик, может сливаться для дальнейшего исследования (рис. 4). Для разделения с использованием данного пор-

тативного сепаратора брали 30–50 г сухих донных отложений и 700 мл раствора ZnCl_2 .

Имхов и соавт. [97] также сконструировали сепаратор для выделения микропластика из донных отложений (Munich Plastic Sediment Separator (MPSS)) и показали высокую эффективность (95.5–100%) раствора ZnCl_2 ($1.6\text{--}1.7 \text{ г/см}^3$) при выделении мелкого и крупного микропластика (рис. 5). В отличие от упомянутого выше портативного сепаратора, данное устройство позволяет выделять микропластик из донных отложений объемом до 6 л. В процессе разделения частицы микропластика в сепараторе конической формы всплывают и концентрируются в небольшой съемной камере объемом 68 мл. После разделения данная съемная камера может быть напрямую соединена с системой вакуумной фильтрации для осаждения микропластика на фильтр [97].

В целом по данным работы [98] средняя эффективность выделения микропластика растворами NaCl, NaI и ZnCl_2 составляет 81, 98 и 91% соответственно. При этом для полимеров низкой плотности показана самая высокая эффективность выделения (например, 93% ПП, 96% ПЭ и 95% ПС) и, наоборот, для полимеров высокой плотности – более низкая (73% ПЭТ, 84% ПВХ) [98]. К недостаткам использования данных солей можно отнести их высокую стоимость, а в случае солей цинка еще и токсичность. Что касается высокой стоимости, то предложен подход для восстановления отработанного раствора NaI, что позволяет его использовать повторно и таким образом сделать применение NaI экономически обоснованным [99]. В целом для извлечения микропластика различной

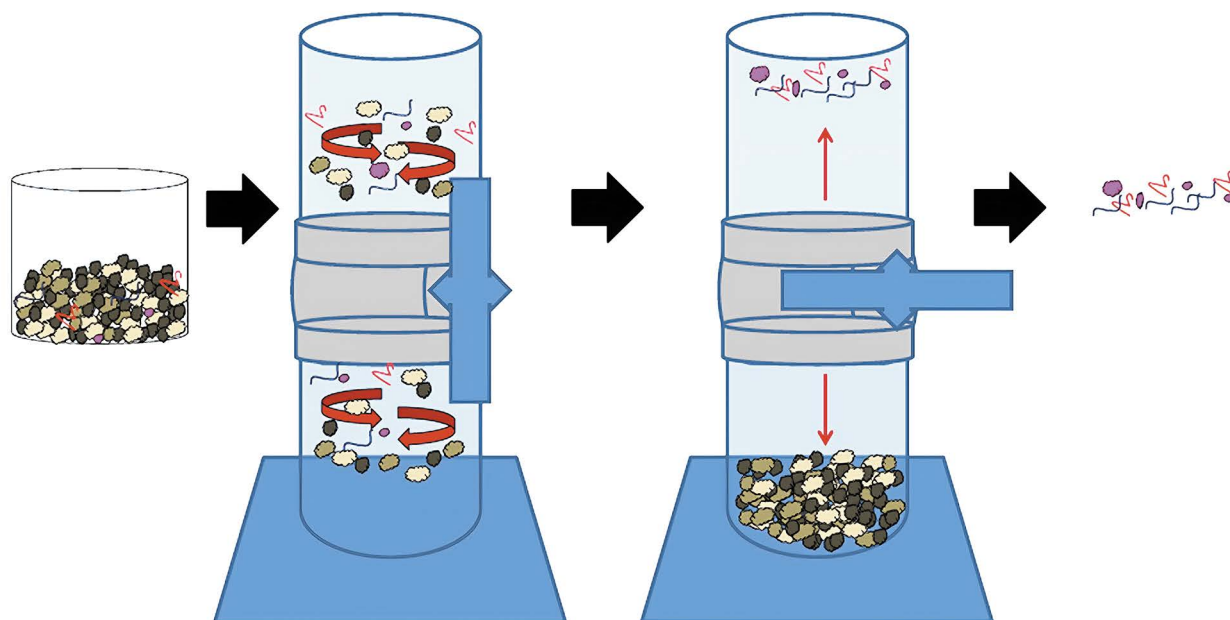


Рис. 4. Схематическое изображение процедуры выделения микропластика с помощью портативного сепаратора.



Рис. 5. Фото сепаратора микропластика из донных отложений MPSS. (а) Сепаратор, состоящий из двигателя, приводящего в движение мешалку, контейнера для донных отложений, конической колонны и разделительной камеры со встроенным фильтродержателем и камерой для образца; (б) разделительная камера с установленным фильтродержателем; (в) разделительная камера с отсоединенным фильтродержателем; (г) разделительная камера в режиме фильтрации; (д) стойка, контейнер для донных отложений и двигатель; (е) контейнер для донных отложений с мешалкой.

плотности наиболее предпочтительным является применение растворов NaI вследствие его достаточно высокой плотности, безопасности и возможности повторного использования.

Для снижения экономических затрат на выделение микропластика из донных отложений предложено применять двухстадийную процедуру выделения [92]. На первой стадии (стадии элютриации) используют раствор NaCl для уменьшения объема пробы и затем, на второй стадии, применяют более плотный раствор NaI [92]. Стадия элютриации является стадией предварительного разделения. На стадии элютриации в вертикально расположенную колонку с донными отложениями снизу вверх подают поток раствора NaCl, увлекающий за собой менее плотные частицы микропластика вместе с частью минеральных частиц в верхнюю часть колонки, где они собираются на сите [100]. Далее собранные на сите частицы разделяют при помощи раствора NaI. Авторы сообщают, что такой подход позволяет на 80% снизить массу исходного образца донных от-

ложений и соответственно расходы NaI [92]. В работе [101] такое двухстадийное разделение (элютриация и последующее выделение раствором NaI) позволило на 23 и 39% увеличить эффективность выделения из донных отложений волокон и гранул соответственно, а также на 100% увеличить эффективность выделения ПВХ. Данный подход также применяли для выделения микропластика из донных отложений близ о. Нордерней (Германия) [102]. Необходимо упомянуть, что элютриацию используют и как самостоятельный подход к выделению микропластика. Например, в работе [93] выделяли микропластик из донных отложений в насыщенном растворе NaCl. Сначала авторы перемешивали и аэрировали донные отложения в растворе NaCl и получали супернатант, обогащенный микропластиком. Далее с помощью насоса закачивали в стакан с донными отложениями свежий раствор NaCl и отбирали переливающуюся через край стакана суспензию, содержащую микропластик, которую затем фильтровали [93].

Помимо уже упомянутых часто применяющихся растворов солей, описано использование насыщенных растворов формиата калия (HCOOK , плотность 1.5 г/см^3) [103]. При помощи раствора HCOOK выделяли микропластик из донных отложений отдаленных озер Тибетского нагорья и в результате обнаружили ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ и ПВХ [103]. Для выделения микропластика применяли дигидрат вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и поливольфрамат натрия ($3\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 9\text{WO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$), которые также образуют растворы необходимой плотности (1.4 г/см^3) [104, 105]. В работе [104] показано преимущество $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при выделении микропластика из донных отложений по сравнению с NaCl (1.2 г/см^3) и элютриацией, которые позволили выделить 210, 90 и 50 частиц/кг соответственно. Необходимо отметить, что применение $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ легло в основу стандартизованного метода мониторинга микропластика в донных отложениях [83], тогда как поливольфрамат натрия как относительно дорогостоящий реагент не подходит для мониторинга микропластика в окружающей среде [71].

В работе [106] для выделения микропластика из модельных смесей, имитирующих взвешенное вещество природных вод, использовали более “экзотические” жидкие среды, такие как раствор сахара (1.1 г/см^3) и оливковое масло ($0.8\text{--}0.92 \text{ г/см}^3$). Показано, что эффективность раствора сахара и оливкового масла достаточно низкая (64.7 и 79.2% соответственно) по сравнению с раствором ZnCl_2 (1.6 г/см^3), эффективность которого составила 96.8% [106].

Форма и размер частиц микропластика также могут влиять на эффективность их выделения. В работе [98] установлено, что эффективность выделения микропластика в форме волокон, пены, пленок и фрагментов/гранул составляет в среднем 79, 65, 91 и 89% соответственно. Что касается размера микропластика, то авторы сообщают, что эффективность выделения микропластика увеличивается с увеличением размера частиц. Так, средняя эффективность выделения микропластика размером 0.05–0.5, 0.5–1 и 1–5 мм из сложных природных образцов составляет 73, 94 и 93% соответственно [98].

Методы, основанные на разложении природного органического вещества пробы. Особенностью проб природных вод и донных отложений является присутствие органического вещества (например, фито- и зоопланктона, остатков водных организмов, бактериальных пленок), которое может мешать выделению и идентификации микропластика. Для удаления органического вещества используют подходы, основанные на его химическом разложении. Наиболее часто для этих целей используют окислительное (67%) и щелочное (20%) разложение как инди-

видуально, так и совместно с другими подходами. Реже используют кислотное (9%) и ферментативное (6%) разложение [98].

Окислительное разложение. Обработка пероксидом водорода (H_2O_2) твердого остатка проб воды и донных отложений, выделенного с использованием методов разделения частиц по размеру и плотности, является эффективным способом удаления органического вещества. Установлено, что средняя эффективность окислительного разложения при удалении органического вещества из проб микропластика составляет 75% [98]. Чаще всего для разложения используют H_2O_2 с концентрацией 30–35% [92, 97], который может эффективно удалять органическое вещество, однако также используют и более низкие концентрации, например 15% [95], 10% [83] и 6% [107]. Важным параметром при этом является не только концентрация H_2O_2 , но и температура и время разложения. Окислительное разложение проводят как при комнатной температуре [83, 92, 97], так и при повышенных температурах [107], вплоть до 100°C [108]. Продолжительность и температура обработки пробы H_2O_2 варьируется от работы к работе, при этом эффективность разложения, очевидно, зависит от количества и состава органического вещества в исследуемых пробах. Например, в работе [92] пробы донных отложений подвергали воздействию H_2O_2 (35%) при комнатной температуре в течение 7 дней, в работе [109] использовали обработку H_2O_2 (30%) в течение 24 ч, тогда как авторы работы [83] проводили обработку 10%-ным H_2O_2 в течение 18 ч. В работе [33] авторы обрабатывали собранный в озерах и водохранилищах нейстонной сетью микропластик 15%-ным H_2O_2 в течение 24 ч при 60°C . Сообщается [107] об эффективном удалении органического вещества при использовании 6%-ного H_2O_2 в течение 24 ч при 70°C . В работе [110] ступенчато увеличивали температуру разложения H_2O_2 (30%): сначала 1 ч при 60°C и затем 7 ч при 100°C .

Помимо чистого H_2O_2 для разложения органического вещества также используют реагент Фентона, который представляет собой смесь H_2O_2 (30%) и раствора, содержащего ионы Fe(II) . В присутствии ионов Fe(II) пероксид водорода образует гидроксил-радикалы, которые являются сильными окислителями органических веществ. Использование реагента Фентона рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США для удаления органического вещества из морских проб воды и донных отложений [72]. Для разложения к пробе добавляют 20 мл раствора Fe(II) и 20 мл H_2O_2 (30%), затем нагревают до 75°C и выдерживают до начала кипения раствора. Данный подход также используют для обработки проб пресных вод [106].

Для разложения органического вещества в природных пробах применяют также гипохлорит натрия (NaClO). В работе [111] сравнили разложение растительного органического вещества (листьев и веток) с использованием H_2O_2 (30 и 50%), реагента Фентона и раствора NaClO (7.5 и 10%). Показано, что NaClO обладает наибольшей эффективностью разложения органического вещества и при этом не вызывает деградацию микропластика. Показана высокая эффективность разложения растительного органического вещества при концентрациях NaClO 7.5 и 10% и 40–50°C. Последнее крайне важно, поскольку H_2O_2 и реагент Фентона характеризуются низкой эффективностью разложения дерева [112].

Важным требованием к стадии разложения органического вещества является устойчивость микропластика к используемым реагентам и условия разложения. В работе [92] сообщается об устойчивости ПВХ, ПЭТ, нейлона, АБС-пластика, поликарбоната (ПК), полиуретана, ПП, ПЭ к обработке проб 35%-ным H_2O_2 в течение 7 дней. В целом окислительное разложение H_2O_2 считается достаточно “мягким” и не приводит к сильной деградации микропластика в пробах (по сравнению, например, с кислотным или щелочным разложением), однако сообщается, что окислительное разложение может приводить к изменению ИК-спектров с преобразованием Фурье и спектров комбинационного рассеяния и таким образом осложнять последующую идентификацию микропластика [98, 112]. Что касается температуры разложения, то очевидно, что повышение температуры может усиливать деградацию микропластика. Рабочая температура для таких распространенных полимеров, как ПП, ПЭ, ПЭТ, ПВХ колеблется в диапазоне 50–100°C, однако рекомендуется, чтобы температура разложения не превышала 50–70°C [98]. Исследование [113] также показало, что окислительное разложение при температурах выше 70°C может приводить к деградации микропластика.

Щелочное разложение. По сравнению с методами окислительного разложения щелочи (KOH и NaOH) менее эффективны при разложении органического вещества растительного происхождения [111, 114]. Вследствие своей способности разлагать жиры и белки щелочи особенно эффективны при удалении органического вещества животного происхождения [98], которое в значительном количестве содержится в водных экосистемах. Показана высокая эффективность щелочей при разложении тканей рыб и перьев птиц [112]. Кроме того, щелочи часто используются для оценки содержания микропластика в организмах водных обитателей. Например, 10%-ный раствор KOH

использовали для оценки содержания микропластика в рыбе Северного моря [115], а также рыбе и моллюсках, продаваемых в магазинах Макасара (Индонезия) и Калифорнии (США) [116]. В работе [117] установлено, что использование 10%-ного раствора KOH (24 ч при 60°C) позволяет эффективно разлагать ткани моллюсков, крабов и рыб и при этом не вызывает деградацию микропластика (за исключением ацетилцеллюлозы), тогда как 10 М раствор NaOH вызывает деградацию не только ацетилцеллюлозы, но и ПК и ПЭТ [117]. Однако в работе [118] отмечена частичная деградация ПВХ и ПЭТ (10–22%) в 10%-ном растворе KOH . Деградация ПЭТ, ПС и ПК в растворах NaOH и KOH наблюдалась в работах [111, 114]. Деградация ацетилцеллюлозы в 1 М растворе KOH (25°C) отмечена в работе [119]. Продемонстрировано [118], что 10%-ный раствор KOH (48 ч при 25–60°C) обладает наибольшей эффективностью (более 97%) при разложении тканей рыб по сравнению с 5 М раствором NaOH . Эффективность разложения гидроксидом натрия значительно зависит от температуры и увеличивается с 29 до 91% при возрастании температуры от 25 до 60°C. В работе [120] продемонстрирована эффективность 1 М раствора NaOH при повышенной температуре (1 ч при 60°C) при разложении тканей моллюсков.

По данным работы [98], средняя эффективность щелочного разложения при удалении органического вещества составляет 84%. В целом применение растворов KOH и NaOH достаточно эффективно при разложении органического вещества, при этом эффективность разложения возрастает при увеличении концентрации щелочи и температуры разложения. Гидроксид калия более эффективен при разложении органического вещества по сравнению с гидроксидом натрия. Поскольку щелочное разложение особенно эффективно при разложении органического вещества животного происхождения, его можно комбинировать с окислительным разложением при пробоподготовке сложных образцов, содержащих органическое вещество как растительного, так и животного происхождения.

Кислотное разложение. Для удаления органического вещества из проб микропластика также используют кислоты, чаще всего HNO_3 и HCl . Применение конц. HNO_3 (65%) при температурах выше 40°C (в течение 24 ч) позволяет почти на 100% удалять растительные остатки (частицы листьев и древесины) из проб микропластика [111]. Однако снижение температуры до 20°C приводит к снижению эффективности разложения до 74%. Снижение концентрации HNO_3 также приводит к снижению эффективности разложения органического вещества. Например, использование 20%-ной HNO_3 при 20°C снижа-

ет эффективность разложения с 74 до 20% [111]. В работе [108] показана высокая эффективность (80–90%) конц. HNO_3 (1 ч при 60°C) при разложении органического вещества растительного происхождения. Конц. HNO_3 и HCl также эффективны при разложении органического вещества животного происхождения, что показано на примере тканей моллюсков [121] и рыб [118, 122]. При этом соляная кислота менее эффективна при разложении органического вещества [66, 111]. Например, показано, что эффективность разложения растительного органического вещества в 10 и 37%-ной HCl (24 ч при температурах от 20 до 70°C) варьируется в диапазоне 25–65% с тенденцией к увеличению эффективности с повышением концентрации кислоты и температуры разложения [111].

Таким образом, сильные минеральные кислоты характеризуются высокой эффективностью разложения органического вещества как растительного, так и животного происхождения. Помимо органического вещества, кислоты могут растворять частицы раковин моллюсков, имеющие карбонатную основу [111]. Основным недостатком методов кислотного разложения является возможная деградация микропластика. Например, показано [111], что применение HNO_3 и HCl может приводить к полному растворению полиамида (ПА, или нейлона), а также деградации ПС и ПЭТ, что подтверждается результатами других работ [108, 117, 118, 122]. Кроме того, сообщается [118] о деградации (оплавлении и обесцвечивании) ПЭ, ПП и ПЭТ под действием HCl и HNO_3 . С другой стороны, в работе [111] показано, что ПЭ, ПП, ПС и ПЭТ устойчивы к действию разб. и конц. HNO_3 и HCl при температурах от 20 до 70°C (за исключением ПС и ПЭТ, которые неустойчивы в присутствии 65%-ной HNO_3 при 60–70°C). Рекомендуется использовать невысокие температуры разложения (не выше 60°C), чтобы избежать или минимизировать деградацию микропластика. Например, несмотря на неустойчивость ПА к кислотам, он устойчив к действию 10%-ной HCl при 20°C [111]. Также показано, что замачивание ПЭ, ПС, ПЭТ, ПВХ в HNO_3 при комнатной температуре в течение 1 мес не привело к их значимой деградации за исключением нейлона [122].

Таким образом, азотная кислота характеризуется высокой эффективностью разложения органического вещества только при использовании концентрированных растворов, а также повышенной температуры разложения (более 40°C). Такие условия разложения могут негативно воздействовать на микропластик и вызывать его деградацию вплоть до полного разрушения, что приведет к заниженной оценке содержания микропластика в анализируемых пробах. В свя-

зи с этим не рекомендуется использование концентрированных кислот (65–69%-ная HNO_3 , (15%-ная HCl) при пробоподготовке микропластика [98].

Ферментативное разложение. Использование ферментов — достаточно эффективный способ разложения органического вещества при подготовке проб микропластика. В отличие от методов химического разложения (окислительного, щелочного, кислотного), ферментативное разложение не предполагает использование опасных реагентов, а также не вызывает деградацию микропластика. Показана >97%-ная эффективность протеиназы К (2 ч при 50°C) при разложении проб зоопланктона [123]. Недостатком, например, протеиназы К является ее высокая стоимость. Однако для разложения органического вещества применяют и менее дорогостоящие используемые в промышленности ферменты. Например, фермент Corolase 7089 (1 ч при 60°C) показал эффективность $93 \pm 10\%$ при разложении тканей моллюсков [120]. В работе [124] сравнивали эффективность коллагеназы, папаина и трипсина при разложении тканей моллюсков (30 мин при 38–42°C), где трипсин показал наибольшую среднюю эффективность разложения (88%), тогда как средняя эффективность в случае коллагеназы и папаина составила 76 и 72% соответственно. При этом авторы не выявили никаких изменений в форме, цвете, размере частиц ПЭ, ПП, ПВХ, ПЭТ и ПА [124]. Часто для увеличения эффективности ферментативное разложение комбинируют с окислительным. Например, после разложения промышленной смесью ферментов (60 ч при 45°C) для удаления продуктов разложения пробу донных отложений обрабатывали 30%-ным H_2O_2 [125]. В работе [126] для разложения тканей рыбы использовали протеиназу К (500 мг/мл, 2 ч при 50°C) в растворе CaCl_2 (для активации фермента), после чего неразложившийся остаток в течение ночи обрабатывали 30%-ным H_2O_2 для разложения оставшегося хитина. При такой методике авторы достигли эффективности разложения 97%, при этом не наблюдали изменений в форме, цвете и размере частиц микропластика.

Предложено два подхода к ферментативному разложению органического вещества в природных образцах: базовый и универсальный [127]. Базовый 13-дневный протокол предназначен для разложения органического вещества проб морской воды и включает последовательную обработку проб ферментами и H_2O_2 :

- 1) додецилсульфат натрия (1 день);
- 2) протеаза (1 день, pH 9, 50°C);
- 3) целлюлаза (4 дня, pH 5, 50°C);
- 4) 35%-ный H_2O_2 (1 день, 50°C);
- 5) хитиназа (5 дней, pH 5, 37°C);

6) 35%-ный H_2O_2 (1 день, 37°C).

Универсальный 12-дневный протокол позволяет работать с пробами более сложного состава (например, пробами пресных вод, донных отложений, сточных вод, тканей моллюсков, рыб). Данный протокол, помимо ряда прочих изменений, включает дополнительные стадии обработки пробы амилазой и липазой для разложения проб с большим содержанием липидов и полисахаридов, таких как пищевые продукты, биота, водные пробы с высоким содержанием органического вещества растительного происхождения, водорослей и т.д. [127].

Таким образом, ферментативное разложение является достаточно эффективным способом удаления органического вещества из проб микропластика, однако этот способ мало распространен в настоящее время. Вероятно, способы ферментативного разложения органического вещества требуют дальнейшего развития с точки зрения снижения стоимости используемых ферментов, уменьшения времени разложения, а также увеличения эффективности разложения без использования дополнительных стадий разложений (например, H_2O_2). Кроме того, стоит отметить, что применение различных ферментов может требовать различных условий разложения (температуры и pH) на каждой стадии, что усложняет процедуру разложения в целом.

Выделение в масляную фазу. Интересный способ извлечения микропластика из проб воды и донных отложений — выделение с помощью масла. Принцип выделения основан на олеофильности микропластика и способности переходить из водной фазы в масляную. Впервые данный способ использован в работе [125], в которой авторы показали высокую эффективность (в среднем 96.1%) рапсового масла (канолы) при извлечении микропластика различной плотности и формы. В том числе показана высокая эффективность выделения ПВХ (94.9%) и волокон (92.7%). Для выделения брали 50 г донных отложений и диспергировали в 100 мл воды, затем добавляли 5 мл масла, встряхивали в течение 30 с и после расслоения эмульсии отделяли масляную фазу с помощью делительной воронки. Далее масло, содержащее микропластик, фильтровали и промывали спиртом для удаления остатков масла, мешающего последующему анализу микропластика. Авторы сравнили выделение микропластика с помощью масла с выделением в растворах CaCl_2 ($1.35\text{--}1.4\text{ г/см}^3$) [90] и NaI (1.8 г/см^3) [85], которые показали меньшую эффективность — 69.0 и 83.3% соответственно. Помимо высокой эффективности, выделение микропластика с помощью масла является относительно быстрым, недорогим и экологически безопасным способом [125]; авторы также продемонстрировали эффективность выделения

микропластика с помощью масла из проб морской воды. Предложенный подход использовали в работе [128] для выделения микропластика из проб донных отложений р. Св. Лаврентия (Канада); авторы показали, что концентрация микропластика в речных донных отложениях варьируется в диапазоне 65–7562 частиц/кг (в среднем 832 частиц/кг).

Предложена методика выделения микропластика из проб взвешенных частиц морской и речной воды, отобранных нейстонной сетью, а также из проб морских донных отложений с применением касторового масла [129]. Сначала изучили эффективность методики путем выделения искусственно добавленного микропластика (ПП, ПС, ПЭТ и полиметилметакрилат) в природные образцы и установили, что средняя эффективность извлечения микропластика составила $99 \pm 4\%$. Помимо эффективности выделения микропластика, авторы оценили возможности уменьшения объема пробы при использовании предложенной методики. Показана возможность уменьшения объема пробы на 91–97% для дальнейшего исследования. Авторы также оценили эффективность извлечения нативного микропластика из взвешенного вещества р. Рейн [129]. Использование предложенной методики позволило выделить $74 \pm 13\%$ микропластика из взвешенного вещества р. Рейн. Авторы считают, что использование касторового масла предпочтительнее рапсового (канолы) вследствие большей вязкости первого, что позволяет формировать более толстую оболочку вокруг частицы микропластика и таким образом снижать общую плотность модифицированной частицы, благодаря чему микропластик быстрее всплывает [129].

Помимо прямого выделения микропластика в масляную фазу, масло используется для повышения эффективности разделения частиц по плотности. Например, в работе [126] для выделения микропластика из донных отложений Северного моря у берегов Нидерландов применяли классический подход, основанный на использовании насыщенного раствора NaCl (1.2 г/см^3), при этом для повышения эффективности выделения в последний добавляли каплю оливкового масла.

В работе [130] сравнили несколько методов выделения микропластика из донных отложений, включая разделения по плотности в воде, масле [106], NaCl [3], NaI [101], а также в NaCl с каплей масла [126] и в системе вода–масло [125]. В результате для неплотных микропластиков (ПЭ) эффективность выделения чистым маслом (без воды, система твердое вещество–масло) оказалась самой низкой ($37 \pm 32\%$), тогда как для остальных способов составила $84 \pm 17\%$. Для более плотных микропластиков (ПА, полиэфирсульфона и ПЭТ)

вода и чистое масло (без воды, система твердое вещество—масло) показали очень низкую степень извлечения (в среднем 6%), тогда как системы NaI—масло и NaCl—масло оказались наиболее эффективными: 71 ± 17 и $46 \pm 26\%$ соответственно. Система вода—масло и раствор NaCl показали промежуточное значение эффективности выделения плотных микропластиков — 26 ± 20 и $29 \pm 22\%$ соответственно [130].

Способ выделения микропластика с помощью масла имеет ограничение, связанное с органическим веществом, покрывающим как минеральные частицы, так и частицы микропластика. Такие биопленки на поверхности частиц снижают эффективность выделения микропластика, поэтому в таких случаях рекомендуется предварительно разлагать органическое вещество в пробах, например с помощью H_2O_2 или ферментов [125, 129].

* * *

В обзоре подробно описаны существующие подходы к отбору и подготовке проб воды и донных отложений при оценке содержания в них микропластика. Пробоотбор является важным этапом оценки содержания микропластика в окружающей среде. При пробоотборе важным фактором является представительность отбираемой пробы, что особенно важно при отборе проб воды. Несмотря на частое применение, нейстонные сети, к сожалению, приводят к значительному занижению содержания микропластика в природных водах вследствие дискриминации частиц размером менее 333 мкм. В то же время использование сетей с меньшим размером ячеек может приводить к их быстрому забиванию и снижению эффективности пробоотбора. Использование насосов и сит с этой точки зрения более предпочтительно, поскольку позволяет использовать сита с меньшим размером ячеек и при этом контролировать скорость потока для оценки концентрации микропластика в пробе. Вместо насосов можно использовать бутылки/банки/ведра определенного объема и необходимые объемы воды пропускать через сита. Отбор проб небольшого объема с помощью бутылок является простым и надежным способом отбора микропластика, который не приводит к дискриминации мелких фракций, однако оценка представительности таких проб требует особого внимания исследователей. Что касается донных отложений, то выбор способов пробоотбора не так разнообразен. Как правило, используют боксфоры или грейферные ковши. А для отбора пляжного песка применяют металлические ложки, шпатели, совки, лопаты, при этом для обеспечения представительности пробы рекомендован отбор поверхностного слоя (2–3 см) с площади 50×50 см.

Для удаления природного органического вещества из твердого остатка проб воды и донных отложений наиболее предпочтительным является метод окислительного разложения, например, с использованием 30–35%-ного H_2O_2 , реагента Фентона и NaClO. Окислительное разложение позволяет достаточно эффективно удалять органическое вещество растительного происхождения из проб воды и донных отложений и при этом практически не вызывает деградацию микропластика, что важно для последующей идентификации. Повышение температуры увеличивает эффективность разложения, однако не рекомендуется длительное разложение при температурах выше 50°C из-за возможной деградации микропластика. Для разложения органического вещества животного происхождения наиболее эффективным является использование 10%-ного раствора КОН. Использование концентрированных кислот, несмотря на свою эффективность, не рекомендуется для разложения природного органического вещества вследствие деградации микропластика. Методы ферментативного разложения достаточно эффективны при разложении органического вещества и не вызывают деградацию микропластика, однако занимают больше времени и являются более сложными в исполнении по сравнению с методами химического разложения с точки зрения контроля температуры и pH.

Для отделения микропластика от минеральной фазы пробы наиболее предпочтительным является сочетание экологически безопасных насыщенных растворов NaCl и NaI, которое обеспечивает высокую эффективность выделения микропластика. Использование только насыщенного раствора NaCl (1.2 г/см^3) также вполне оправданно для выделения микропластика, поскольку обеспечивает хорошую эффективность выделения при минимальных экономических затратах.

Перспективным направлением является дальнейшее развитие и разработка новых эффективных методик выделения микропластика из природных вод и донных отложений на основе системы вода—масло. Олеофильные свойства микропластика могут позволить создать методике селективного выделения микропластика из сложных многокомпонентных природных образцов при помощи двухфазных жидкостных систем типа вода—масло. Помимо достаточно высокой эффективности, использование натуральных растительных масел экологически безопасно и экономически привлекательно.

В табл. 1 приведены примеры использования различных способов пробоотбора, а также методов пробоподготовки и идентификации при оценке содержания микропластика в природных водах и донных отложениях.

Таблица 1. Примеры использования различных способов пробоотбора, а также методов пробоподготовки и идентификации при оценке содержания микропластика в природных водах и донных отложениях

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
Вода					
Сеть Манта (330 мкм)	Просеивание (5 и 0.3 мм), Фильтрация (0.7 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	Реагент Фентона (75°C)	Оптическая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС)	[8]
Насос и сито (70 мкм)	Фильтрация (0.45 мкм)	—	30%-ный H ₂ O ₂	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС)	[14]
Нейстонная сеть	—	—	—	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[15]
Сеть Манта (333 мкм)	Просеивание (0.355, 1 и 4.75 мм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	2 М HCl	СЭМ-ЭДС	[20]
Сеть Манта (333 мкм)	Просеивание (250 мкм)	—	Реагент Фентона (75°C)	СЭМ-ЭДС	[23]
Насос и сито (333 мкм)	Фильтрация (1.2 мкм)	—	Протеиназа К	Оптическая микроскопия, СКР	[28]
Планктонная сеть (150 мкм)	Фильтрация (0.2 мкм)	Раствор HCOOK (1.6 г/см ³)	Смесь 10 М раствора КОН и 30%-ного H ₂ O ₂ (1 : 1)	Фурье-ИКС	[36]
Планктонная сеть (125 мкм)	Просеивание (500 и 300 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	Реагент Фентона (75°C)	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[37]
Бутылка	Фильтрация (20 и 5 мкм)	—	30%-ный H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[40]
Сеть Манта, бутылка	Просеивание 125 мкм	—	Реагент Фентона	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[41]
Ведро	Просеивание (50, 297 и 5000 мкм), фильтрация (0.8 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	35%-ный H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[46]

Продолжение табл. 1

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
Банка	Фильтрация (20 мкм)	—	—	Фурье-ИКС	[52]
Бутылка, сеть Манта	Проеивание (100 мкм)	—	30%-ный H_2O_2 (80°C)	Оптическая микроскопия	[68]
Вращающийся барабан, насос	Фильтрация (1.6 мкм)	—	—	ИК-спектроскопия, Фурье-ИКС	[75]
Планктонная сеть (80 мкм), сеть Манта (330 мкм)	Фильтрация (1.6 мкм)	—	—	Оптическая микроскопия	[70]
Бутылка, сито (40 мкм)	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	30%-ный H_2O_2 , 40%-ная HF	Оптическая микроскопия	[79]
Бутылка, нейстонная сеть (335 мкм)	Фильтрация (0.45 мкм)		—	Оптическая микроскопия	[80]
Насос и сито (50 мкм)	Фильтрация (0.45 мкм)		30%-ный H_2O_2	Фурье-ИКС	[86]
Канистра	Проеивание (55 мкм)	—	30%-ный H_2O_2	Оптическая микроскопия	[109]
Бутылка и сетка (100 мкм)	—	Выделение в масляную фазу	30%-ный H_2O_2	Флуоресцентная микроскопия	[128]
Сеть Манта (300 мкм)	Проеивание (1 мм), Фильтрация (10 мкм)	—	—	Флуоресцентная микроскопия, СКР	[110]
Нейстонная сеть (100 мкм)	Сито (500 мкм), фильтр (10 мкм)	Раствор ZnCl_2 (1.8 г/см ³)	Протеаза (50°C); целлюлаза (50°C); 35%-ный H_2O_2 (50°C); хитиназа (37°C); 35%-ный H_2O_2 (37°C)	Фурье-ИКС	[127]

Продолжение табл. 1

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
Донные отложения					
Бокорер	Фильтрация 1.6 мкм	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[3]
Грейферный ковш	Просеивание (20, 125 и 1000 мкм), фильтрация (2.7 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.6–1.8 г/см ³)	Смесь 30%-ного H ₂ O ₂ и 10%-ной H ₂ SO ₄ (10 : 1, 55°C)	Фурье-ИКС, пиролитическая газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (пиро-ГХ-МС)	[36]
Грейферный ковш	Просеивание (300 мкм)	Растворы метавольфрамата лития (1.6 г/см ³), NaCl	Реагент Фентона (75°C)	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[37]
Бокорер	–	Раствор ZnCl ₂ (1.5 г/см ³)	Реагент Фентона	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[41]
Бокорер	Просеивание (0.3 мм, 100 мкм)	Раствор NaCl	30%-ный H ₂ O ₂	Оптическая микроскопия	[68]
Грейферный ковш	Просеивание (38 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[90]
Грейферный ковш	Просеивание (63, 125, 250, 500 мкм и 1, 2, 4 мм)	Выделение в масляную фазу	30%-ный H ₂ O ₂	Флуоресцентная микроскопия	[128]
Мультикорер	Просеивание (30 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[96]
Пляжный песок					
Шпатель	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[3]
Лопата	Фильтрация (20 мкм)	36%-ный раствор NaCl	30%-ный H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[40]
Сэмплер для донных отложений	Просеивание (50, 297 и 5000 мкм), фильтрация (0.8 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	35%-ный H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[46]

Продолжение табл. 1

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
—	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	ИК-спектроскопия, Фурье-ИКС	[75]
Ложка	Просеивание (5 мм), фильтрация (0.45 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия	[82]
—	—	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	Фурье-ИКС	[89]
Совок	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, СЭМ, Фурье-ИКС	[91]
Ложка	Просеивание (1 мм)	Растворы NaCl (1.2 г/см ³), NaI (1.8 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, пиро-ГХ-МС	[92]
Стальной стакан	Просеивание (30 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	—	Фурье-ИКС	[96]
Стальная ложка	Просеивание (1 мм)	Растворы NaCl (1.2 г/см ³), NaI (1.8 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, термодесорбционная пиро-ГХ-МС	[102]
Лопата	Просеивание (1 мм), Фильтрация (1.2 мкм)	Раствор HCOOK (1.5 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, СЭМ, СКР	[103]
Ложка	Просеивание (55 мкм)	Раствор CaCl ₂ (1.30–1.35 г/см ³)	30% H ₂ O ₂	Оптическая микроскопия	[109]
Совок	Просеивание (5 мм)	Раствор ZnCl ₂ (1.6 г/см ³)	16 М HNO ₃ , 2 М NaOH, 30% H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[108]
Ложка	Фильтрация (10 мкм)	Растворы NaCl (1.2 г/см ³), NaI (1.8 г/см ³)	H ₂ O ₂	Флуоресцентная микроскопия, СКР	[110]

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23–13–00263. Работа соответствует тематике Госзадания ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Sci. Adv.* 2017. P. 3.
2. Carpenter E.J., Smith K.L. Plastics on the Sargasso sea surface // *Science*. 1972. V. 175. P. 1240.
3. Thompson R.C., Olson Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russell A.E. Lost at sea: Where is all the plastic? // *Science*. 2004. V. 304. P. 838.
4. *The Lancet Planetary Health*. Microplastics and human health – An urgent problem // *Lancet Planet Health*. 2017. V. 1. Article e254.
5. Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science*. 2015. V. 347. P. 768.
6. Yuan Z., Nag R., Cummins E. Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment – From marine to food systems // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 823. Article 153730.
7. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal // *Palgrave Commun.* 2019. V. 5. P. 1.
8. Pan Z., Guo H., Chen H., Wang S., Sun X., Zou Q., Zhang Y., Lin H., Cai S., Huang J. Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 650. P. 1913.
9. Daoji L.I. Research advance and countermeasures on marine microplastic pollution // *Res. J. Environ. Sci.* 2019, V. 32. P. 197.
10. Bergmann M., Gutow L., Klages M. *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer, 2015. 447 p.
11. Rist S., Carney Almroth B., Hartmann N.B., Karlsson T.M. A critical perspective on early communications concerning human health aspects of microplastics // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 626. V. 720.
12. Lee J., Hong S., Song Y.K., Hong S.H., Jang Y.C., Jang M., Heo N.W., Han G.M., Lee M.J., Kang D., Shim W.J. Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 77. P. 349.
13. Galgani F., Hanke G., Werner S., De Vrees L. Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive // *ICES J. Mar. Sci.* 2013. V. 70. P. 1055.
14. Xu P., Peng G., Su L., Gao Y., Gao L., Li D. Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 133. P. 647.
15. Isobe A. Percentage of microbeads in pelagic microplastics within Japanese coastal waters // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 110. P. 432.
16. Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermesen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality // *Water Res.* 2019. V. 155. P. 410.
17. Vivekanand A.C., Mohapatra S., Tyagi V.K. Microplastics in aquatic environment: Challenges and perspectives // *Chemosphere*. 2021. V. 282. Article 131151.
18. Sarma H., Hazarika R.P., Kumar V., Roy A., Pandit S., Prasad R. Microplastics in marine and aquatic habitats: sources, impact, and sustainable remediation approaches // *Environ. Sustain.* 2022. V. 5. P. 39.
19. Auta H.S., Emenike C.U., Fauziah S.H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions // *Environ. Int.* 2017. V. 102. P. 165.
20. Eriksen M., Mason S., Wilson S., Box C., Zellers A., Edwards W., Farley H., Amato S. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 77. P. 177.
21. Novotna K., Cermakova L., Pivokonska L., Cajthaml T., Pivokonsky M. Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 667. P. 730.
22. Rezania S., Park J., Md Din M.F., Mat Taib S., Taleikhozani A., Kumar Yadav K., Kamyab H. Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 133. P. 191.
23. Anderson P.J., Warrack S., Langen V., Challis J.K., Hanson M.L., Rennie M.D. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada // *Environ. Pollut.* 2017. V. 225. P. 223.
24. Conkle J.L., Báez Del Valle C.D., Turner J.W. Are we underestimating microplastic contamination in aquatic environments? // *Environ. Manage.* 2018. V. 61. P. 1.
25. Kärrman A., Schönlau C., Engwall M. Exposure and Effects of Microplastics on Wildlife: A review of existing data. Uppsala: DiVa, 2016. 39 p.
26. Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 5800.
27. Napper I.E., Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics // *Mar. Pollut. Bull.* 2015. V. 99. P. 178.
28. Zhao S., Zhu L., Li D. Microplastic in three urban estuaries, China // *Environ. Pollut.* 2015. V. 206. P. 597.
29. Wagner M., Scherer C., Alvarez-Muñoz D., Brennholt N., Bourrain X., Buchinger S., Fries E., Grosbois C., Klasmeier J., Marti T., Rodriguez-Mozaz S., Urbatzka

- R., Vethaak A.D., Winther-Nielsen M., Reifferscheid G.* Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know // *Environ. Sci. Eur.* 2014. V. 26. P. 1.
30. *Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., Асланлы А.Г.* Каталитическое разложение микропластиков // *Успехи химии.* 2023. Т. 92. № 2. Статья RCR5069. (*Efremenko E.N., Lyagin I.V., Maslova O.V., Senko O.V., Stepanov N.A., Aslanli A.G.* Catalytic degradation of microplastics // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. Article RCR5069).
31. *Hartline N.L., Bruce N.J., Karba S.N., Ruff E.O., Sonar S.U., Holden P.A.* Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 11532.
32. *Napper I.E., Thompson R.C.* Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 112. P. 39.
33. *Nava V., Chandra S., Aherne J., Alfonso M.B., Antão-Geraldes A.M., Attermeyer K., Bao R., Bartrons M., Berger S.A., Biernaczyk M., Bissen R., Brookes J.D., Brown D., Cañedo-Argüelles M., Canle M., Capelli C., Carballeira R., Cereijo J.L., Chawchai S., Christensen S.T., Christoffersen K.S., de Eyto E., Delgado J., Dornan T.N., Doubek J.P., Dusaucy J., Erina O., Ersoy Z., Feuchtmayr H., Frezzotti M.L., Galafassi S., Gateuille D., Gonçalves V., Grossart H.P., Hamilton D.P., Harris T.D., Kangur K., Kankılıç G.B., Kessler R., Kiel C., Krynak E.M., Leiva-Presa A., Lepori F., Matias M.G., Matsuzaki S.S., McElarney Y., Messyas B., Mitchell M., Mlambo M.C., Motitsoe S.N., Nandini S., Orlandi V., Owens C., Özkundakci D., Pinnow S., Pocięcha A., Raposeiro P.M., Rõõm E.I., Rotta F., Salmaso N., Sarma S.S.S., Sartirana D., Scordo F., Sibomana C., Siewert D., Stepanowska K., Tavşanoğlu Ü.N., Tereshina M., Thompson J., Tolotti M., Valois A., Verburg P., Welsh B., Wesolek B., Weyhenmeyer G.A., Wu N., Zawisza E., Zink L., Leoni B.* Plastic debris in lakes and reservoirs // *Nature.* 2023. V. 619. P. 317.
34. *Brahney J., Hallerud M., Heim E., Hahnenberger M., Sukumaran S.* Plastic rain in protected areas of the United States // *Science.* 2020. V. 368. P. 1257.
35. *Gewert B., Plassmann M.M., Macleod M.* Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment // *Environ. Sci.: Process Impacts.* 2015. V. 17. P. 1513.
36. *Scherer C., Weber A., Stock F., Vurusic S., Egerci H., Kochleus C., Arendt N., Foeldi C., Dierkes G., Wagner M., Brennholt N., Reifferscheid G.* Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 738. Article 139866.
37. *Ferreira M., Thompson J., Paris A., Rohindra D., Rico C.* Presence of microplastics in water, sediments and fish species in an urban coastal environment of Fiji, a Pacific small island developing state // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 153. Article 110991.
38. *Bond T., Ferrandiz-Mas V., Felipe-Sotelo M., van Sebillle E.* The occurrence and degradation of aquatic plastic litter based on polymer physicochemical properties: A review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48. P. 685.
39. *Yuan W., Liu X., Wang W., Di M., Wang J.* Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 170. P. 180.
40. *Deng H., Wei R., Luo W., Hu L., Li B., Di Y., Shi H.* Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area // *Environ. Pollut.* 2020. V. 258. Article 113658.
41. *Sembiring E., Fareza A.A., Suendo V., Reza M.* The presence of microplastics in water, sediment, and milkfish (*Chanos chanos*) at the downstream area of Citarum River, Indonesia // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. P. 355.
42. *Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J., Lahive E., Svendsen C.* Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 586. P. 127.
43. *Huerta Lwanga E., Gertsen H., Gooren H., Peters P., Salánki T., van der Ploeg M., Besseling E., Koelmans A.A., Geissen V.* Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris* // *Environ. Pollut.* 2017. V. 220. P. 523.
44. *Rehse S., Kloas W., Zarfl C.* Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna* // *Chemosphere.* 2016. V. 153. P. 91.
45. *Browne M.A., Niven S.J., Galloway T.S., Rowland S.J., Thompson R.C.* Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity // *Curr. Biol.* 2013. V. 23. P. 2388.
46. *Tien C.J., Wang Z.X., Chen C.S.* Microplastics in water, sediment and fish from the Fengshan River system: Relationship to aquatic factors and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fish // *Environ. Pollut.* 2020. V. 265. Article 114962.
47. *Xu K., Zhang Y., Huang Y., Wang J.* Toxicological effects of microplastics and phenanthrene to zebrafish (*Danio rerio*) // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 757. Article 143730.
48. *Araújo A.P. da C., Malafaia G.* Can short exposure to polyethylene microplastics change tadpoles' behavior? A study conducted with neotropical tadpole species belonging to order anura (*Physalaemus cuvieri*) // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 391. Article 122214.
49. *Wang F., Wu H., Wu W., Wang L., Liu J., An L., Xu Q.* Microplastic characteristics in organisms of different trophic levels from Liaohe Estuary, China // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 789. Article 148027.
50. *Kolandhasamy P., Su L., Li J., Qu X., Jabeen K., Shi H.* Adherence of microplastics to soft tissue of mussels: A novel way to uptake microplastics beyond ingestion // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 610–611. P. 635.

51. *Ribeiro F., Garcia A.R., Pereira B.P., Fonseca M., Mestre N.C., Fonseca T.G., Ilharco L.M., Bebianno M.J.* Microplastics effects in *Scrobicularia plana* // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 379.
52. *Nan B., Su L., Kellar C., Craig N.J., Keough M.J., Pettigrove V.* Identification of microplastics in surface water and Australian freshwater shrimp *Paratya australiensis* in Victoria, Australia // *Environ. Pollut.* 2020. V. 259. Article 113865.
53. *Dawson A., Huston W., Kawaguchi S., King C., Cropp R., Wild S., Eisenmann P., Townsend K., Bengtson Nash S.M.* Uptake and depuration kinetics influence microplastic bioaccumulation and toxicity in Antarctic krill (*Euphausia superba*) // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 3195.
54. *Wang S., Zhang C., Pan Z., Sun D., Zhou A., Xie S., Wang J., Zou J.* Microplastics in wild freshwater fish of different feeding habits from Beijiang and Pearl River Delta regions, south China // *Chemosphere.* 2020. V. 258. Article 127345.
55. *Burns E.E., Boxall A.B.A.* Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. V. 37. P. 2776.
56. *Pazos R.S., Maiztegui T., Colautti D.C., Paracampo A.H., Gómez N.* Microplastics in gut contents of coastal freshwater fish from Río de la Plata estuary // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 85.
57. *Rochman C.M., Kross S.M., Armstrong J.B., Bogan M.T., Darling E.S., Green S.J., Smyth A.R., Veríssimo D.* Scientific evidence supports a ban on microbeads // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. P. 10759.
58. *Zhang X., Luo D., Yu R.Q., Xie Z., He L., Wu Y.* Microplastics in the endangered Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China // *Environ. Pollut.* 2021. V. 270. Article 116057.
59. *Hasegawa T., Nakaoka M.* Trophic transfer of microplastics from mysids to fish greatly exceeds direct ingestion from the water column // *Environ. Pollut.* 2021. V. 273. Article 116468.
60. *Zhang C., Wang J., Zhou A., Ye Q., Feng Y., Wang Z., Wang S., Xu G., Zou J.* Species-specific effect of microplastics on fish embryos and observation of toxicity kinetics in larvae // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 403. Article 123948.
61. *Mohamed Nor N.H., Kooi M., Diepens N.J., Koelmans A.A.* Lifetime accumulation of microplastic in children and adults // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 5084.
62. *Mock J.* Microplastics are everywhere, but their health effects on humans are still unclear // *Discover Magazine.* <https://www.discovermagazine.com/health/microplastics-are-everywhere-but-their-health-effects-on-humans-are-still> (13.01.2020).
63. *Campanale C., Massarelli C., Savino I., Locaputo V., Uricchio V.F.* A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020. V. 17. P. 1212.
64. *Ragusa A., Svelato A., Santacroce C., Catalano P., Notarstefano V., Carnevali O., Papa F., Rongioletti M.C.A., Baiocco F., Draghi S., D'Amore E., Rinaldo D., Matta M., Giorgini E.* Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta // *Environ. Int.* 2021. V. 146. Article 106274.
65. *Ilekis J.V., Tsilou E., Fisher S., Abrahams V.M., Soares M.J., Cross J.C., Zamudio S., Illsley N.P., Myatt L., Colvis C., Costantine M.M., Haas D.M., Sadovsky Y., Weiner C., Rytting E., Bidwell G.* Placental origins of adverse pregnancy outcomes: Potential molecular targets: An executive workshop summary of the Eunice Kennedy Shriver National Institute of Child Health and Human Development // *Am. J. Obstet. Gynecol.* 2016. V. 215. P. S1.
66. *Prata J.C., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.* Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 110. P. 150.
67. *Pasquier G., Doyen P., Kazour M., Dehaut A., Diop M., Duflos G., Amara R.* Manta net: The golden method for sampling surface water microplastics in aquatic environments // *Front. Environ. Sci.* 2022. V. 10. Article 811112.
68. *Vermaire J.C., Pomeroy C., Herczegh S.M., Haggart O., Murphy M.* Microplastic abundance and distribution in the open water and sediment of the Ottawa River, Canada, and its tributaries // *FACETS.* 2017. V. 2. P. 301.
69. *Lindeque P.K., Cole M., Coppock R.L., Lewis C.N., Miller R.Z., Watts A.J.R., Wilson-McNeal A., Wright S.L., Galloway T.S.* Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size // *Environ. Pollut.* 2020. V. 265. Article 114721.
70. *Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B.* Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris // *Environ. Chem.* 2015. V. 12. P. 592.
71. *Stock F., Kochleus C., Bänisch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G.* Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 84.
72. *Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C.* Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48, 2015. 39 p.
73. *European Commission.* MSDF Guidance on Monitoring Marine Litter. Luxembourg, 2013. 128 p.
74. *Harvey G.W.* Microlayer collection from the sea surface: A new method and initial results // *Limnol. Oceanogr.* 1966. V. 11. P. 608.
75. *Ng K.L., Obbard J.P.* Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment // *Mar. Pollut. Bull.* 2006. V. 52. P. 761.

76. Hildebrandt L., Voigt N., Zimmermann T., Reese A., Proefrock D. Evaluation of continuous flow centrifugation as an alternative technique to sample microplastic from water bodies // *Mar. Environ. Res.* 2019. V. 151. Article 104768.
77. Hildebrandt L., Zimmermann T., Primpke S., Fischer D., Gerdt G., Proefrock D. Comparison and uncertainty evaluation of two centrifugal separators for microplastic sampling // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 414. Article 125482.
78. Hildebrandt L., Mitrano D.M., Zimmermann T., Proefrock D. A Nanoplastic sampling and enrichment approach by continuous flow centrifugation // *Front. Environ. Sci.* 2020. V. 8. Article 538933.
79. Dubaish F., Liebezeit G. Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea // *Water Air Soil Pollut.* 2013. V. 224. P. 1.
80. Barrows A.P.W., Neumann C.A., Berger M.L., Shaw S.D. Grab vs. neuston tow net: A microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. P. 1446.
81. Löder M.G.J., Gerdt G. Methodology used for the detection and identification of microplastics — A critical appraisal / *Marine Anthropogenic Litter* / Eds. Bergmann M., Gutow L., Klages M. Cham: Springer, 2015. P. 201.
82. Besley A., Vijver M.G., Behrens P., Bosker T. A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 114. P. 77.
83. Frias J., Pagter E., Nash R., O'Connor I., Carretero O., Filgueiras A., Viñas L., Gago J., Antunes J., Bessa F., Sobral P., Goruppi A., Tirelli V., Pedrotti M.L., Suarria G., Aliani S., Lopes C., Raimundo J., Caetano M., Gerdt G. Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments. JPI-OceansBASEMAN-project, 2018. 36 p.
84. Wang W., Wang J. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2018. V. 108. P. 195.
85. Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 3060.
86. Wang W., Ndungu A.W., Li Z., Wang J. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 575. P. 1369.
87. Su L., Cai H., Kolandhasamy P., Wu C., Rochman C.M., Shi H. Using the Asian clam as an indicator of microplastic pollution in freshwater ecosystems // *Environ. Pollut.* 2018. V. 234. P. 347.
88. Crawford C.B., Quinn B. Microplastic separation techniques / *Microplastic Pollutants* / Eds. Crawford C.B., Quinn B. Amsterdam: Elsevier Science, 2017. P. 203.
89. Browne M.A., Galloway T.S., Thompson R.C. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 3404.
90. Claessens M., De Meester S., Van Landuyt L., De Clerck K., Janssen C.R. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. V. 62. P. 2199.
91. Srinivasa Reddy M., Basha S., Adimurthy S., Ramachandraiah G. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2006. V. 68. P. 656.
92. Nuelle M.T., Dekiff J.H., Remy D., Fries E. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments // *Environ. Pollut.* 2014. V. 184. P. 161.
93. Sánchez-Nieva J., Perales J.A., González-Leal J.M., Rojo-Nieto E. A new analytical technique for the extraction and quantification of microplastics in marine sediments focused on easy implementation and repeatability // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. P. 6371.
94. Quinn B., Murphy F., Ewins C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. P. 1491.
95. Zhao S., Danley M., Ward J.E., Li D., Mincer T.J. An approach for extraction, characterization and quantitation of microplastic in natural marine snow using Raman microscopy // *Anal. Methods* 2017. V. 9. P. 1470.
96. Coppock R.L., Cole M., Lindeque P.K., Queirós A.M., Galloway T.S. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments // *Environ. Pollut.* 2017. V. 230. P. 829.
97. Imhof H.K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N.P., Laforch C. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments // *Limnol. Oceanogr. Methods* 2012. V. 10. P. 524.
98. Monteiro S.S., Pinto da Costa J. Methods for the extraction of microplastics in complex solid, water and biota samples // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2022. V. 33. Article e00151.
99. Kedzierski M., Le Tilly V., César G., Sire O., Bruzard S. Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 115. P. 120.
100. Kedzierski M., Le Tilly V., Bourseau P., Bellegou H., César G., Sire O., Bruzard S. Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 107. P. 315.
101. Claessens M., Van Cauwenberghe L., Vandegehuchte M.B., Janssen C.R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 70. P. 227.
102. Dekiff J.H., Remy D., Klasmeier J., Fries E. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney // *Environ. Pollut.* 2014. V. 186. P. 248.
103. Zhang K., Su J., Xiong X., Wu X., Wu C., Liu J. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China // *Environ. Pollut.* 2016. V. 219. P. 450.
104. Pagter E., Frias J., Nash R. Microplastics in Galway Bay: A comparison of sampling and separation methods // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 135. P. 932.

105. *Corcoran P.L., Biesinger M.C., Grifi M.* Plastics and beaches: A degrading relationship // *Mar. Pollut. Bull.* 2009. V. 58. P. 80.
106. *Rodrigues M.O., Gonçalves A.M.M., Gonçalves F.J.M., Nogueira H., Marques J.C., Abrantes N.* Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems // *Ecol. Indic.* 2018. V. 89. P. 488.
107. *Sujathan S., Kniggendorf A.K., Kumar A., Roth B., Rosenwinkel K.H., Nogueira R.* Heat and bleach: A cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2017. V. 73. P. 641.
108. *Duan J., Han J., Zhou H., Lau Y.L., An W., Wei P., Cheung S.G., Yang Y., Tam N.F.* Development of a digestion method for determining microplastic pollution in vegetal-rich clayey mangrove sediments // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 707. Article 136030.
109. *Stolte A., Forster S., Gerdt G., Schubert H.* Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2015. V. 99. P. 216.
110. *Erni-Cassola G., Gibson M.I., Thompson R.C., Christie-Oleza J.A.* Lost, but found with Nile Red: A novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 µm) in environmental samples // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 13641.
111. *Pfeiffer F., Fischer E.K.* Various digestion protocols within microplastic sample processing — Evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenic organic matter destruction // *Front. Environ. Sci.* 2020. V. 8. Article 572424.
112. *Prata J.C., da Costa J.P., Girão A.V., Lopes I., Duarte A.C., Rocha-Santos T.* Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 686. P. 131.
113. *Munno K., Helm P.A., Jackson D.A., Rochman C., Sims A.* Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. V. 37. P. 91.
114. *Hurley R.R., Lusher A.L., Olsen M., Nizzetto L.* Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 7409.
115. *Foekema E.M., De Gruijter C., Mergia M.T., Van Franeker J.A., Murk A.J., Koelmans A.A.* Plastic in North Sea fish // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 8818.
116. *Rochman C.M., Tahir A., Williams S.L., Baxa D.V., Lam R., Miller J.T., Teh F.C., Werorilangi S., Teh S.J.* Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. Article 14340.
117. *Dehaut A., Cassone A.L., Frère L., Hermabessiere L., Himber C., Rinnert E., Rivière G., Lambert C., Soudant P., Huvet A., Duflos G., Paul-Pont I.* Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization // *Environ. Pollut.* 2016. V. 215. P. 223.
118. *Karami A., Golieskardi A., Choo C.K., Romano N., Ho Y.B., Salamatinia B.* A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 578. P. 485.
119. *Kühn S., van Werven B., van Oyen A., Meijboom A., Bravo Rebolledo E.L., van Franeker J.A.* The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 115. P. 86.
120. *Catarino A.I., Thompson R., Sanderson W., Henry T.B.* Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues // *Environ. Toxicol. Chem.* 2017. V. 36. P. 947.
121. *Phuong N.N., Zalouk-Vergnoux A., Kamari A., Mouneyrac C., Amiard F., Poirier L., Lagarde F.* Quantification and characterization of microplastics in blue mussels (*Mytilus edulis*): Protocol setup and preliminary data on the contamination of the French Atlantic coast // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 6135.
122. *Naidoo T., Goordiyal K., Glassom D.* Are nitric acid (HNO₃) digestions efficient in isolating microplastics from juvenile fish? // *Water Air Soil Pollut.* 2017. V. 228. P. 1.
123. *Cole M., Webb H., Lindeque P.K., Fileman E.S., Halsband C., Galloway T.S.* Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 1.
124. *Courtene-Jones W., Quinn B., Murphy F., Gary S.F., Narayanaswamy B.E.* Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics // *Anal. Methods* 2017. V. 9. P. 1437.
125. *Crichton E.M., Noël M., Gies E.A., Ross P.S.* A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments // *Anal. Methods* 2017. V. 9. P. 1419.
126. *Karlsson T.M., Vethaak A.D., Almroth B.C., Ariese F., van Velzen M., Hassellöv M., Leslie H.A.* Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 403.
127. *Löder M.G.J., Imhof H.K., Ladehoff M., Löschel L.A., Lorenz C., Mintenig S., Piehl S., Primpke S., Schrank I., Laforsch C., Gerdt G.* Enzymatic purification of microplastics in environmental samples // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 14283.
128. *Crew A., Gregory-Eaves I., Ricciardi A.* Distribution, abundance, and diversity of microplastics in the upper St. Lawrence River // *Environ. Pollut.* 2020. V. 260. Article 113994.
129. *Mani T., Frehland S., Kalberer A., Burkhardt-Holm P.* Using castor oil to separate microplastics from four different environmental matrices // *Anal. Methods* 2019. V. 11. P. 1788.
130. *Constant M., Billon G., Breton N., Alary C.* Extraction of microplastics from sediment matrices: Experimental comparative analysis // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 420. Article 126571.

ASSESSMENT OF MICROPLASTIC CONTENT IN NATURAL WATERS AND SEDIMENTS: SAMPLING AND SAMPLE PREPARATION

M. S. Ermolin*

*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia*

**e-mail: ermolin@geokhi.ru*

Received 7 September, 2023. Revised 7 November, 2023. Accepted 15 November, 2023

Abstract. Aquatic ecosystems are the primary reservoir for microplastics entering the environment. Assessing the content of microplastics in natural waters and sediments is a critical task necessary for evaluating the pollution levels of water bodies, identifying sources of pollution, and assessing potential risks to aquatic life. To date, there is no universal analytical approach for extracting microplastics from natural waters and sediments for subsequent identification. This review summarizes information on methods of microplastic sampling from natural waters and sediments and methods of sample preparation, including techniques for separating particles by size and density, as well as methods based on the chemical decomposition of samples to remove natural organic matter. Additionally, the classification of microplastics, as well as general information about the content of microplastics in aquatic ecosystems and their potential toxicity, are described.

Keywords: microplastics, natural waters, sediments, sampling, sample preparation, extraction, decomposition

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МИЦЕЛЛОПОДОБНЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ БРОМИДА

© 2024 г. Г. И. Романовская^a, *, М. В. Королева^a

^a Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

* E-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Предложен способ синтеза новых супрамолекулярных структур, состоящих из наночастиц (НЧ) серебра, поверхность которых покрыта самопроизвольно сформированными упорядоченными мицеллоподобными агрегатами из молекул цетилтриметиламмония бромид (ЦТМАБ). При изучении процессов самосборки молекул ЦТМАБ на поверхности наночастиц серебра и структуры ассоциатов, образующихся при этом, использован метод флуоресцентных зондов (молекулярный зонд — пирен). Определены оптимальные условия получения новых супрамолекулярных структур. Предложенные супрамолекулярные структуры могут найти применение для люминесцентного определения различных химических соединений. Формирование аналитического сигнала при этом будет определяться взаимодействием определяемого аналита с мицеллоподобными агрегатами, находящимися вблизи НЧ серебра, и зависеть как от структуры агрегата, так и от полярности аналита.

Ключевые слова: супрамолекулярная структура, наночастица серебра, мицеллоподобный упорядоченный агрегат, эксимер пирена, электромагнитное поле повышенной плотности, аналитический реагент.

DOI: 10.31857/S0044450224050048, EDN: utbhqx

Удачное сочетание необычных физических, химических, биологических свойств наночастиц (НЧ) серебра является причиной их широкого применения в различных областях науки и техники. Уникальные оптические свойства НЧ серебра обусловлены наличием локализованного плазмонного резонанса, положение, форма, интенсивность полос в спектре поглощения которого сильно зависят от морфологии частиц и состояния их поверхностного слоя [1]. Эти свойства, особенно состояние поверхностного слоя, могут сыграть решающую роль в разработке новых аналитических реагентов для люминесцентного определения химических соединений различных классов. Новые реагенты могут стать перспективной альтернативой традиционным аналитическим реагентам, обеспечивая лучшие метрологические характеристики. Наличие НЧ серебра в составе новых реагентов позволит использовать их для люминесцентного определения соединений разной полярности на уровнях содержаний ниже ПДК. Подтверждением этого служат результаты, полученные нами при исследовании спектрально-люминесцентных свойств ряда полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) как в растворах [2–4], так и на твердой поверхности [5, 6] в присутствии

молекул ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), аква- и органоэолей серебра.

Для получения новых супрамолекулярных структур на основе наночастиц наиболее часто используют способ направленного модифицирования их поверхности [7]. Способ заключается в создании на поверхности НЧ упорядоченных агрегатов из молекул ПАВ. Различного вида взаимодействия определяемых химических соединений с такими упорядоченными структурами лежат в основе действия новых аналитических реагентов.

Цель настоящей работы состояла в получении новых супрамолекулярных структур, образованных наночастицами серебра и упорядоченными агрегатами из ионных ПАВ на их поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза новых реагентов использовали 10^{-8} – 10^{-6} М аквазоли серебра, содержащие НЧ серебра. Исходные аквазоли серебра получали фотохимическим способом по методике, предложенной авторами ранее [8].

Для образования мицеллоподобных агрегатов на отрицательно заряженных поверхностях НЧ серебра использовали катионное ПАВ — бромид

цетилтриметиламмония (99%, Acros, Organic, Бельгия) при концентрациях от 1×10^{-5} до 1×10^{-2} М.

Для изучения процессов самосборки молекул ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра и структуры ассоциатов, образующихся при этом, применяли метод флуоресцирующих зондов. В качестве молекулярного зонда выбрали пирен (5×10^{-8} М) — представитель ПАУ. При изменении структуры микрогетерогенной среды, в нашем случае при образовании упорядоченных агрегатов из молекул ЦТМАБ и внедрении в эти агрегаты за счет сольюбилизации молекул пирена, наблюдали изменение спектров флуоресценции молекул пирена.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Spesord M40. Спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции — на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS. Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%. Все исследование проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с общепринятой моделью сорбции молекул ионных ПАВ на неорганических коллоидных суспензиях различной природы [9] образование новых супрамолекулярных структур реализовали путем сорбции молекул ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра, стабилизированных цитрат-ионами. Для этого дополнительно вводили в исходные растворы аквазолей серебра растворы молекул ЦТМАБ с зарядом полярной группы, противоположным заряду исходной поверхности НЧ серебра. Сорбция молекул ЦТМАБ на отрицательно заряженной поверхности НЧ серебра происходит за счет их электростатического и гидрофобного взаимодействия с последующим самопроизвольным образованием мицеллоподобных упорядоченных агрегатов. Формирование мицеллоподобных агрегатов зависит от концентрации вводимого раствора ЦТМАБ. При концентрациях ЦТМАБ < 1 мМ на гидрофильной отрицательно заряженной поверхности НЧ серебра происходит образование мономолекулярного слоя из молекул ЦТМАБ (гемимицелл). Гемимицеллы представляют собой упорядоченные структуры с монослоем из молекул ЦТМАБ, у которых полярная группа направлена к противоположно заряженной поверхности НЧ, а углеводородный “хвост” направлен в раствор. При концентрациях ЦТМАБ, превышающих значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), происходит образование бимолекулярного слоя из молекул ЦТМАБ (смешанные мицеллоподобные агрегаты, адмицеллы). Значения ККМ для ЦТМАБ составляет 1.2 мМ [10]. Адмицеллы представляют собой структуры с двойным слоем из молекул ЦТМАБ. Они образуются по мере насыщения поверхности НЧ молекулами ЦТМАБ, когда при концентрации

ЦТМАБ выше ККМ формируется бимолекулярный слой посредством гидрофобного взаимодействия ПАВ—ПАВ между их углеводородными “хвостами”. В адмицеллах молекулы ЦТМАБ второго слоя оказываются ориентированными гидрофильной (полярной) частью от поверхности НЧ серебра, а поверхность НЧ приобретает заряд, противоположный исходному.

Смешанные мицеллоподобные агрегаты из молекул ЦТМАБ имеют поверхностную структуру, состоящую из сформированных адмицелл и гемимицелл.

Таким образом, природа упорядоченных агрегатов из молекул катионного ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра определяется концентрацией вводимого ЦТМАБ. Следует заметить, что из-за отсутствия прочных химических связей между поверхностными атомами серебра и молекулами ЦТМАБ упорядоченные агрегаты из молекул ЦТМАБ наиболее устойчивы в области концентраций выше ККМ.

Поверхности исходных НЧ серебра при их модификации молекулами катионного ПАВ ЦТМАБ (за счет сорбции молекул ЦТМАБ) становятся гидрофобными. Доказательством этого служит уменьшение значения индекса полярности мономерных молекул пирена при переходе из полярной среды (воды) в неполярную (углеводородную часть упорядоченных мицеллоподобных агрегатов из молекул ионных ПАВ) от 1.0 до 0.9 для низких концентраций вводимых ионных ПАВ и до 0.76 для концентраций, превышающих значение ККМ. Полученные результаты совпадают с данными [11] и нашими данными [4]. Полученные индексы полярности свидетельствуют о сольюбилизации мономерных молекул пирена в упорядоченных мицеллоподобных структурах с последующим образованием в них различных ассоциатов (эксимеров) пирена.

Образование эксимеров пирена различных конфигураций происходит за счет невалентного (трансаннулярного [12]) взаимодействия между π -электронами бензольных колец мономерных молекул пирена, сольюбилизированных в углеводородных областях мицеллоподобных агрегатов из молекул ЦТМАБ. Образование эксимеров происходит за счет перекрытия бензольных колец [13, 14]. Так, можно утверждать, что в случае полного перекрытия бензольных колец (с образованием низкоэнергетических эксимеров с длинноволновым максимумом в оптическом спектре) имеет место сольюбилизация мономерных молекул пирена в гемимицеллы. В случае неполного перекрытия бензольных колец (при образовании высокоэнергетических эксимеров с коротковолновыми максимумами в оптическом спектре) происходит сольюбилизация мономерных молекул пирена в адмицеллы.

Природу агрегатов из молекул ЦТМАБ определяли по спектрам флуоресценции соответствующих

эксимеров пирена. На рис. 1 приведены типичные спектры флуоресценции различных ассоциатов пирена, образованных при солюбилизации мономерных молекул (5×10^{-8} М) пирена в углеводородную часть агрегатов (из гемимицелл и адмицелл), образованных из молекул катионного ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра при разных концентрациях ЦТМАБ и НЧ серебра. Спектр 1 соответствует флуоресценции эксимеров пирена, образованных при солюбилизации мономерных молекул пирена, когда концентрация молекул ЦТМА составляла 0.5 мМ. В этом случае на поверхности НЧ серебра происходит образование монослоя (гемимицелл) из молекул ЦТМАБ. Подобные спектры получены при концентрациях ЦТМАБ от 0.5 до 1.0 мМ. Спектры 2, 3 соответствуют флуоресценции эксимеров пирена, образованных при солюбилизации мономерных молекул пирена, когда концентрация молекул ЦТМАБ составляла 1.5 мМ, т.е. при образовании на поверхности НЧ серебра двойного слоя из молекул ЦТМАБ (адмицелл). Такой вид спектры имеют всегда при концентрациях ЦТМАБ, превышающих значение ККМ. Доказательством образования эксимеров пирена служит появление в спектрах возбуждения флуоресценции полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм при длинах волн 405, 425, 450, 470 нм. Такая характерная полоса всегда присутствует в спектрах возбуждения флуоресценции различных эксимерных конфигураций пирена [13]. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры возбуждения флуоресценции пирена при длинах волн: 425 нм (спектр 1), 470 нм (спектр 2). В спектре возбуждения флуоресценции молекул пирена (5×10^{-8} М) в растворе молекул ЦТМАБ (1.5 мМ) в отсутствие аквазоля серебра при всех длинах волн наблюдения флуоресценции полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм отсутствует (рис. 2, спектр 3). Полученный спектр совпадает со спектром возбуждения флуоресценции мономерных молекул пирена при $\lambda_{\text{фл}} = 390$ нм. Остается предположить, что в данной системе высокоэнергетические эксимеры пирена не образуются или образуются в концентрациях, недостаточных для наблюдения их флуоресценции.

Установлено, что количество образующихся эксимеров пирена и, соответственно, образование гемимицелл и адмицелл растет с повышением концентрации вводимого ЦТМАБ. Для низкоэнергетических эксимеров пирена (с $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм) их количество становится максимальным при концентрациях ЦТМА ~ 1.0 мМ, для высокоэнергетических эксимеров пирена (с $\lambda_{\text{макс}} = 405, 425, 450$ нм) — при концентрациях ЦТМА, значительно превышающих 1.5 мМ [6].

Нахождение ассоциатов пирена вблизи НЧ серебра в пределах ферстеровского радиуса приводит к резкому увеличению интенсивности их свечения. Этот факт вызван наличием у НЧ серебра электромагнитных полей повышенной плотности [15]. Кроме того, установлено, что на интенсивность

свечения ассоциатов пирена влияет концентрация НЧ серебра в исходном аквазоле серебра (рис. 1, спектры 2 и 3). Установлено, что максимальная интенсивность свечения ассоциатов пирена наблюдается при концентрации НЧ серебра 1×10^{-6} М. К сожалению, при больших концентрациях НЧ серебра получить спектры флуоресценции не удастся из-за сильного окрашивания анализируемого раствора.

Полученные результаты указывают на то, что новые супрамолекулярные структуры, состоящие из наночастиц серебра с поверхностью, покрытой разными агрегатами из молекул катионного ЦТМАБ, могут найти применение в качестве новых аналитических реагентов при определении различных соединений люминесцентным методом анализа. В этом случае формирование аналитического сигнала будет определяться механизмом взаимодействия определяемого аналита с соответствующими упорядоченными мицеллоподобными агрегатами из молекул ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра, обладающими электромагнитными полями повышенной плотности. Эти механизмы будут зависеть как от структуры агрегата, так и от полярности определяемых аналитов, адсолюбиризованных на границе раздела раствор—твердая фаза (НЧ серебра, модифицированные молекулами ЦТМАБ). Так, определение гидрофобных органических соединений, например ПАУ плоского строения, в том числе пирена; соединений с гетероатомами; некоторых координационных соединений с органическими лигандами и др. возможно по свечению их ассоциатов [13], образующихся при внедрении данных соединений за счет гидрофобных взаимодействий в неполярные части агрегатов из молекул ЦТМАБ. Люминесцентное определение гидрофильных соединений, имеющих заряд, например красителей, неорганических ионов и др., возможно либо за счет образования водородных связей, либо π -катионных и/или электростатических взаимодействий с гидрофильной частью агрегатов из молекул катионного ЦТМАБ.

Наличие НЧ серебра в новых супрамолекулярных структурах позволит проводить люминесцентное определение следовых содержаний различных соединений неорганической и органической природы в водных растворах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук” (ГЕОХИ РАН) за счет бюджетного финансирования.

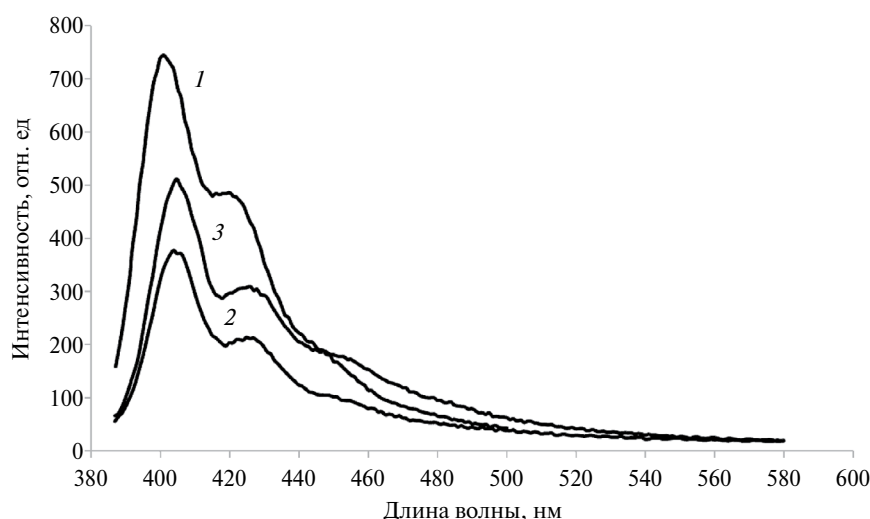


Рис. 1. Спектры флуоресценции систем, содержащих молекулы пирена (5.0×10^{-8} М) в присутствии растворов цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМА) и ацвазоля серебра различных концентраций, полученные при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. 1 – концентрация ЦТМА 0.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-6} М; 2 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-7} М; 3 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 5.0×10^{-7} М.

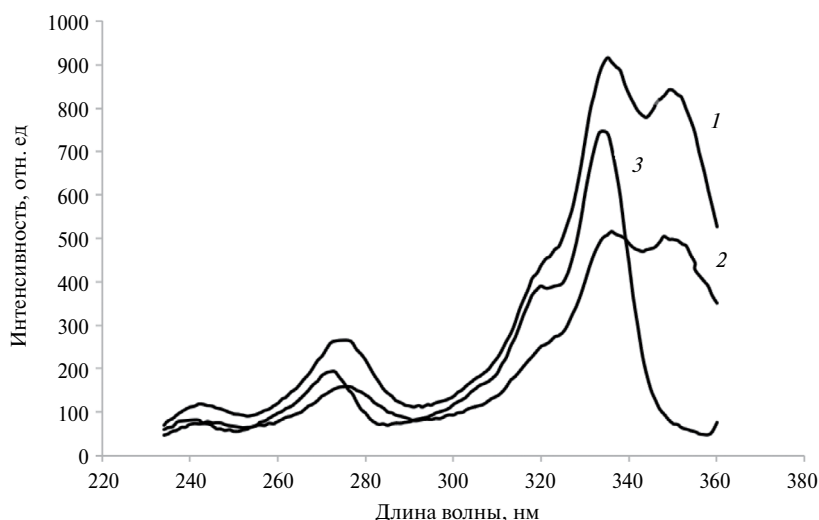


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции систем, содержащих молекулы пирена (5.0×10^{-8} М) в присутствии водных растворов цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМА) и ацвазоля серебра различных концентраций, полученные при разных длинах волн наблюдения свечения. 1 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-6} М при $\lambda_{\text{фл}} = 425$ нм; 2 – концентрация ЦТМА 0.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-6} М при $\lambda_{\text{фл}} = 470$ нм; 3 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, в отсутствие ацвазоля серебра при $\lambda_{\text{фл}} = 425$ нм.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликта интересов не существует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Наука, 2010. 480 с.
2. Романовская Г.И. Люминесцентные свойства супрамолекулярных систем на основе зольей серебра и полициклических ароматических углеводородов / Проблемы аналитической химии. Т. 19. Люминесцентный анализ / Под ред. Романовской Г.И. М.: Наука, 2015. С. 156.
3. Романовская Г.И., Казакова С.Ю., Королева М.В., Зуев Б.К. Пирен – как новый детектор для определения состава дисперсий наночастиц серебра в водных растворах // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 429. (Romanovskaya G.I., Kazakova S.Yu., Koroleva M.V., Zuev B.K. Pyrene as a new detector for determination the composition of silver nanoparticle dispersions in aqueous solutions // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. P. 522.)
4. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. Ассоциаты пирена – новый высокочувствительный сенсор для контроля содержания наночастиц серебра в водных средах // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. №1. С. 113. (Romanovskaya G.I., Koroleva M.V., Zuev B.K. Pyrene associates as a new

- highly sensitive sensor for monitoring the content of silver nanoparticles in aqueous media // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 1. P. 183.)
5. Романовская Г.И., Королева М.В., Бронский В.С., Зуев Б.К. Новые наноматериалы для управления люминесценцией полициклических ароматических углеводородов. // Докл. АН. 2016. Т. 467. № 3. С. 296.
 6. Романовская Г.И., Бронский В.С. Флуоресценция пирена в присутствии наночастиц серебра на целлюлозе, модифицированной поверхностно-активными веществами // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1805. (Romanovskaya G.I., Bronskii V.S. Fluorescence of pyrene in the presence of silver nanoparticles on cellulose modified by surface-active substances // *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. V. 91. № 10. P. 2029.)
 7. Augusto F., Hantao L.W., Mogollon N.G.S., Braga S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 43. P. 14.
 8. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. Фотохимическое получение анизотропных наночастиц серебра в водных растворах в присутствии цитрата натрия. // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 3. С. 300. (Romanovskaya G.I., Koroleva M.V., Zuev B.K. Photochemical synthesis of anisotropic silver nanoparticles in aqueous solutions in the presence of sodium citrate // *Doklady Chemistry. Part 1*. 2018. V. 480. P. 96.)
 9. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. Mechanism of cationic surfactant absorption at the solid-aqueous interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 103. № 3. P. 219.
 10. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
 11. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 2039.
 12. Нурмухаметов Р.Н., Шаповалов А.В., Сергеев А.М. Абсорбционные и люминесцентные свойства 2,2-парациклофана, обусловленные сильным трансаннулярным взаимодействием // Журн. прикл. спект. 2014. Т. 81. № 1. С. 52. (Nurmukhametov R.N., Shapovalov A.V., Sergeev A.M. Absorption and luminescence properties of 2,2-paracyclophane due to strong transannular interaction // *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 81. № 1. P. 49.)
 13. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хухель О.А. Экцимеры органических молекул // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
 14. Winnik F.M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and other organized media // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 587.
 15. Lacowicz J.R., Ray K., Chowdhury M., Szmajda H., Fu Yi., Zhang J., Nowaczyk K. Plasmon-controlled fluorescence: A new paradigm in fluorescence spectroscopy // *Analyst*. 2008. V.133. P.1308.

ORIGINAL ARTICLES

NEW SUPRAMOLECULAR STRUCTURES BASED ON SILVER NANOPARTICLES AND MICELLE-LIKE AGGREGATES OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

G. I. Romanovskaya*, M. V. Koroleva

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences 119991 Russia, Moscow

*e-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Received 22 June, 2023. Revised 28 July, 2023. Accepted 1 August, 2023

Abstract. A method for synthesizing new supramolecular structures consisting of silver nanoparticles (NPs) whose surfaces are covered with spontaneously formed ordered micelle-like aggregates of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) molecules is proposed. The study of the self-assembly processes of CTAB molecules on the surface of silver nanoparticles and the structure of the resulting associates was carried out using the fluorescence probe method (molecular probe – pyrene). Optimal conditions for obtaining new supramolecular structures were determined. The proposed supramolecular structures can be used for the luminescent determination of various chemical compounds. The formation of the analytical signal in this case will be determined by the interaction of the analyte with micelle-like aggregates located near the silver nanoparticles and will depend on both the structure of the aggregate and the polarity of the analyte.

Keywords: supramolecular structures, silver nanoparticles, micelle-like ordered aggregates, pyrene excimers, high-density electromagnetic fields, analytical reagent

УДК 543.422.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОНИАЗИДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ЗА СЧЕТ КОВАЛЕНТНОГО СВЯЗЫВАНИЯ С КАРБОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ

© 2024 г. Е. В. Скоробогатов^а, *, Ю. В. Тимченко^а, И. А. Дорошенко^а, Т. А. Подругина^а,
И. А. Родин^а, М. К. Беклемишев^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия*

* *E-mail: skoregy@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 12.08.2023 г.

Принята к публикации 02.09.2023 г.

Реакции замещения в карбоцианиновых красителях использованы для определения нуклеофильных соединений. Изучено взаимодействие хлорсодержащего карбоцианина с рядом лекарственных веществ. Показано, что в реакции с изониазидом в присутствии ПАВ этот краситель селективно изменяет окраску с желто-зеленой на фиолетовую. Методом хромато-масс-спектрометрии доказано образование продукта замещения хлора на изониазид. Реакция протекает за 20 мин в присутствии 1 мМ цетилтриметиламмония бромида. Предел обнаружения изониазида в воде фотометрическим методом составил 10 мкг/мл; в разбавленной искусственной моче с использованием флуориметрии – 0.3 мкг/мл. В методике не применяется полноспектральное оборудование, что упрощает определение.

Ключевые слова: изониазид, фотометрия, флуориметрия, карбоцианиновый краситель.

DOI: 10.31857/S0044450224050057, **EDN:** utawhn

Реакции замещения в молекулах органических реагентов, приводящие к изменению спектров поглощения и флуоресценции, представляют интерес, поскольку они могут быть положены в основу селективных методик определения органических аналитов [1, 2]. Широкое распространение в качестве таких реагентов получили карбоцианиновые красители. Описаны реакции замещения различных групп в молекулах красителей, использующиеся для определения белков [3–5] и сульфит-ионов [6].

В литературе представлен ряд способов определения изониазида в лекарственных препаратах. Наиболее низким пределом обнаружения обладает ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ–МС/МС) [7], описаны методики электрохимического [8], спектроскопического [9] и флуориметрического [10] определения. В работах, посвященных спектрофотометрическому определению изониазида, используют различные органические и неорганические реагенты. Так, описано применение кремниймолибденовой сини [11], при этом предел обнаружения составляет 2 мкг/мл. В работе [9] использовали восстановление меди (II) изониазидом в присутствии неокупроина, предел обнаружения составил 0.3 мкг/мл; в перечисленных работах определяли содержание изониазида в медицинских препаратах. Для определения изониазида в слюне [12] используют гексацианоферрат (III) калия, при этом железо (III) восстанавливается до железа (II) с максимумом поглощения при 735 нм, а предел обнаружения изониазида составляет

0.04 мкг/мл. Методики определения изониазида в моче с использованием спектроскопических методов в литературе не описаны. Для анализа этой биологической матрицы применяют жидкостную хроматографию с фотометрическим детектированием, предел обнаружения составляет 0.4 мкг/мл [13].

Актуальна разработка более простых и удобных методик определения изониазида. Предлагаемый нами подход предполагает получение сигнала фототрафическим методом с помощью камеры смартфона или самодельного визуализатора, что обеспечивает простоту методики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. Красители IR-783 [14] и 1 [15] (схема 1) синтезированы авторами. Красители растворяли в 95%-ном этаноле (1 г/л) и хранили при 4 °С, разбавляя до необходимых концентраций этанолом перед проведением опытов. Использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (AppliChem, Германия) и другие реактивы фирм Sigma–Aldrich (США) и “Реахим” (Россия). Использовали ацетатные (0.1 М по аниону, pH 3.0–5.0), фосфатные (0.067 М по фосфату, pH 6.0–8.0) и боратные (pH 9.0–12.0, 0.05 М по тетраборату натрия) буферные растворы. Все растворы готовили на деионизованной воде Millipore. В качестве аналога мочи использовали смесь, состав которой представлен в табл. 1. Далее под мочой понимали именно эту искусственную смесь.

Большую часть опытов проводили в белых 96-луночных планшетах (Thermo Scientific Nunc F96 MicroWell, кат. № 136101 или Sovtech, Россия, артикул М-018). Спектры поглощения в УФ и видимой областях регистрировали на спектрофотометре СФ-102 (“Интерфотофизика”, Россия), а спектры флуоресценции в ближней ИК-области — на флуориметре “Флуорат-02 Панорама” (“Люмэкс”, Россия) в кварцевых кюветах длиной 1 см. Отражение растворов в планшете в видимой области спектра фиксировали с помощью фотокамеры смартфона или визуализатора Visualizer 2 (Camag, Швейцария), а флуоресценцию с ближней ИК-области — с помощью модифицированного фотоаппарата, снабженного ИК-фильтром.

Спектры ВЭЖХ–МС получали с помощью системы, состоящей из жидкостного хроматографа UltiMate 3000 (Thermo, США) и масс-спектрометра типа орбитальная ионная ловушка Orbitrap Elite (Thermo, США), оснащенного источником электрораспылительной ионизации. Хроматографическое разделение проводили на колонке Shim-pack GIST-HP C18-Aq 150×3 мм, 3 мкм (Shimadzu, Япония) с использованием предколонки Security Guard (картридж C18, 4×3 мм) (Phenomenex, США). В качестве подвижной фазы использовали смесь 10 мМ водного раствора ацетата аммония (А) и ацетонитрила (В). Температура термостата колонки составляла 25 °С, скорость потока — 0.3 мл/мин. Разделение проводили в градиентном режиме элюирования: 0–5 мин 0% В, 5–20 мин 0–95% В, 20–25 мин 95% В, 25–26 мин 95–0% В, 26–30 мин 0% В. Параметры источника электрораспылительной ионизации были следующие: температура ионной трубки — 325 °С, температура распылителя — 350 °С, давление осушающего газа — 50 arb (приборные единицы), давление распыляющего газа — 1 arb, давление вспомогательного газа — 10 arb, напряжение на распыляющем капилляре — 3500 В (положительная ионизация) и 2500 В (отрицательная ионизация). Масс-спектры регистрировали в диапазоне от 70 до 2000 m/z с разрешением 30 000 усл. ед. в режиме одновременной регистрации положительно и отрицательно заряженных ионов. Объем вводимой пробы составлял 0.5 мкл.

Методика эксперимента. В лунку планшета с помощью дозатора добавляли: 60 мкл буферного раствора, 30 мкл раствора красителя **1** (0.1 г/л в 95%-ном этаноле) или IR-783 (0.001 г/л в 95%-ном этаноле), раствор ЦТАБ (5 мМ водный раствор) и анализируемый раствор, затем доводили водой до общего объема 300 мкл. При определении изониазида в лекарственном препарате использовали фотометрию в видимой области, в этом случае анализируемым раствором являлся водный раствор изониазида. Флуориметрию использовали для определения изониазида в присутствии мочи, для этого в лунку дополнительно вводили 60 мкл мочи, разбавленной в 40 раз.

Растворы образцов для ВЭЖХ–МС высокого разрешения готовили в пластиковых пробирках типа Эппендорф. Смешивали 255 мкл фосфатного или боратного буферного раствора в зависимости от проводимого опыта, 570 мкл 5 мМ раствора ЦТАБ, 570 мкл 5 мМ раствора изониазида, 255 мкл раствора красителя **1** (0.1 г/л в 95%-ном этаноле) и доводили водой до общего объема 2000 мкл.

Светопоглощение или флуоресценцию красителя в планшете в режиме отражения контролировали фотографическим методом, что позволяло быстро измерять несколько образцов одновременно. Полученные изображения оцифровывали в программе ImageJ, получая интенсивности красного, зеленого и синего цветов (RGB-разложение). Интенсивность изменялась в пределах от 0 (черный) до 255 (самый светлый). Для фотографий в видимой области использовали интенсивность зеленого канала ввиду ее более высокой воспроизводимости по сравнению с другими; для флуориметрии в ИК-области использовали только интенсивность одного из каналов (красного), поскольку в ИК-области изображение является монохромным. Пределы обнаружения оценивали по $3s_a$ -критерию как $3s_a/b$ (где a и b — коэффициенты уравнения регрессии). Приведенные в тексте концентрации ПАВ и реагентов — конечные (в лунке планшета или в кювете), если не указано иное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможности применения карбоцианиновых красителей для селективного

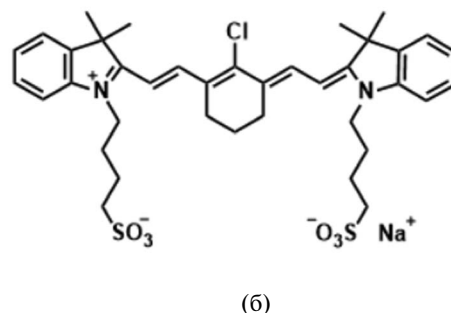
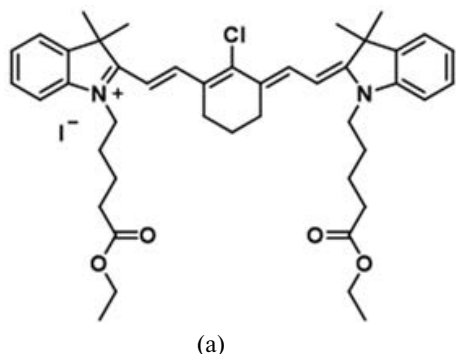


Схема 1. Структурные формулы красителей; (а) — краситель **1**, (б) — IR-783.

Таблица 1. Состав смеси, используемой для имитации человеческой мочи [16]

Соединение	Молярная концентрация, мМ	Массовая концентрация, г/100 мл
Na ₂ SO ₄	12.0	0.17
Мочевая кислота	1.5	0.025
Натрия цитрат тригидрат	2.5	0.072
Креатинин	7.8	0.088
Мочевина	250	1.5
KCl	31	0.23
NaCl	30	0.18
CaCl ₂	1.6	0.018
NH ₄ Cl	23.7	0.127
K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	0.19	0.0035
MgSO ₄ ·7H ₂ O	4.4	0.11
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	18.7	0.29
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	4.7	0.083

определения органических соединений предварительно изучили реакции замещения атома хлора в красителе (схема 2). Выполнили скрининговое исследование взаимодействия красителя с рядом модельных соединений для выявления возможностей, прежде всего, нуклеофильного замещения атома хлора.

Обнаружили, что наиболее значительные спектральные изменения наблюдаются в системе краситель—ЦТАБ-изониазид (рис. 1), поэтому в дальнейшем исследовали именно эту систему.

Схема замещения атома хлора в молекуле красителя. В ходе реакции изониазида с красителем окраска раствора изменяется с зеленой на фиолетовую. Изменение происходит также в спектрах поглощения (рис. 2) — появляется новая широкая полоса при 500–600 нм. Описанный эффект наблюдается только в случае присутствия ЦТАБ в системе; в отсутствие ЦТАБ реакция протекает значительно медленнее и без значительного изменения цвета. Как видно из рис. 2а, через 20 мин после начала реакции интенсивность полосы при 550 нм достигает максимума. После этого в течение длительного времени (как минимум 90 мин) интенсивность полосы практически не меняется. При протекании реакции в течение менее 20 мин интенсивность полосы при 550 нм нестабильна, что затрудняет проведение анализа.

При детектировании аналитического сигнала в ближней ИК-области продолжительность эксперимента также составляет 20 мин. При продолжительности реакции менее 20 мин интенсивность не зависит от концентрации изониазида, что, вероятно, связано с неполным протеканием реакции. При продолжительности реакции более 20 мин для высоких

концентраций изониазида (выше 1 мМ) наблюдается практически полное тушение флуоресценции (рис. 2б), для концентраций аналита ниже 1 мМ интенсивность флуоресценции достигает постоянного уровня и мало меняется со временем. В дальнейшем эксперименты в видимой и ближней ИК-областях спектра проводили в течение 20 мин.

Для изучения продуктов реакции, представленной на схеме 2, проанализировали несколько образцов различного состава с использованием метода ВЭЖХ—МС (табл. 2). Контрольные образцы 1, 2 и 4 (табл. 2) использовали для идентификации отдельных компонентов. В табл. 3 приведены результаты анализа смесей краситель 1—ЦТАБ-изониазид с различным значением pH. Как видно из табл. 3, подтверждено образование иона, соответствующего предполагаемому продукту замещения. Кроме того, на хроматограммах наблюдаются пики, соответствующие другим производным, по всей видимости, образующимся при частичном разрушении красителя. Этот факт может объяснять значительный сдвиг полосы поглощения красителя в область меньших длин волн (рис. 2а). Также на хроматограммах наблюдается ряд пиков, соответствующих продуктам превращения изониазида. При pH 7.4 отсутствуют пики, соответствующие красителю и продукту замещения хлора в молекуле красителя, что согласуется с отсутствием смещения полосы поглощения в спектре системы краситель 1—ЦТАБ-изониазид (рис. 2). При этом образуется значительное количество продукта деградации красителя, что говорит о его разрушении при pH ~7. Таким образом, при pH 11.3 происходит замещение атома хлора в молекуле красителя и образование продукта по схеме 2, тогда

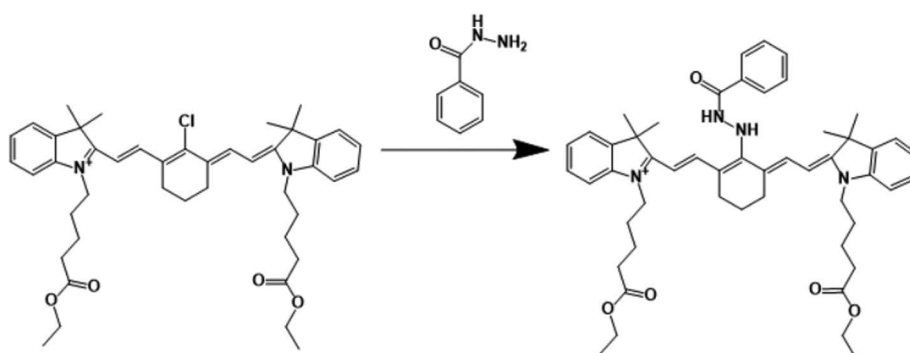


Схема 2. Замещение атома хлора в красителе.

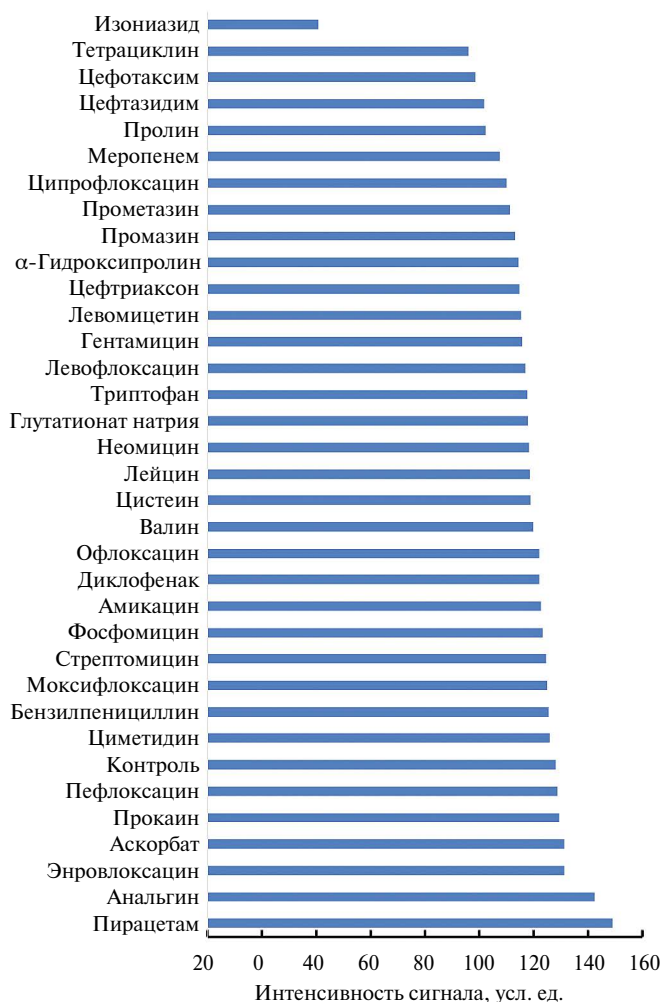


Рис. 1. (а) – Интенсивность зеленого канала (G) на фотографиях планшета с системой краситель–ЦТАБ в присутствии различных лекарственных средств (1 мМ), продолжительность реакции 20 мин; (б) – пример фотографии флуориметрического планшета, ячейка системы с изониазидом отмечена красным.

как при pH 7.4 продукт замещения не образуется, а результаты ВЭЖХ–МС свидетельствуют о разрушении красителя.

Условия определения изониазида. Определили диапазон pH, при котором наблюдается наибольшее различие интенсивности сигналов в присутствии изониазида и без него. Как видно из рис. 3, указанному условию соответствует значение pH ~ 11,

поэтому это значение pH использовали в дальнейших экспериментах.

Установлено (рис. 4), что ЦТАБ влияет на аналитический сигнал только при концентрациях порядка 1 мМ; при уменьшении концентрации ЦТАБ различие между сигналами системы и контрольного опыта уменьшается. Использование концентрации ЦТАБ выше 0.001 М ограничено его критической концентрацией мицеллообразования в связи

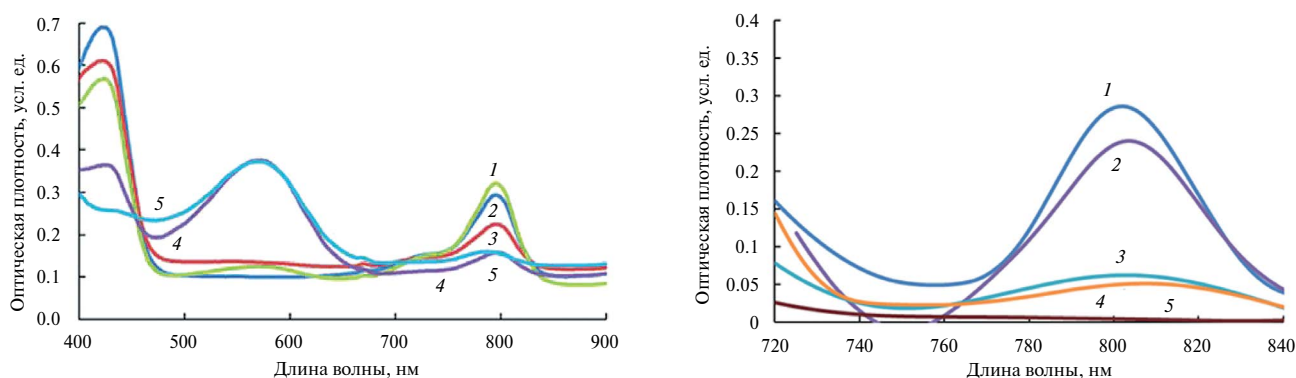


Рис. 2. (а) – Спектры поглощения смеси краситель–изониазид в начальный момент времени (1) и через 20 мин после начала реакции (3); смеси краситель–ЦТАБ–изониазид в начальный момент времени (2), через 20 мин (4) и 90 мин (5); (б) – спектры флуоресценции в ближней ИК-области системы краситель–ЦТАБ–изониазид–искусственная моча в начальный момент в присутствии 1 мМ изониазида (1) и через 20 мин (5); и системы краситель–ЦТАБ–изониазид–искусственная моча в начальный момент в присутствии 0.1 мМ изониазида в начальный момент (2), через 20 мин (3) и 90 мин (4).

с нашим предположением о том, что на спектральные характеристики системы влияет не только протекание реакции замещения атома хлора в молекуле красителя, но и агрегативные процессы. В качестве рабочей концентрации ЦТАБ выбрали 1 мМ.

Мешающее влияние посторонних соединений. Некоторые лекарственные вещества оказывают заметное собственное влияние на рассматриваемую индикаторную реакцию (без изониазида, рис. 5, синие столбцы). Это может быть связано с замещением атома хлора в красителе нуклеофильными группами этих лекарственных веществ [17].

Существенного влияния рассмотренных соединений на сигнал 1 мМ раствора изониазида не обнаружено. Отклонения сигнала от значения, обозначенного на рис. 5 как “контроль” (изониазид без мешающих веществ), не превышают $\pm 12\%$, что подтверждает удовлетворительную селективность определения.

Определение изониазида в лекарственном препарате. При выбранных условиях получили зависимость интенсивности сигнала от концентрации изониазида в ячейке планшета. Основные характеристики методики приведены в табл. 4. Предел обнаружения довольно высок (7×10^{-5} М), однако этого достаточно для определения изониазида в лекарственных формах. Определение изониазида фотометрическим методом возможно только в чистых водных растворах; в биологических объектах, таких как моча и сыворотка крови, определение провести не удастся из-за сильного матричного эффекта, приводящего к отсутствию цветового перехода.

В табл. 5 приведена градуировочная зависимость для определения изониазида в медицинском препарате на основе фотометрической реакции. Образец представлял собой ампулу с раствором изониазида с концентрацией 100 г/л (0.729 М). Найденное значение концентрации изониазида в образце составило 101 г/л (0.735 М), погрешность определения $\sim 1\%$.

Определение изониазида в биологической жидкости. Для определения изониазида в биологических объектах использовали флуоресценцию в ближней ИК-области спектра.

Как видно из рис. 6, оптимальное значение pH для флуориметрического определения изониазида составляет ~ 8 . Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ЦТАБ имеет тот же характер, что и при фотометрическом определении, оптимальная концентрация ЦТАБ составила также 1 мМ.

При выборе концентрации красителя учли, что флуоресценция наблюдается при меньших концентрациях красителя, чем светопоглощение. Для определения изониазида использовали концентрацию красителя в 100 раз ниже, чем в случае фотометрии – 2×10^{-4} г/л, что соответствует минимальной концентрации, при которой удается получить устойчивый отклик самого красителя в ближней ИК-области.

В выбранных условиях получили зависимость интенсивности флуоресценции системы краситель–ЦТАБ–изониазид от концентрации изониазида. Предел обнаружения изониазида в ячейке планшета составил 0.3 мкг/мл. В табл. 4 приведены результаты определения изониазида

Таблица 2. Состав образцов, изученных методом ВЭЖХ–МС

Номер образца	pH	Компоненты системы
1	11.3	Изониазид + ЦТАБ
2	11.3	Краситель 1 + ЦТАБ
3	11.3	Изониазид + краситель 1 + ЦТАБ
4	7.4	Краситель 1 + ЦТАБ
5	7.4	Изониазид + краситель 1 + ЦТАБ

Таблица 3. Состав продуктов реакционных смесей краситель 1–ЦТАБ–изониазид, полученный методом ВЭЖХ–МС при различных значениях рН

Соединение	Время удерживания, мин	m/z	Погрешность m/z , ppm	Брутто-формула	Площадь пика, срс·мин $\times 10^{-6}$
Образец 3					
Изониазид	5.70	136.051	0.83	$C_6H_6N_3O^-$	263.0
Продукты превращения изониазида	2.76	122.024	1.61	$C_6H_4NO_2^-$	22.8
	3.44	179.046	0.74	$C_8H_7N_2O_3^-$	34.7
	10.56	241.073	–0.21	$C_{12}H_9N_4O_2^-$	35.7
	10.86	162.067	0.39	$C_8H_8ON_3^-$	11.6
	11.42	163.051	0.90	$C_8H_7O_2N_2^-$	4.1
	12.49	225.078	–0.16	$C_{12}H_9N_4O_-$	136.0
Краситель	15.52	725.246	–3.15	$C_{38}H_{46}N_2O_6ClS_2^-$	0.6
Продукты превращения красителя	12.93	296.096	–0.19	$C_{14}H_{18}NO_4S_-$	7.0
	15.22	567.182	–2.79	$C_{29}H_{32}ClN_4O_4S_-$	1.4
Продукт замещения хлора	14.48	826.329	–2.69	$C_{44}H_{52}N_5O_7S_2^-$	21.8
Образец 5					
Изониазид	5.7	136.051	0.83	$C_6H_6N_3O^-$	225.0
Продукты превращения изониазида	2.76	122.024	1.61	$C_6H_4NO_2^-$	60.2
	3.44	179.046	0.74	$C_8H_7N_2O_3^-$	1.5
	10.56	241.073	–0.21	$C_{12}H_9N_4O_2^-$	55.9
	10.86	162.067	0.39	$C_8H_8ON_3^-$	123.5
	11.42	163.051	0.90	$C_8H_7O_2N_2^-$	3.8
	12.49	225.078	–0.16	$C_{12}H_9N_4O_-$	136.2
Краситель	15.52	725.246	–3.15	$C_{38}H_{46}N_2O_6ClS_2^-$	0.0
Продукты превращения красителя	12.93	296.096	–0.19	$C_{14}H_{18}NO_4S_-$	88.6
	15.22	567.182	–2.79	$C_{29}H_{32}ClN_4O_4S_-$	1.0
Продукт замещения хлора	14.48	826.329	–2.69	$C_{44}H_{52}N_5O_7S_2^-$	0.0

в присутствии мочи. Как видно, погрешность определения не превышает 10% во всем диапазоне определяемых концентраций.

Известно [18, 19], что за второй час после приема препарата количество изониазида в моче человека составляет от 2% (для “медленных” инактиваторов) до 5% (для “быстрых” инактиваторов) от введенного перорально. Стандартная доза изониазида для взрослого человека составляет

300 мг, а средний диурез — около 47 мл/ч. В таком случае концентрация изониазида в моче составит от 128 до 320 мкг/мл. С учетом разбавления образца в планшете в процессе анализа необходимо определять от 4 мкг/мл изониазида. Отсутствие мешающего эффекта матрицы в данной области спектра, а также возможность детектирования сигнала красителя при его меньших концентрациях в сравнении с фотометрическим

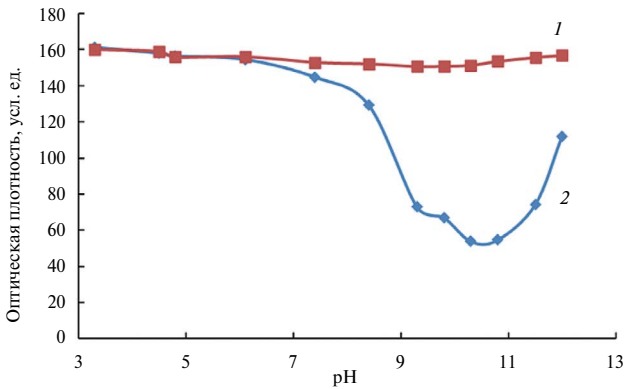


Рис. 3. Зависимость интенсивности зеленого канала (G) для систем краситель–ЦТАБ и краситель–ЦТАБ–изониазид от pH (1 – в отсутствие изониазида, 2 – в присутствии 1 мМ изониазида). Продолжительность реакции 20 мин.

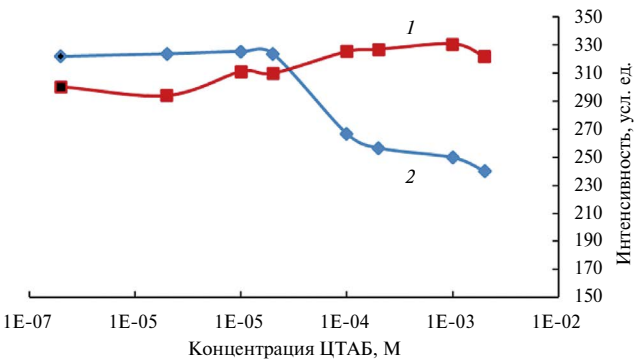


Рис. 4. Зависимость интенсивности зеленого канала (G) системы краситель–ЦТАБ–изониазид от концентрации ЦТАБ для 1 мМ изониазида: 1 – в отсутствие изониазида, 2 – в присутствии 1 мМ изониазида; черным отмечены контрольные образцы (без ЦТАБ). Продолжительность реакции 20 мин.

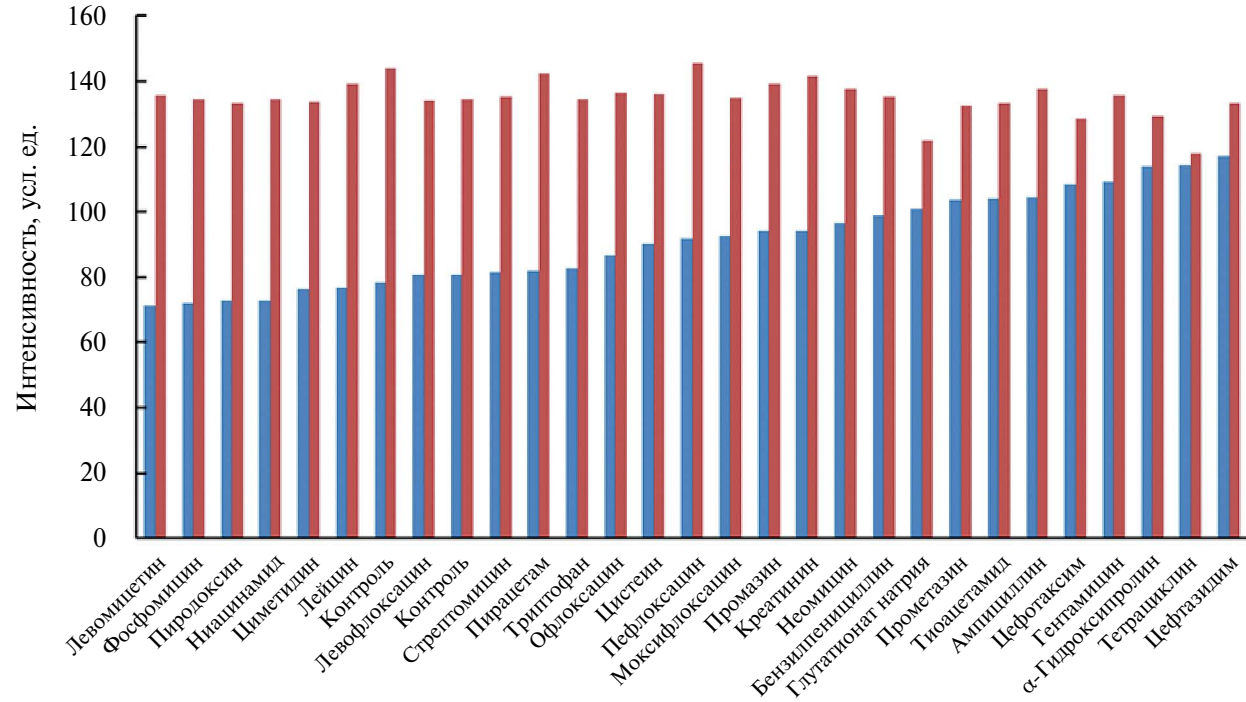


Рис. 5. Влияние лекарственных веществ (1 мМ) в системах краситель–ЦТАБ (синие столбцы) и краситель–ЦТАБ–изониазид (1 мМ изониазид, красные столбцы) на интенсивность зеленого канала. Контроль – системы без мешающих соединений. Продолжительность реакции 20 мин.

Таблица 4. Результаты определения изониазида в искусственной моче без разбавления

Введено изониазида, мг/мл	Найдено изониазида, мг/мл	Относительная погрешность, %
11	10.3±0.9	–6.5
1.8	1.6±0.2	–9.9
0.3	0.31±0.03	7.8
0.04	0.045±0.002	1.8

определением позволяет определять изониазид с более низким пределом обнаружения (0.3 мкг/мл) в присутствии искусственной мочи.

Таким образом, в случае фотометрического определения предел обнаружения (10 мкг/мл)

выше, чем в известных из литературы спектрофотометрических методиках (от 0.04 до 2 мкг/мл [9, 12, 13]). Тем не менее наш подход позволяет определять изониазид в фармпрепарате без использования спектрофотометра.

Таблица 5. Метрологические характеристики методик определения изониазида

Параметр	Фотометрия (определение в фармпрепарате)	Флуориметрия (определение в искусственной моче)
Уравнение градуировочной зависимости	$I = 5.2 \ln c + 0.008$	$I = 11.3 \ln c + 10.1$
Коэффициент a	5.2 ± 0.6	11.3 ± 0.9
Коэффициент b	0.008 ± 0.001	10.1 ± 1.8
Число точек	12	12
Коэффициент детерминации	0.969	0.981
Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	14–680	0.7–140
Предел обнаружения в планшете, мкг/мл	10	0.3
Предел обнаружения в образце мочи без ее разбавления, мкг/мл	—	11

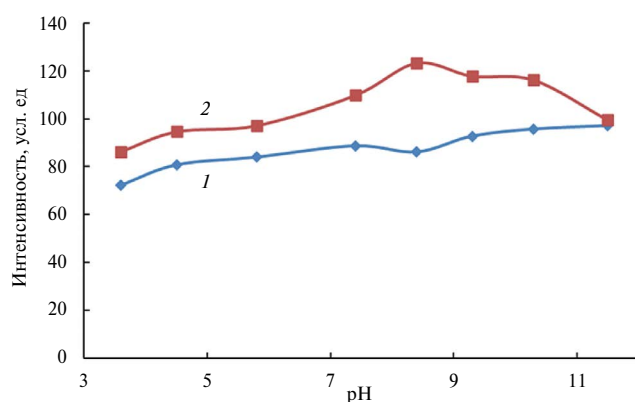


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции в ближней ИК-области спектра для систем краситель—ЦТАБ и краситель—ЦТАБ—изониазид от pH: 1 — в отсутствие изониазида, 2 — в присутствии 1 мМ изониазида. Продолжительность реакции 20 мин.

Флуориметрическим методом в разбавленной моче удастся достичь предела обнаружения 0.3 мкг/мл, что ниже, чем при использовании полноспектрального флуориметрического оборудования (1.4 мкг/мл [10]). Методика обладает достаточной чувствительностью для определения изониазида в биологических образцах. Используемые приборы (смартфон, фотоаппарат) не включены в госреестр средств измерений РФ, поэтому аттестация данной методики не представляется возможной. Тем не менее благодаря своей простоте методика может быть использована для предварительного изучения образцов и выявления необходимости проведения дальнейшего анализа с использованием других методов.

* * *

Предложен подход к определению изониазида, основанный на замещении атома хлора в молекулах карбоцианиновых красителей. Предел обнаружения фотометрическим методом довольно

высок (10 мкг/мл), однако за счет высокой селективности красителя по отношению к изониазиду и аппаратной простоты методики (для получения фотографий достаточно камеры смартфона) такой способ может быть использован для простого и экспрессного определения высоких концентраций изониазида. При использовании флуориметрии в ближней ИК-области удастся достичь более низкого предела обнаружения (0.3 мкг/мл в ячейке планшета), что позволяет определять изониазид в искусственной моче с пределом обнаружения 11 мкг/мл. Для выполнения определения не требуется использование флуориметра, анализ занимает порядка 20 мин, что иллюстрирует перспективность данного подхода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проводилось при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00330-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Yu Y., Zhao Q., Tang C., Zhang H., Qin Y., Feng X., Zhang J. Fluorescent probes based on nucleophilic aromatic substitution reactions for reactive sulfur and selenium species: Recent progress, applications, and design strategies // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 427. Article 213601.
2. Gopika G.S., Prasad P.H., Lekshmi A.G., Lekshmypriya S., Sreesaila S., Arunima C., Malavika S.K., Anil A., Sreekumar A., Pillai Z.S. Chemistry of cyanine dyes // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 46. P. 3102.
3. Gorka A.P., Nani R.R., Schnermann M.J. Harnessing cyanine reactivity for optical imaging and drug delivery // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 3226.

4. Ernst L.A., Gupta R.K., Mujumdar R.B., Waggoner A.S. Cyanine dye labeling reagents for sulfhydryl groups // *Cytometry*. 1989. V. 10. P. 3.
5. Wang X., Lv J., Yao X., Li Y., Huang F., Li M., Huang F., Li M., Yang J., Ruana X., Tang B. Screening and investigation of a cyanine fluorescent probe for simultaneous sensing of glutathione and cysteine under single excitation // *Chem. Comm.* 2014. V. 50. P. 15439.
6. Sun Y., Fan S., Zhang S., Zhao D., Duan L., Li R. A fluorescent turn-on probe based on benzo[e] indolium for bisulfite through 1, 4-addition reaction // *Sens. Actuators B*. 2014. V. 193. P. 173.
7. Seifart H.I., Gent W.L., Parkin D.P., van Jaarsveld P.P., Donaid P.R. High-performance liquid chromatographic determination of isoniazid, acetylisoniazid and hydrazine in biological fluids // *J. Chromatogr. B*. 1995. V. 674. P. 269.
8. Bergamini M.F., Santos D.P., Zanoni M.V.B. Determination of isoniazid in human urine using screen-printed carbon electrode modified with poly-L-histidine // *Bioelectrochemistry*. 2010. V. 77. P. 133.
9. Safavi A., Karimi M.A., Hormozi Nezhad M.R., Kamali R., Saghir N. Sensitive indirect spectrophotometric determination of isoniazid // *Spectrochim. Acta A*. 2004. V. 60. P. 765.
10. Lapa R.A.S., Lima J.L.F.C., Santos J.L.M. Fluorimetric determination of isoniazid by oxidation with cerium (IV) in a multicommutated flow system // *Anal. Chim. Acta*. 2000. V. 419. P. 17.
11. Wen X.R., Tu C.Q. Spectrophotometric determination of isoniazid in pharmaceutical sample by silicomolybdenum blue // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 1033. P. 548.
12. Zhang H., Wu L., Li Q., Du X. Determination of isoniazid among pharmaceutical samples and the patients' saliva samples by using potassium ferricyanide as spectroscopic probe reagent // *Anal. Chim. Acta*. 2008. V. 628. P. 67.
13. Espinosa-Mansilla A., Acedo-Valenzuela M.I., De La Peña A.M., Cañada F.C., López F.S. Determination of antitubercular drugs in urine and pharmaceuticals by LC using a gradient flow combined with programmed diode array photometric detection // *Talanta*. 2002. V. 58. P. 273.
14. Okoh O.A., Bisby R.H., Lawrence C.L., Rolph C.E., Smith R.B. Promising near-infrared non-targeted probes: Benzothiazole heptamethine cyanine dyes // *J. Sulfur Chem.* 2014. V. 35. P. 42.
15. Doroshenko I.A., Aminulla K.G., Azev V.N., Kulinich T.M., Vasilichin V.A., Shtil A.A., Podrugina T.A. Synthesis of modified conformationally fixed tricarbocyanine dyes for conjugation with therapeutic agents // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 615.
16. Sarigul N., Korkmaz F., Kurultak İ. A new artificial urine protocol to better imitate human urine // *Sci. Rep.* 2019. T. 9. №. 1. C. 20159.
17. Njiojob C.N., Owens E.A., Narayana L., Hyun H., Choi H.S., Henary M. Tailored Near-Infrared Contrast Agents for Image Guided Surgery // *J. Med. Chem.* 2015. V. 58. P. 2845.
18. Евгенийев М.И., Гармонов С.Ю., Зайнутдинов Л.А., Маланичева Т.Г. Неинвазивный метод определений биохимического фенотипа ацетилирования // *Казанский мед. журн.* 2004. №. 5. С. 388.
19. Гаевая Л.В. Вопросы фармакокинетики и фармакодинамики изониазида // *Клиническая инфектология и паразитология*. 2015. №. 2. С. 15.

ORIGINAL ARTICLES

DETERMINATION OF ISONIAZID BY PHOTOMETRIC METHOD THROUGH COVALENT BINDING WITH CARBOCYANINE DYE

**E. V. Skorobogatov*, Yu. V. Timchenko, I. A. Doroshenko,
T. A. Podrugina, I. A. Rodin, M. K. Beklemishev**

M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russia

**e-mail: skoregy@gmail.com*

Received 25 July, 2023. Revised 12 August, 2023. Accepted 2 September, 2023

Abstract. Substitution reactions in carbocyanine dyes are used to determine nucleophilic compounds. The interaction of a chlorine-containing carbocyanine with a number of medicinal substances has been studied. It was shown that in the reaction with isoniazid in the presence of surfactants, this dye selectively changes color from yellow-green to purple. Chromatography-mass spectrometry has proven the formation of the substitution product of chlorine with isoniazid. The reaction occurs within 20 minutes in the presence of 1 mM cetyltrimethylammonium bromide. The detection limit of isoniazid in water by photometric method was 10 µg/mL; in diluted artificial urine using fluorimetry, it was 0.3 µg/mL. The method does not require full-spectrum equipment, which simplifies the determination.

Keywords: isoniazid, photometry, fluorimetry, carbocyanine dyes.

УДК 622.765:541.183.24

ОСАЖДЕНИЕ И ФЛОТАЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ НЕОДИМА, ЭРБИЯ И ТУЛИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

© 2024 г. С. А. Заболотных^{а, *}, С. А. Денисова^б, Я. К. Кочнева^б, А. Е. Райзер^б

^а“Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук” –
филиал Пермского федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии наук
ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013, Россия

^бПермский государственный национальный исследовательский университет
ул. Букирева, 15, Пермь, 614013, Россия
*E-mail: zabolotsveta@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

Исследована возможность применения промышленно выпускаемого анионного поверхностно-активного вещества алкилбензолсульфокислоты для осаждения и флотационного извлечения ионов неодима(III), эрбия(III) и тулия(III). Рассмотрено влияние концентрации и соотношения реагирующих компонентов, содержания серной кислоты и гидроксида натрия на степень осаждения ионов металлов. Установлен состав образующихся соединений и рассчитаны их условные произведения растворимости. Оптимизированы условия флотации ионов металлов с алкилбензолсульфокислотой.

Ключевые слова: осаждение, ионная флотация, алкилбензолсульфокислота, редкоземельные элементы.

DOI: 10.31857/S0044450224050066 EDN: utaaxp

Академик А.Е. Ферсман еще в 40-е годы XX века назвал редкоземельные металлы “витаминами промышленности”. Действительно, материалы, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), являются ключевыми компонентами самых разных материалов и технологий. Их используют в производстве мощных постоянных магнитов, катализаторов для крекинга нефти, синтеза каучука и др. Введение РЗЭ в состав выпускаемой продукции придает ей уникальные свойства, которые используются в металлургии, приборостроении, машиностроении, радиоэлектронике, химической и оборонной промышленности, оптике и т.д. [1–4].

Источниками редкоземельных металлов преимущественно являются лопаритовые нефелиновые сиениты и апатит-нефелиновые руды, в которых РЗЭ присутствуют в качестве примесей [1, 2, 5]. Существуют методы непосредственного обогащения данных руд флотацией [1], но также целесообразно попутное извлечение РЗЭ из продуктов переработки (растворов выщелачивания) [6]. Одним из наиболее распространенных методов выделения РЗЭ является жидкостная экстракция [7–10], что обусловлено возможностью проведе-

ния экстракционных процессов в автоматическом режиме, а также применением трибутилфосфата и его аналогов как дешевых и эффективных экстрагентов. В зависимости от условий производства применяют также сорбционные [11] и осадительные методы [12], селективное окисление или восстановление [3]. Не менее перспективным для извлечения РЗЭ из продуктов переработки различного сырья является метод ионной флотации, который позволяет эффективно извлекать целевой продукт при его относительно низких концентрациях, характеризуется высокой скоростью процесса и экологической безопасностью.

В связи с тем, что редкоземельные элементы в растворах находятся преимущественно в виде катионов или гидроксокатионов, для их флотации выбирают соединения, содержащие анион, с которым ионы РЗЭ образуют малорастворимые гидрофобные комплексы или соли. В Санкт-Петербургском горном университете проведены обширные исследования процессов флотации соединений ионов редкоземельных элементов с анионогенным ПАВ додецилсульфатом натрия [4, 13]. Установлены формы существования РЗЭ в водных растворах в зависимости от pH [14, 15],

рассчитаны термодинамические параметры ионной флотации из азотнокислых и хлоридных растворов [16–19], найдены условия разделения РЗЭ при их совместном присутствии [20–22]. Недостаток данного реагента — достаточно высокое значение рН извлечения ионов РЗЭ из растворов ($\text{pH} > 6.0$), в то время как источниками редкоземельных элементов являются растворы серноокислотного или азотнокислотного выщелачивания.

Нами в качестве реагента для ионной флотации редкоземельных элементов, рассмотрено близкое по составу к додецилсульфату натрия анионогенное поверхностно-активное вещество — алкилбензолсульфокислота (АБСК). Данное ПАВ предложено в качестве компонента расслаивающихся систем для экстракции [23, 24] и пенообразующей добавки в обогащительной флотации апатита [25]. Важным преимуществом АБСК является осаждение РЗЭ из растворов с $\text{pH} < 6.0$ [26]. В нашей предыдущей работе [27] показана возможность флотационного извлечения La(III) , Sm(III) и Tb(III) с АБСК в виде простых солей состава $\text{РЗЭ}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ в интервале рН от 1.5 до 5.0.

Цель данного исследования — оптимизация условий эффективного извлечения ионов Nd(III) , Er(III) и Tm(III) алкилбензолсульфокислотой при осаждении и ионной флотации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Анионогенное ПАВ алкилбензолсульфокислота, марка А (ООО “КИНЕФ”, Россия) ТУ 2481-026-05766480-2006, общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, где $n = 10–14$, средняя молекулярная масса 320.9 г/моль, содержание основного вещества 96.8%. Раствор с концентрацией 0.1 М готовили растворением навески АБСК в дистиллированной воде. Точную концентрацию ПАВ устанавливали потенциометрически и титрованием раствором NaOH в присутствии бромкрезолового зеленого [28]. Растворы с концентрациями 0.01, 0.001, 0.0001 М получали соответствующим разбавлением.

Использовали нитраты неодима $\text{Nd(NO}_3)_3$, эрбия $\text{Er(NO}_3)_3$ и тулия $\text{Tm(NO}_3)_3$ ч. д. а (ТУ 6-09-4676-83). Растворы с концентрацией иона РЗЭ 0.1 М готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Концентрацию ионов редкоземельного элемента устанавливали комплексонометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым в присутствии уротропинового буферного раствора с $\text{pH} 5.1$ [29]. Растворы меньшей концентрации получали соответствующим разбавлением в день использования, во избежание гидролиза подкисляли раствором HNO_3 до слабокислой реакции среды.

Растворы серной кислоты готовили разбавлением конц. H_2SO_4 х. ч., $\rho = 1.83$ г/мл (Сигма Тек,

Россия), 0.1 М раствор NaOH готовили из фиксала.

Процессы осаждения ионов РЗЭ с АБСК изучали в зависимости от молярного соотношения иона металла и реагента, концентраций компонентов, времени перемешивания растворов, кислотности среды. В химический стакан емк. 50.0 мл вносили 2.0 мл раствора РЗЭ, рассчитанные количества раствора АБСК, дистиллированную воду до общего объема 20.0 мл и перемешивали в течение 1–10 мин. Раствор отделяли через фильтр “синяя лента”, измеряли $\text{pH}_{\text{равн}}$ иономером Мульти-тест-101 и определяли остаточную концентрацию ионов РЗЭ.

Содержание ионов РЗЭ в различных образцах определяли фотометрически по градуировочному графику (ЮНИКО-1201, $\lambda = 652–654$ нм, $l = 1.0$ см) [30].

Степень осаждения ионов РЗЭ (S , %) рассчитывали по формуле:

$$S, \% = 100 \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{РЗЭ}}}{c_{\text{РЗЭ}}^0}\right), \quad (1)$$

где $c_{\text{РЗЭ}}^0$ — начальная концентрация ионов РЗЭ, М; $c_{\text{РЗЭ}}$ — концентрация ионов РЗЭ в фильтрате после осаждения, М.

Определение условного произведения растворимости. В фильтрате после осаждения устанавливали остаточное содержание ионов РЗЭ и АБСК. Концентрацию АБСК определяли спектрофотометрически по градуировочному графику (СФ-2000, $\lambda = 224$ нм, $l = 1.0$ см) [31].

Значение условного произведения растворимости ($\text{PR}_{\text{усл}}$) находили по уравнению:

$$\text{PR}_{\text{усл}} = [\text{РЗЭ}^{3+}] \cdot [\text{АБС}^-]^3, \quad (2)$$

где $[\text{РЗЭ}^{3+}]$ и $[\text{АБС}^-]$ — равновесные концентрации ионов редкоземельного металла и алкилбензолсульфонат-ионов в растворе над осадком, М.

Полученные осадки ионов РЗЭ с АБСК высушивали на воздухе до постоянной массы. Для термогравиметрического анализа осадков применяли термоанализатор TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцария). Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube (Elementar, Германия).

Ионная флотация. Применяли механическую флотомашину ФМЛ 0.3 с объемом камеры 200.0 мл. Сбор пены осуществляли автоматически. В мерную колбу емк. 200 мл вносили 2.0 мл 0.1 М раствора иона РЗЭ, доводили до метки дистиллированной водой. Полученный раствор переносили во флотационную ячейку, вводили рассчитанное количество 0.1 М раствора АБСК, выдерживали в течение 3 мин для созревания осадка при постоянном перемешивании со скоро-

стью 25 об/с, включали подачу воздуха с объемной скоростью 40 мл/мин и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном растворе определяли $pH_{равн}$ и остаточное содержание ионов РЗЭ. Степень извлечения ионов РЗЭ (R , %) в сублате рассчитывали по формуле (1), где $c_{РЗЭ}^0$ — начальная концентрация ионов РЗЭ, М; $c_{РЗЭ}$ — концентрация ионов РЗЭ в ячейке после флотации, М.

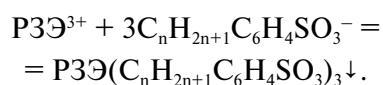
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение ионов редкоземельных элементов.

При взаимодействии ионов неодима(III) с АБСК образуется сиреневый аморфный осадок, эрбия(III) — бледно-розовый, а тулия(III) — белый. Осадки легко коагулируются, после высушивания темнеют и представляют собой полупрозрачную пасту. Плохо растворимы в воде, но легко растворяются в 1.0 М растворе серной кислоты или органических растворителях (этанол, ацетон).

Увеличение содержания АБСК по отношению к ионам РЗЭ приводит к росту степени осаждения неодима, эрбия и тулия (табл. 1) при их концентрации в смеси 0.01 и 0.001 М. Для ионов Nd(III) и Er(III) степень осаждения максимальна при мольном соотношении РЗЭ : АБСК, равном 1 : 3, для Tm(III) 1 : 3.5. Дальнейшее увеличение содержания ПАВ приводит к образованию устойчивых суспензий, стабилизируемых избытком АБСК. При концентрациях ионов РЗЭ менее 0.001 М степень их осаждения существенно уменьшается вследствие растворимости и образования устойчивых суспензий. После осаждения ионов РЗЭ алкилбензолсульфокислотой при различных концентрациях и соотношениях компонентов $pH_{равн}$ фильтрата находится в интервале от 1.5 до 2.9. Для максимального осаждения неодима и эрбия достаточно 3 мин перемешивания, для тулия — 1 мин.

Образующиеся осадки выделены препаративно и исследованы методами химического, термogravиметрического и элементного анализа. Мольные соотношения иона металла и аниона ПАВ в соединениях для всех элементов близко к 1 : 3.3 (табл. 2). Можно предположить, что наличие небольшого избытка АБСК объясняется ее адсорбцией на поверхности осадка. Таким образом, образующиеся осадки представляют собой простые соли состава РЗЭ($C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3$)₃. Предполагаемое уравнение реакции осаждения ионов редкоземельных элементов АБСК можно представить следующим образом:



Рассчитанные условные произведения растворимости полученных соединений для раз-

ных ионов близки, что затрудняет разделение РЗЭ за счет процессов осаждения—растворения.

При соотношении компонентов 1 : 3 изучено влияние содержания гидроксида натрия или серной кислоты на осаждение ионов. Зависимости степени осаждения ионов РЗЭ АБСК от pH среды имеют схожий вид (рис. 1):

- в интервале pH 2.0–6.0 степень осаждения составляет 85–95%, образуются преимущественно аморфные, легко коагулирующиеся осадки соединений ионов РЗЭ с алкилбензолсульфонат-ионами;
- при pH 8.0–12.0 степень осаждения составляет 89–97%, осадки также аморфные, но не коагулирующиеся, рыхлые, представляют собой преимущественно гидроксиды ионов РЗЭ;
- при pH 6.0–8.0 степень осаждения падает, что вызвано изменением состава образующихся осадков.

При введении серной кислоты в смеси 0.01 М растворов ионов Er(III) и Tm(III) с АБСК до концентрации 0.005 М наблюдается небольшой рост степени осаждения. Дальнейшее увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к постепенному растворению осадков (табл. 3).

Флотация солей ионов редкоземельных элементов с алкилбензолсульфокислотой. В табл. 4 представлены результаты флотационного извлечения ионов Nd(III), Er(III) и Tm(III) алкилбензолсульфокислотой в зависимости от мольного соотношения компонентов. Как видно, при увеличении количества АБСК при флотации до трехкратного избытка по отношению к ионам РЗЭ наблюдается рост степени извлечения РЗЭ. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к обильному пенообразованию, что плохо сказывается на качестве флотации.

Согласно полученным результатам, извлечение ионов неодима(III), эрбия(III) и тулия(III) происходит в кислой среде (pH 2.2–3.3). Однако, как отмечено выше, флотационное извлечение редкоземельных элементов додецилсульфатом натрия в кислой среде практически не происходит, а начинается при $pH > 6.0$ за счет извлечения гидроксидодецилсульфатов [4]. В связи с этим изучена флотация рассматриваемых ионов РЗЭ алкилбензолсульфокислотой при подщелачивании растворов.

При $pH > 6.0$ степень извлечения ионов РЗЭ АБСК уменьшается (рис. 2), так как в этих условиях из водных растворов солей РЗЭ начинают осажаться преимущественно гидроксиды, которые флотируются хуже вследствие их гидрофильности. Таким образом, для эффективной флотации необходимо, чтобы образующиеся осадки содержали в составе алкилбензолсульфонат-ион, обеспечивающий их гидрофобность.

Таблица 1. Зависимость степени осаждения (*S*, %) ионов Nd(III), Er(III) и Tm(III) от мольных соотношений РЗЭ : алкилбензолсульфокислота ($\tau = 3$ мин (Nd, Er), 1 мин (Tm))

РЗЭ : АБСК	Nd(III)				Er(III)				Tm(III)			
	1.0×10^{-3} М		1.0×10^{-2} М		1.0×10^{-3} М		1.0×10^{-2} М		1.0×10^{-3} М		1.0×10^{-2} М	
	pH _{равн}	<i>S</i> , %	pH _{равн}	<i>S</i> , %	pH _{равн}	<i>S</i> , %	pH _{равн}	<i>S</i> , %	pH _{равн}	<i>S</i> , %	pH _{равн}	<i>S</i> , %
1 : 1	3.0	19.92	2.0	19.09	2.9	43.76	2.0	36.78	2.9	38.60	2.0	27.29
1 : 2	2.7	53.56	1.7	53.50	2.7	60.87	1.7	60.08	2.7	65.15	1.7	58.86
1 : 3	2.7	86.41	1.5	91.88	2.7	91.05	1.6	91.83	2.5	88.66	1.6	88.83
1 : 3.5	Суспензия										1.5	98.24
1 : 4											Суспензия	

Таблица 2. Характеристики осадков лантанидов с алкилбензолсульфокислотой

Элемент	Содержание, мас.%								РЗЭ : АБСК	Пр _{усл}
	РЗЭ		С		Н		S			
	теор. ¹	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.		
Nd	13.07	11.43 ² , 15.46 ³	56.84	56.89 ⁴	7.17	7.69 ⁴	8.56	8.42 ⁴	1 : 3.5 ²	3.53 × 10 ⁻¹⁰
Er	14.84	14.69 ² , 15.56 ³	55.68	54.23 ⁴	7.02	7.58 ⁴	8.38	8.05 ⁴	1 : 3.3 ²	3.74 × 10 ⁻¹⁰
Tm	14.97	15.31 ³	57.41	57.96 ⁴	7.18	8.10 ⁴	8.52	8.37 ⁴	1 : 3.2 ²	1.04 × 10 ⁻¹⁰

¹Молярную массу (М) соединения рассчитывали для состава РЗЭ(C_{*n*}H_{*2n+1*}C₆H₄SO₃)₃; М алкилбензолсульфонат-иона равна 319.9 г/моль.

²Результаты спектрофотометрического анализа.

³Результаты термогравиметрического анализа. Считали, что в результате получаются оксиды РЗЭ (термоанализатор TGA/DSC 1 (Mettler Toledo)).

⁴Результаты элементного анализа (элементный анализатор Vario EL Cube (Elementar)).

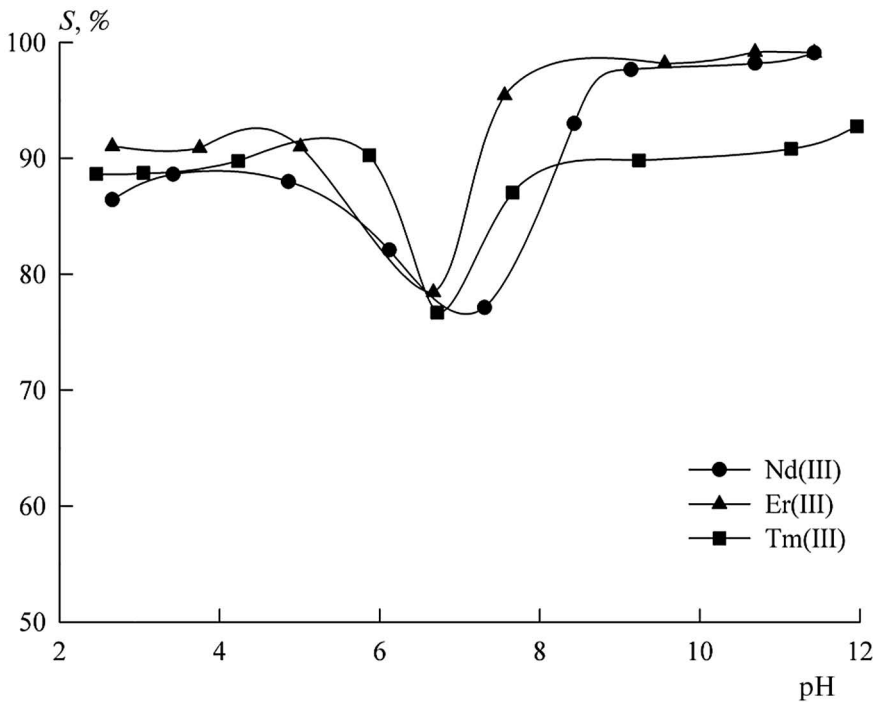


Рис. 1. Зависимость степени осаждения ионов Nd(III), Er(III) и Tm(III) алкилбензолсульфокислотой от pH среды (РЗЭ : АБСК = 1 : 3, $c_{\text{РЗЭ}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М, $\tau = 3$ мин).

Рассмотрена возможность осаждения и флотационного извлечения ионов неодима(III), эрбия(III) и тулия(III) алкилбензолсульфокислотой. Установлены составы образующихся соединений РЗЭ с АБСК, рассчитаны условные произведения растворимости. Осаждение от 82 до 95% ионов РЗЭ в виде солей состава $\text{РЗЭ}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ наблюдается в интервале pH 1.3–6.0. Увеличение pH среды за счет добавления гидроксида натрия приводит к изменению характера осадка. Опти-

мальным как для осаждения, так и для флотации является молярное соотношение компонентов, равное 1 : 3. Флотационное извлечение соединений ионов РЗЭ с АБСК возможно при pH среды < 6.0, так как в этом случае в составе осадков присутствует алкилбензолсульфонат-ион, обеспечивающий возможность протекания флотации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Пермского Научно-образовательного центра

Таблица 3. Зависимость степени осаждения соединений ионов Er(III) и Tm(III) с алкилбензолсульфокислотой от концентрации серной кислоты ($c_{\text{РЗЭ}} = 1.0 \times 10^{-2}$ М, РЗЭ : АБСК = 1 : 3)

Er(III)		Tm(III)	
$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, М	S , %	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, М	S , %
—	91.83	—	88.83
0.005	98.37	0.005	95.13
0.05	90.33	0.05	89.46
0.1	84.45	0.1	79.97
0.2	79.08	0.2	72.67
0.5	Суспензия	0.5	Суспензия

Таблица 4. Зависимость степени извлечения (R , %) ионов Nd(III), Er(III) и Tm(III) от количества алкилбензолсульфокислоты ($c_{\text{РЗЭ}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М, РЗЭ : АБСК = 1 : 3, $\tau_{\text{фл}} = 5$ мин (Nd, Er), 7 мин (Tm))

РЗЭ : АБСК	Nd(III)		Er(III)		Tm(III)	
	pH _{равн}	R , %	pH _{равн}	R , %	pH _{равн}	R , %
1 : 1	3.0	17.86	3.3	38.95	2.8	44.03
1 : 2	2.8	55.97	2.9	67.27	2.4	61.55
1 : 3	2.7	90.54	2.6	92.62	2.2	88.08
1 : 3.5	Избыток пены		Избыток пены		2.2	85.42

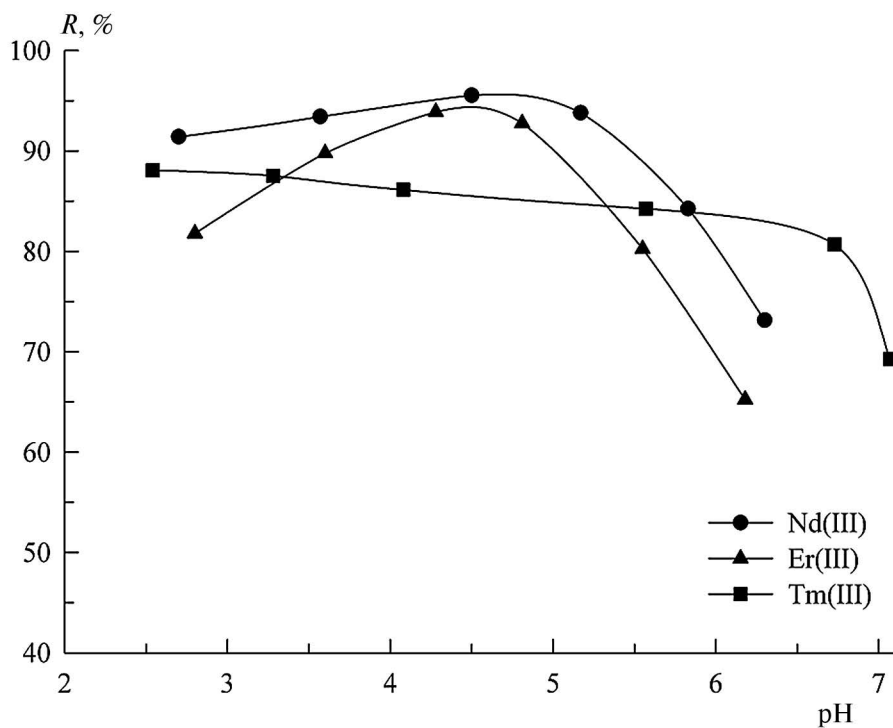


Рис. 2. Зависимость степени флотационного извлечения ионов Nd(III), Er(III) и Tm(III) алкилбензолсульфокислотой от pH среды (РЗЭ : АБСК = 1 : 3, $c_{\text{РЗЭ}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М, $\tau_{\text{фл}} = 5$ мин).

“Рациональное недропользование” и в рамках государственного задания (номер государственной регистрации темы 124020500033-8).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Исследования материалов и вещества” Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юшина Т.И., Петров И.М., Гришаев С.И., Черный С.А. Обзор рынка РЗМ и технологий переработки редкоземельного сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № S1. С. 577.
2. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // Евразийское научное объединение. 2015. Т. 1. № 6. С. 49.
3. Юрасова О.В., Харламова Т.А., Семенов А.А., Василенко С.А., Гасанов А.А., Алафердов А.Ф., Добрынина Т.В., Федюлова Т.В. Исследования по извлечению церия из растворов концентратов редкоземельных металлов электрохимическим и экстракционным методами // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2016. № 4. С. 34.
4. Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Method for removing valuable components from technogenic solutions by the example of rare earth elements // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. P. 42016.
5. Кулешевич Л.В., Дмитриева А.В. Минералы и источники редкоземельных элементов в Карелии // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2012. Т. 125. № 4. С. 62.
6. Локшин Э.П., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и экстракционной фосфорной кислоты, получаемых при переработке Хибинского апатитового концентрата // Цвет. мет. 2016. Т. 883. № 7. С. 52.
7. Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Сорбция в химии редкоземельных элементов // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 6. С. 1001. (Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Sorption in the chemistry of rare earth elements // Russ. J. Gen. Chem. 2017. T. 87. № 6. P. 1220.)
8. Иванова И.С., Криворотко Е.С., Илюхин А.Б., Демин С.В., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция редкоземельных элементов в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол — вода фосфорилподандами, производными дифосфоновых кислот // Журн. неорг. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 538. (Ivanova I.S., Ilyukhin A.B., Demin S.V., Pyatova E.N., Krivorotko E.S., Baulin V.E., Tsivadze A.Y. Extraction of rare earth elements in 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol — water system with phosphoryl
- podands derived from diphosphonic acids // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 666.)
9. Радусhev А.В., Никитина В.А., Батыева Т.Д. Гидразиды α -разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 5. С. 590. (Radushev A.V., Nikitina V.A., Batueva T.D. α -Branched tertiary carboxylic acid hydrazides as extractants of rare-earth metal ions from sulfate media // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 5. P. 595.)
10. Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. Разделение РЗЭ(III) и Am(III) экстракцией соединениями циркония и дибутилфосфорной кислоты из растворов азотной и соляной кислот // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 381. (Shishkin D.N., Petrova N.K. Separation of REE(III) and Am(III) by extraction with compounds of zirconium and dibutyl phosphoric acid from solutions of nitric and hydrochloric acids // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 4. P. 470.)
11. Сайкина О.Ю., Юрасова О.В., Василенко С.А. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов в процессе переработки фосфогипса // Цвет. мет. 2016. Т. 888. № 12. С. 44.
12. Эркинбаева Н.А., Ысманов Э.М., Ташиполотов Ы. Технология получения редкоземельных элементов из шлака Кадамжайского сурьмяного комбината с применением неорганических и органических реагентов методом осаждения // Тенденции развития науки и образования. 2021. № 74-2. С. 143.
13. Карпова А.Ю., Лобачева О.Л. Ионная флотация самария (3+) // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. 2018. Т. 22. С. 62.
14. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана(III) и гольмия(III) // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2011. (Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Thermodynamic properties of lanthanum (III) and holmium (III) hydroxocompounds // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 11. P. 1872.)
15. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В. Энергии Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2241. (Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V. Gibbs energies of formation of hydroxides of lanthanides and yttrium // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 12. P. 2047.)
16. Берлинский И.В., Лобачева О.Л., Луцкий Д.С. Определение термодинамических характеристик ионной флотации Се(III), Eu(III), Sm(III) из водных растворов // Естественные и технические науки. 2018. Т. 118. № 4. С. 14.
17. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Черемисина О.В. Термодинамическое исследование ионной флотации иттербия // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2010. № 2. С. 137.
18. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Ионная флотация лантана (III) и гольмия (III) из нитрат-

- ных и нитратно-хлоридных сред // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 1. С. 28. (Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Ion flotation of lanthanum (III) and holmium (III) from nitrate and nitrate-chloride media // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 1. P. 25.)
19. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский П.В., Дзевега Н.В. Влияние хлоридов на ионную флотацию церия (III) и самария (III) // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 2. С. 345. (Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V., Dzhevaga N.V. Effect of chlorides on cerium (III) and samarium (III) ionic flotation // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 2. P. 341.)
20. Lutsky D.S., Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. Extraction, removal and separation of rare-earth elements in aqueous solutions // Nat. Tech. Sci. 2019. V. 130. № 4. P. 17.
21. Лобачева О.Л., Чиркст Д.Э., Дзевега Н.В., Бажин В.Ю. Ионная флотация катионов цериевой группы // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 12. С. 1914. (Lobacheva O.L., Chirkst D.E., Dzhevaga N.V., Bazhin V.Yu. Ion flotation of cations of cerium group // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 12. P. 1862.)
22. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Дзевега Н.В. Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1424. (Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Ion flotation of rare-earth metals with sodium dodecyl sulfate // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 9. P. 1476.)
23. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А., Гилева К.О. Экстракция ионов Pd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) и Zn(II) 1,2,3-бензотриазолом в системах на основе анионных ПАВ // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 38.
24. Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е., Денисова С.А. Сравнение экстракционных возможностей систем на основе сульфанола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 516. (Zabolotnykh S.A., Gileva K.O., Lesnov A.E., Denisova S.A. Comparison of extractive capacities of systems based on sulfol, sodium dodecyl sulfate or alkyl benzene sulfonic acid // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 4. P. 555.)
25. Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А., Паламарчук Г.К. Применение алкилбензолсульфокислоты при флотации апатита из руд Хибинского месторождения // Обогащение руд. 2003. № 5. С. 19.
26. Заболотных С.А., Денисова С.А., Наговицын Р.Р. Осаждение ионов La(III), Sm(III) и Tb(III) анионогенным ПАВ алкилбензолсульфокислотой // Вестник ПГНИУ. Химия. 2021. Т. 11. № 4. С. 234.
27. Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Nagovitsyn R.R., Vaulina V.N. Alkylbenzenesulfonic acid as a reagent for flotation extraction of lanthanum (III), samarium (III) and terbium (III) ions // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 3. С. 45.
28. Заболотных С.А., Денисова С.А. Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах // Вестник ПГНИУ. Химия. 2021. Т. 11. № 1. С. 17.
29. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
30. Заболотных С.А., Денисова С.А. Спектрофотометрическое определение лантана (III) в присутствии алкилбензолсульфокислоты // Вестник ПГНИУ. Химия. 2020. Т. 10. № 3. С. 268.
31. Заболотных С.А., Денисова С.А. Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах // Вестник ПГНИУ. Химия. 2021. Т. 11. № 1. С. 17.

ORIGINAL ARTICLES

PRECIPITATION AND FLOTATION CONCENTRATION OF NEODYMIUM, ERBIUM, AND THULIUM IONS BY ALKYL BENZENESULFONIC ACID

S. A. Zabolotnykh^a*, S. A. Denisova^b, Ya. K. Kochneva^b, A. E. Raizer^b^a Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 614013 Perm, Russia^b Perm State National Research University, 614990 Perm, Russia

*e-mail: zabolotsveta@mail.ru

Received 15 May, 2023. Revised 8 September, 2023. Accepted 12 September, 2023

Abstract. The possibility of using the commercially produced anionic surfactant alkylbenzenesulfonic acid for the precipitation and flotation extraction of neodymium(III), erbium(III), and thulium(III) ions was investigated. The effects of concentration and ratio of reacting components, content of sulfuric acid, and sodium hydroxide on the precipitation efficiency of metal ions were considered. The composition of the resulting compounds was determined and their conditional solubility products were calculated. Flotation conditions for metal ions with alkylbenzenesulfonic acid were optimized.

Key words: precipitation, ionic flotation, alkylbenzenesulfonic acid, rare earth elements.

УДК 543.054

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА С N-НОНАНОИЛ-N'-МЕТАНСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНОМ

© 2024 г. В. Н. Ваулина^а, Л. Г. Чеканова^{а,*}, А. Б. Мулюкова^а, А. В. Харитонов^а

*“Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук” –
филиал Пермского федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии наук*

ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013, Россия

**E-mail: larchek.07@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 03.07.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Исследованы закономерности концентрирования ионов Cu(II) и Zn(II) из водных растворов с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином методом ионной флотации в зависимости от исходной концентрации коллигендов, значения pH раствора, времени кондиционирования и температуры. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа сделано предположение о составе флотируемых соединений. Показано, что извлечение Zn(II) существенно зависит от исходной концентрации металла и времени кондиционирования раствора. Установлено снижение степени извлечения исследуемых ионов с повышением температуры раствора, для Cu(II) этот эффект выражен сильнее. Кинетика процесса описана с использованием классической модели первого порядка; полученные значения констант флотации ионов Zn(II) в пять раз выше, чем Cu(II). Определены условия селективного выделения ионов Cu(II) в условиях коллективной флотации.

Ключевые слова: ионная флотация, флотация осадка, ацилсульфонилгидразины, цветные металлы.

DOI: 10.31857/S0044450224050077 EDN: usyuzp

Для решения задач комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья с низким содержанием целевых металлов, а также экологических проблем (например, очистка техногенных вод) возрастающее значение приобретают эффективные методы, пригодные для извлечения ценных компонентов и загрязняющих примесей из значительных объемов бедных растворов. Среди этих методов несомненный интерес представляет ионная флотация (ИФ) – коллоидно-химический процесс, основанный на взаимодействии ионов и частиц дисперсной фазы выделяемых компонентов с пузырьками воздуха [1]. В качестве реагентов-собирателей (коллекторов) применяют поверхностно-активные вещества, образующие с извлекаемым ионом (коллигендом) продукт (сублат), который при пропускании через раствор пузырьков газа концентрируется на границе раздела фаз жидкость–газ [2]. Если коллигенд сначала осаждается, а затем переносится в пенную фазу, процесс называется “флотацией осадка” (precipitate flotation) [3]. Основным условием фло-

тации осадков является формирование труднорастворимых частиц дисперсной фазы [4]. Описаны различные случаи флотации осадка в зависимости от способа его образования, например флотация осадков гидроксидов металлов, полученных путем регулирования pH раствора [5]. Чаще используют флотацию труднорастворимых осадков, образующихся в результате взаимодействия собирателя с извлекаемым ионом [2].

К настоящему времени накоплен внушительный объем информации по собирателям для флотации осадков. В основном применяют алкилкарбоксилаты [6], алкилсульфаты [7, 8], алкилсульфонаты, алкиламины, четвертичные аммониевые соли [9–11], ксантогенаты [12], а также хелатообразующие реагенты [13–17]. Правильный подбор собирателя определяет эффективность флотации. Для ИФ наиболее перспективны хелатообразующие лиганды [13]. Они более селективны по сравнению с прочими, обеспечивают высокую степень извлечения ионов металлов в одну стадию, при правильной дози-

ровке не требуют доочистки стоков. С этой точки зрения заслуживают внимания ацилсульфонилгидразины, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов (ЦМ) [18]. Ранее были изучены физико-химические свойства N-ацил-N'-(метил-, тозил-, нафтил)гидразинов, показана принципиальная возможность использования некоторых из них в процессах ионной флотации ЦМ [19].

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей флотационного извлечения ионов Cu(II) и Zn(II) с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином, выбранным нами по совокупности свойств [20], удовлетворяющих основным требованиям, предъявляемым к флотационным реагентам [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Собиратель – N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразин (схема 1) получали взаимодействием эквимольных количеств гидразида пеларгоновой кислоты с метансульфохлоридом при 0–5°C в среде сухого пиридина.

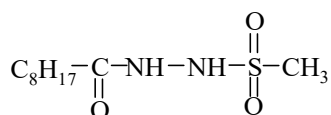


Схема 1. Структурная формула N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразина.

Исходный гидразид получали по методу Курциуса взаимодействием этилового эфира пеларгоновой кислоты с гидразингидратом [21]. Исследуемый реагент – белое кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}}$ 89–91°C; является слабой двухосновной кислотой (H_2L , pK_{a_1} 8.84, pK_{a_2} 12.71), ПАВ средней силы (минимальное значение поверхностного натяжения, равное 50.0 мН/м, достигается при концентрации раствора реагента 40.0 мМ), хорошо растворим в этаноле и умеренно – в растворах щелочей [20]. Его индивидуальность и чистоту подтверждали данными ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии и элементным анализом.

Использовали следующие реактивы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч. (98.5%, ООО “Уралхимлаб”, Россия), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ч. (98.0%, ООО “Уралхимлаб”, Россия), NH_3 (водный) ч. д. а., 25%-ный (ООО “Сигма Тек”, Россия), HCl х. ч., 35%-ную (АО “Башкирская содовая компания”, Россия), H_2SO_4 х. ч., 93.5–95.6%-ную, HNO_3 х. ч., 65%-ную (ООО “РМ Инжиниринг”, Россия), этиловый спирт 95%-ный (ООО “Константа Фарм М”, Россия).

ИК-спектры в диапазоне 400–4000 cm^{-1} регистрировали на спектрометре с преобразованием Фурье Vertex 80V (Bruker, США) (KBr); спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Bruker Avance Neo (400 МГц; в CDCl_3 , внутренний стандарт – гексаметилдисилазан (0.055 м.д.)). Элементный анализ реагента и сублатов проводили на анализаторе Vario EL cube CHNS (Elementar, Германия). Значения pH растворов контролировали иономером И-160М со стеклянными и хлоридсеребряным электродами; остаточное содержание металлов в фильтрате и в осадках сублатов (после разложения проб в конц. H_2SO_4) – на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США).

Флотационные опыты проводили на лабораторной установке, представляющей собой стеклянную колонку диаметром 30 и высотой 350 мм с трубкой для отбора проб. Дном колонки служил фильтр Шотта с диаметром пор 40 мкм. Из компрессора через фильтр Шотта подавали воздух под давлением 10–20 кПа с расходом 190 мл/мин. Скорость воздушного потока контролировалась ротаметром.

Методика эксперимента. Использовали стандартные растворы сульфатов Cu(II) и Zn(II) с содержанием 10–50 мг/л ионов металла и спиртовые растворы реагента-собирателя с концентрацией 0.1 М. Значения pH регулировали добавлением раствора аммиака (1.0 и 0.1 М). Предварительно проводили стадию кондиционирования: подготовленный в мерной колбе раствор, содержащий расчетные количества солей металлов, аммиака и собирателя, перемешивали в течение 5–30 мин. Объем исследуемых растворов составлял 250 мл; опыты проводили при $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$. После кондиционирования содержимое колбы переносили в лабораторную флотационную установку, где сразу начиналась генерация пузырьков воздуха. Время флотации составляло 5–15 мин. В процессе флотации пену удаляли вручную с помощью специальной лопатки; пробу очищенного раствора по окончании процесса отбирали через пробоборборник и определяли остаточное содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом. Эффективность флотации оценивали по степени извлечения ионов металлов из раствора (R , %) (уравнение (1)) и по времени протекания процесса.

$$R = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100, \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация ионов металлов в водной фазе, М; c_i – концентрация ионов металлов в водной фазе после флотации, М.

Коэффициенты распределения (D) и разделения (β) ионов Cu(II) и Zn(II) рассчитывали по формулам:

$$D = c_{\text{п}} / c, \quad (2)$$

$$\beta_{\text{Cu/Zn}} = D_{\text{Cu}} / D_{\text{Zn}}, \quad (3)$$

где $c_{\text{п}}$ — концентрация металла в пенном продукте, мг/л; c — концентрация металла в объеме раствора после флотации, мг/л.

Флотация — сложный процесс, зависящий от ряда факторов. Для оценки их влияния выполнили несколько серий экспериментов по варьированию значения pH, начальной концентрации металлов, молярного соотношения коллигенд : собиратель, времени флотации и кондиционирования. Опыты проводили как для индивидуальной, так и коллективной флотации ионов Cu(II) и Zn(II) .

Для описания кинетики флотации использовали классическую модель первого порядка, которая является наиболее репрезентативной моделью для описания кинетики флотации руд и может быть применена для флотации осадков [22]. Константу скорости флотации определяли графически при обработке кинетической кривой в координатах уравнения:

$$\ln(1/(1 - R)) = f(\tau), \quad (4)$$

где R — извлечение в момент времени τ , доли единицы; k — константа скорости флотации, 1/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее показано, что N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразин (НМГ) образует с ионами цветных металлов малорастворимые осадки. Его применение в качестве собирателя в процессе ИФ обеспечивает получение высокой степени извлечения ЦМ (95–99%) при их совместном присутствии, а также отделение меди от сопутствующих ионов в области значений pH 5–6.5 [20]. Частным случаем селективного выделения меди является разделение меди и цинка. Установили (рис. 1, кривая 2), что исходная концентрация металлов влияет на их индивидуальную флотацию по-разному. Для цинка увеличение его концентрации приводит к более резкому повышению степени извлечения; для меди — к расширению интервала оптимальных значений pH флотации (рис. 2). Коэффициенты распределения металлов, приведенные в табл. 1, указывают на более эффективное извлечение Zn(II) по сравнению с Cu(II) . Максимальная степень извлечения для Cu(II) составила: 96.7% (pH 6.5–7.0) при $c_{\text{исх}}$ 12.3 мг/л и 97.8% (pH 6.0–7.0) при $c_{\text{исх}}$ 46.1 мг/л; для цинка — 97.7% (pH 8.4–9.1) и 99.5% (pH 8.6–9.4) при $c_{\text{исх}}$ 14.8 и 41.0 мг/л соответственно.

Молярные соотношения коллигенд : собиратель определяли в интервале оптимальных для флотации значений pH и времени кондиционирования (табл. 2). Для полного флотационного выделения цинка достаточно соблюдать соотношение $[\text{Me(II)}] : [\text{НМГ}] = 1 : 1$, для меди — $1 : 2$.

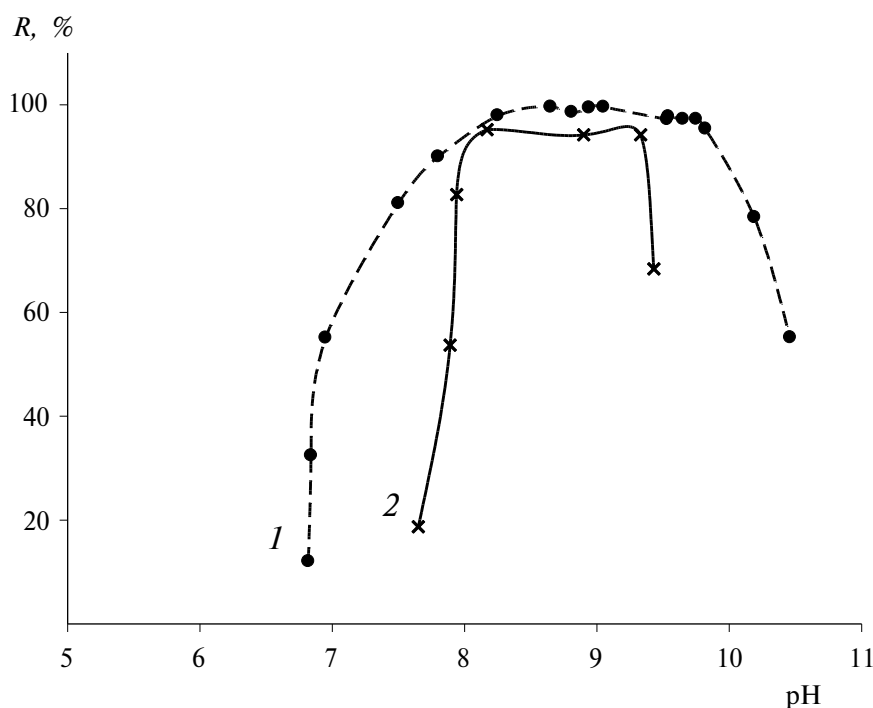


Рис. 1. Зависимость степени флотационного извлечения ионов Zn(II) от $\text{pH}_{\text{равн}} \cdot c_{\text{Zn(исх)}}$, мг/л: 1 — 41.0, 2 — 14.8; $[\text{Zn(II)}] : [\text{НМГ}] = 1 : 1$; $\tau_{\text{конд}} = 30$ мин, $\tau_{\text{фл}} = 10$ мин.

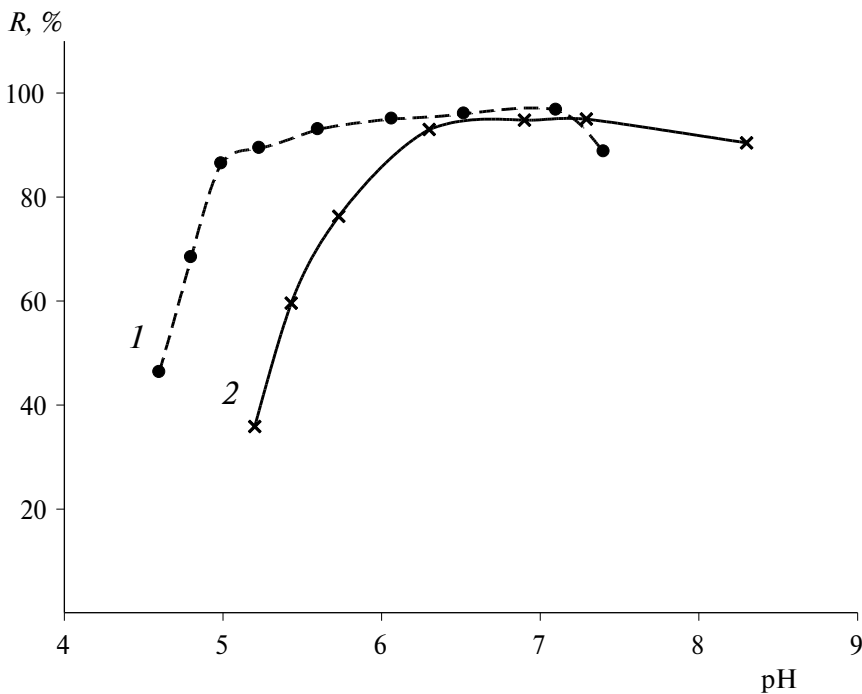


Рис. 2. Зависимость степени флотационного извлечения ионов Cu(II) от $pH_{равн} \cdot c_{Cu(исх)}$, мг/л: 1 – 46.1, 2 – 12.3; [Cu] : [МНГ] = 1 : 2; $\tau_{конд}$ = 10 мин, $\tau_{фл}$ = 10 мин.

Таблица 1. Коэффициенты распределения (*D*) ионов Zn(II) и Cu(II) в зависимости от pH и исходной концентрации металла ([Zn] : [МНГ] = 1 : 1, $\tau_{конд}$ = 30 мин, $\tau_{фл}$ = 10 мин; [Cu] : [МНГ] = 1 : 2, $\tau_{конд}$ = 10 мин, $\tau_{фл}$ = 15 мин)

Цинк				Медь			
$c_{исх}$ = 14.8 мг/л		$c_{исх}$ = 41.0 мг/л		$c_{исх}$ = 12.3 мг/л		$c_{исх}$ = 46.1 мг/л	
$pH_{равн}$	D	$pH_{равн}$	D	$pH_{равн}$	D	$pH_{равн}$	D
8.2	13.7	8.2	46.7	6.2	5.4	5.0	7.1
8.4	19.6	8.8	68.5	6.4	17.1	5.2	10.5
9.2	21.4	9.5	68.5	6.7	18.2	6.5	15.4
9.3	14.2	9.7	35.3	7.3	29.0	7.1	29.7

Таблица 2. Зависимость степени флотационного извлечения (*R*, %) ионов Me(II) от соотношения [Me(II)] : [МНГ] ($c_{Me(исх)}$, мг/л: Zn – 14.8, Cu – 12.3; $\tau_{конд}$, мин: Zn – 30, Cu – 10; $\tau_{фл}$ = 10 мин; pH: Zn 8.0–8.5, Cu 6.2–6.8)

Me(II)	Соотношение [Me(II)] : [МНГ]						
	1 : 0.5	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	1 : 4
Cu(II)	71.6	89.0	94.1	96.9	95.9	96.2	97.3
Zn(II)	94.7	96.7	97.7	94.5	—	—	—

Таблица 3. Характеристики сублатов Cu(II) и Zn(II), выделенных при оптимальных условиях флотации ([Cu(II)] : [МНГ] = 1 : 2, pH 6.8; [Zn(II)] : [МНГ] = 1 : 1, pH 8.5)

Сублат (М.м., а.е.м)	Элементный состав теор./практ., %					Частоты валентных колебаний, ν , см ⁻¹	
	C	H	N	S	M	реагент	сублат
[Cu(HL) ₂] (561.5)	<u>42.74</u> 42.62	<u>7.48</u> 7.08	<u>9.97</u> 9.19	<u>11.39</u> 10.84	<u>11.31</u> 12.05	3320 (NHCO), 3215 (NH ₂ SO ₂); 1678 (C=O); 1365, 1150 (SO ₂)	3279 (NHCO); 1588 (C=O); 1381, 1110 (SO ₂)
[Zn(OH)(HL)] (331.4)	<u>36.21</u> 37.36	<u>6.64</u> 7.38	<u>8.45</u> 7.89	<u>9.66</u> 9.02	<u>19.73</u> 18.98		3474 (OH) 3321 (NHCO); 1658 (C=O); 1376, 1130 (SO ₂)

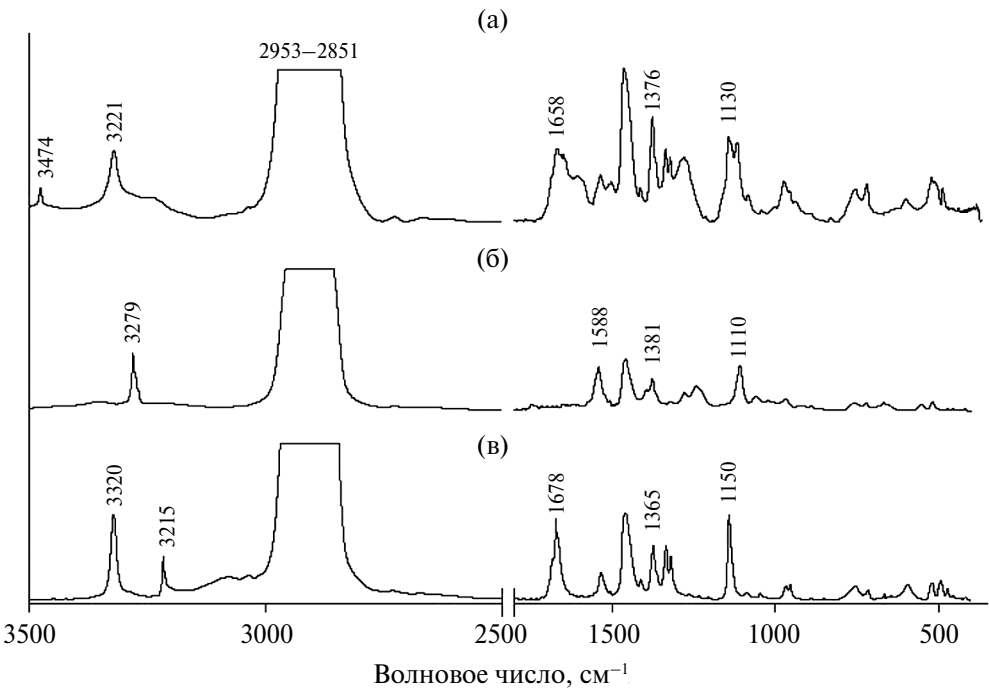


Рис. 3. ИК-спектры собирателя (а) и сублатов Cu(II) (б) и Zn(II) (в).

По-видимому, это связано с составом сублатов соответствующих металлов. Ионы меди извлекаются в виде комплекса [Cu(HL)₂] зеленого цвета, описанного в литературе [23], что подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа пенных продуктов (табл. 3, рис. 3). Учитывая расчетные данные о содержании возможных химических форм цинка при pH 8–9 [23, 24], константы ионизации реагента [20] и результаты элементного анализа (табл. 3), можно сделать предположение о составе сублата цинка – [(ZnOH)HL]. Однако для однозначного вывода требуются дополнительные исследования.

Рис. 4 иллюстрирует коллективную флотацию меди и цинка; в табл. 4 представлены коэффициенты распределения и разделения данной пары

Таблица 4. Коэффициенты распределения и разделения ионов Cu(II) и Zn(II) в процессе коллективной флотации

pH _{равн}	Коэффициенты распределения		$\beta_{Cu/Zn}$
	D_{Cu}	D_{Zn}	
5.5	5.63	0.052	108
5.9	78.84	0.054	1460
6.5	75.77	0.066	1148
6.9	165.33	0.062	2667
7.1	57.71	0.363	159

металлов. Селективное извлечение ионов Cu(II) возможно в интервале значений pH 5.8–7.0; при этом максимальная степень извлечения Cu(II) составила 99.7%.

При исследовании кинетики флотации Zn(II) установили, что извлечение металла существенно

зависит от времени кондиционирования раствора, т.е. от времени взаимодействия коллигенда с собирателем. При низких исходных концентрациях (14.8 мг/л) флотация протекает достаточно полно и быстро только после 30 мин кондиционирования (рис. 5). При концентрациях выше

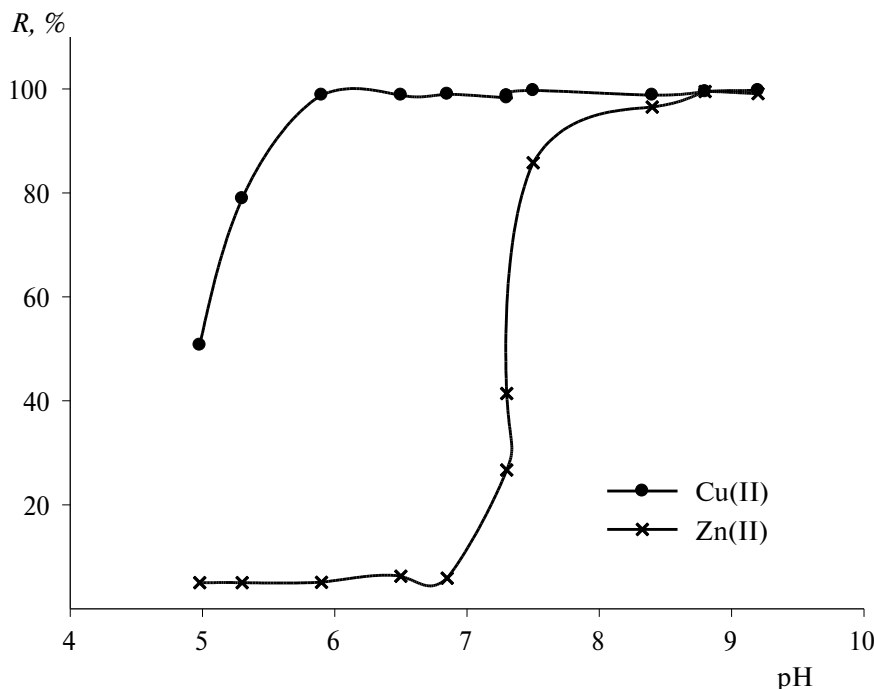


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов Cu(II) и Zn(II) от $\text{pH}_{\text{равн}}$ при совместном присутствии в растворе. $c_{\text{Me(II)(исх)}}$, мг/л: $\text{Cu} - 19.96$, $\text{Zn} - 24.24$; $[\text{Me(II)}] : [\text{НМГ}] = 1 : 2$; $\tau_{\text{конд}} = 30$ мин, $\tau_{\text{фл.}} = 10$ мин.

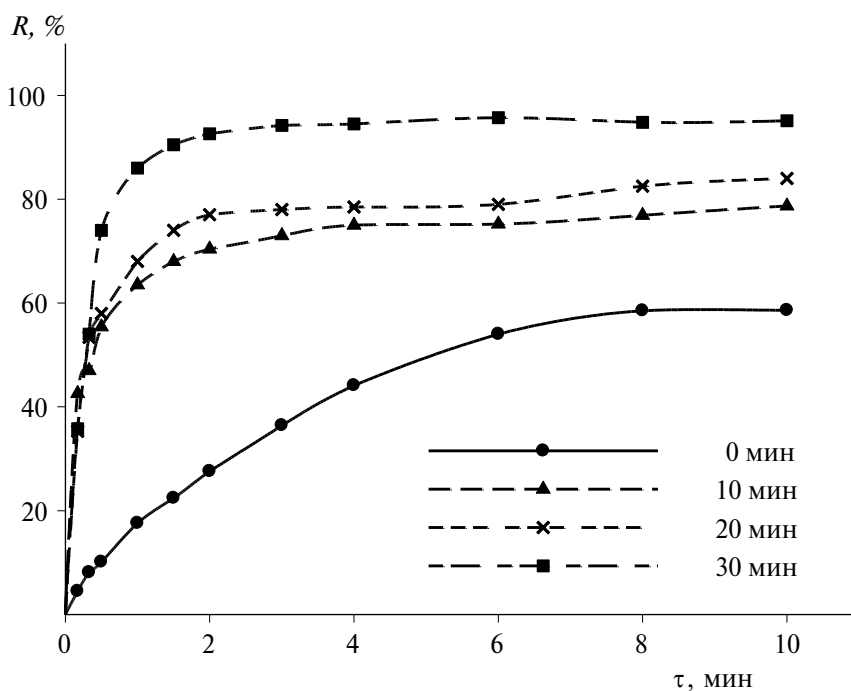


Рис. 5. Кинетика ионной флотации Zn(II) в зависимости от времени кондиционирования. $c_{\text{Zn(исх)}} = 14.8$ мг/л, $[\text{Zn(II)}] : [\text{НМГ}] = 1 : 1$, pH 8.0–8.5.

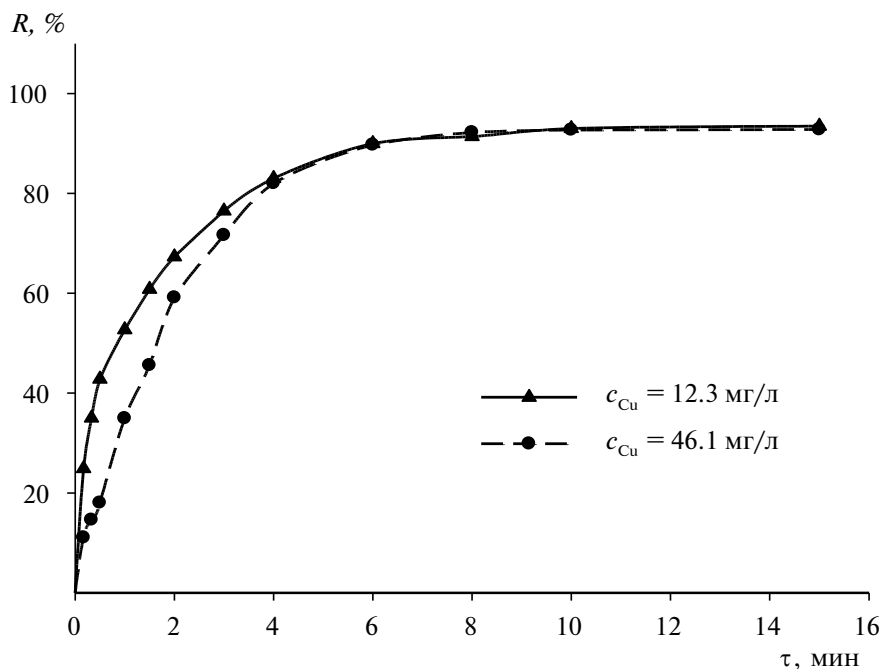


Рис. 6. Кинетика ионной флотации Cu(II) в зависимости от времени кондиционирования. $c_{Cu(исх)} = 46.1$ мг/л, $[Cu] : [НМГ] = 1 : 2$, pH 6.2–6.8.

Таблица 5. Константы скорости ионной флотации Cu(II) и Zn(II) (время кондиционирования 10 и 30 мин для Cu(II) и Zn(II) соответственно)

Извлекаемый ион	pH	$c_0(Me(II))$, мг/л	$[Me(II)] : [НМГ]$	k , мин ⁻¹	r^2
Cu(II)	6.6	12.3	1 : 2	0.327	0.992
	6.8	46.1	1 : 2	0.387	0.994
Zn(II)	8.2	14.8	1 : 1	1.614	0.984
	8.5	42.2	1 : 1	1.861	0.978

40 мг/л для количественной флотации ($R > 95\%$) достаточно 1.5–2 мин независимо от условий кондиционирования. Для флотации ионов Cu(II) при низких концентрациях обнаружена иная зависимость от времени кондиционирования: независимо от времени формы кинетических кривых аналогичны. При более высоких концентрациях кривые также имеют одинаковый вид и характеризуются высокой скоростью флотации в первые 6 мин (рис. 6). В табл. 5 приведены константы скорости флотационного извлечения ионов металлов. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что начальная концентрация исследуемых ионов в оптимальных условиях заметно не влияет на скорость процесса. Значение константы флотации ионов Zn(II) в пять раз выше, чем Cu(II).

Изучение влияния температуры показало, что флотация цинка существенно не зависит от нее вплоть до 50°C, в отличие от меди, для которой наблюдается снижение степени извлечения до 50% (рис. 7). Вероятно, с ростом температуры увеличивается растворимость сублатов; наиболее сильно этот эффект выражен для меди.

Установлены закономерности флотационного концентрирования ионов Cu(II) и Zn(II) из водных растворов с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином. Показано, что эффективность извлечения Zn(II) увеличивается с повышением его исходной концентрации. При малых концентрациях существенное влияние на флотацию оказывает время взаимодействия коллигенда с собирателем. При оптимальных условиях флотации (pH 8.4–9.4, $[Zn(II)] : [НМГ] = 1 : 1$, время кондиционирования и флотации 30 и 10 мин соответственно) извлечение ионов Zn(II) составило 99.5%. Наиболее полное флотационное выделение ионов Cu(II) (97.8%) в виде комплекса $[Cu(HL)_2]$ происходит при pH 6.0–7.0, $[Cu(II)] : [НМГ] = 1 : 2$. Селективное извлечение ионов Cu(II) возможно в интервале значений pH 5.8–7.0; при этом максимальная степень извлечения Cu(II) составила 99.7%. Кинетика процесса во всех случаях описывается уравнением реакции первого порядка; значения констант флотации ионов Zn(II) в пять

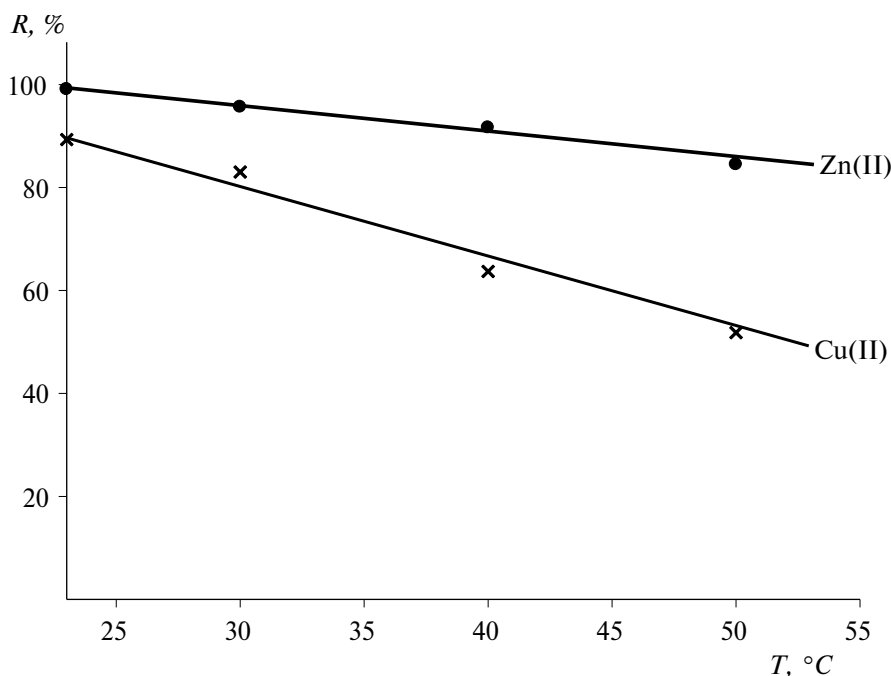


Рис. 7. Влияние температуры на степень флотационного извлечения ионов Zn(II) и Cu(II). $c_{\text{Me(II)(исх)}}$, мг/л: Cu – 46.1, Zn – 42.2; [Zn] : [НМГ] = 1 : 1, [Cu] : [НМГ] = 1 : 2; $\tau_{\text{конд}}$, мин: Zn – 30, Cu – 10; $\tau_{\text{фл}}$, мин: Zn – 10, Cu – 10.

раз выше, чем Cu(II). Установлено снижение степени извлечения исследуемых ионов с повышением температуры раствора, для Cu(II) этот эффект выражен сильнее.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации темы 124020500033-8) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Исследования материалов и вещества” Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doyle F.M. Ion flotation – Its potential for hydrometallurgical operations // Int. J. Miner. Process. 2003. V. 72. № 1–4. P. 387. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00113-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00113-3)
2. Гольман А.И. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с.
3. Grieves R.B. Foam Separations: A Review // Chem. Eng. J. 1975. V. 9. № 2. P. 93. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(75\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0300-9467(75)80001-3)
4. Sebba F. Ion Flotation. New York: Elsevier, 1962. 180 p.
5. Lazaridis N.K., Peleka E.N., Karapantsios Th.D., Matis K.A. Copper removal from effluents by various separation techniques // Hydrometallurgy. 2004. V. 74. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.03.003>
6. Stoica L., Oproiu G.C. Cu(II) Recovery from aqueous systems by flotation // Sep. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 4. P. 893. <https://doi.org/10.1081/ss-120028452>
7. Lobacheva O.L. Ion flotation of ytterbium water-salt systems — An innovative aspect of the modern industry // Water. 2021. V. 13. № 24. <https://doi.org/10.3390/w13243493>
8. Dzhevaga, N. Lobacheva O. Reduction in technogenic burden on the environment by flotation recovery of rare earth elements from diluted industrial solutions // Applied Sciences. 2021. V. 11. № 16. <https://doi.org/10.3390/app11167452>
9. Hoseinian F.S., Irannajad M., Nooshabadi A.J. Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters // Int. J. Miner. Process. 2015. V. 143. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.07.006>
10. Mohammed A.A., Ebrahim S.E., Alward A.I. Flotation and sorptive-flotation methods for removal of lead ions from wastewater using SDS as surfactant and Barley Husk as biosorbent // J. Chem. 2013. V. 6. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2013/413948>
11. Zakeri Khatir M., Abdollahy M., Khalesi M.R., Rezai B. Selective separation of neodymium from synthetic wastewater by ion flotation // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. № 10. P. 1802. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1793779>

12. Otero-Calvis A., Ramírez-Serrano B., Coello-Velazquez A. Selectivity in the flotation of copper with xanthate over other ions present in wastewater: An experimental and computational study // *J. Mol. Graph. Model.* 2020. V. 98. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2020.107587>
13. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов (Обзор) // *Цветные металлы.* 2005. № 7. С. 34.
14. Soliman M.A., Rashad Gh.M., Mahmoud M.R. Kinetics of ion flotation of Co(II)–EDTA complexes from aqueous solutions // *Radiochim. Acta.* 2015. V. 103. № 9. P. 643. <https://doi.org/10.1515/ract-2015-2390>
15. Svanedal I., Boija S., Norgren M., Edlund H. Head-group interactions and ion flotation efficiency in mixtures of a chelating surfactant, different foaming agents, and divalent metal ions // *Langmuir.* 2014. V. 30. № 22. P. 6331. <https://doi.org/10.1021/la500689n>
16. Liu Z., Doyle M.F. Ion flotation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} using dodecyl diethylenetriamine (Ddien) // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 16. P. 8927. <https://doi.org/10.1021/la900098g>
17. Стрельцов К.А., Абрютин Д.В. Исследование закономерностей процесса ионной флотации меди с использованием диэтилдитиокарбата натрия // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия.* 2010. № 2. С. 3. (Strel'tsov K.A., Abryutin D.V. Investigation of regularities of ion flotation of copper with the use of sodium diethyldithiocarbamate. *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2010. V. 51. № 2. P. 85. <https://doi.org/10.3103/S106782121002001X>
18. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. Гидразиды и 1,2–диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2010. 146 с.
19. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинами // *Химическая технология.* 2011. № 12. С. 754.
20. Chekanova L.G., Vaulina V.N., Elchischeva Yu.B., Bardina E.S., Pavlov P.T. The selection of reagents for ionic flotation of non-ferrous metals in the series of N-acyl-N'-methylhydrazines // *Bull. Univ. Karaganda Chem.* 2022. V. 108. № 4. P. 171. <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-13>
21. Овербергер Ч. Дж., Ансели Ж.-П., Ломбардино Дж. Г. Органические соединения со связями азот-азот. Л.: Химия, 1970. 123 с.
22. Stoica L., Oproiu G.K., Cosmeleata R., Dinculescu R., Dinculescu M. Kinetics of Cu^{2+} separation by flotation // *Sep. Sci. Technol.* 2003. V. 38. № 3. P. 613. <https://doi.org/10.1081/SS-120016654>
23. Булатов М. И. Примеры теоретических расчетов в химическом анализе: учебное пособие. Л.: ЛТИ, 1972. 202 с.
24. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Книга по Требованию, 2012. 440 с.

ORIGINAL ARTICLES

FLOTATION EXTRACTION OF COPPER AND ZINC IONS WITH N-NONANOYL-N'-METHANESULFONYLHYDRAZINE

V. N. Vaulina, L. G. Chekanova*, A. B. Mulyukova, A. V. Kharitonova

*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
614013 Perm, Russia*

*e-mail: larchek.07@mail.ru

Submitted 1 June, 2023. Revised on 3 July, 2023. Accepted 3 July, 2023

Abstract. The patterns of concentrating Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions with N-nonanoyl-N'-methylhydrazine by the ion flotation method were studied, depending on the initial concentration of the colligents, the pH value of the solution, conditioning time, and temperature. Based on IR spectroscopy and elemental analysis data, a hypothesis about the composition of the floated compounds was made. It was shown that the extraction of Zn(II) is significantly dependent on the initial concentration of the metal and the conditioning time of the solution. A decrease in the extraction degree of the studied ions with an increase in the solution temperature was established, with this effect being more pronounced for Cu(II). The kinetics of the process were described using the classical first-order model; the obtained flotation rate constants for Zn(II) ions were five times higher than for Cu(II). The conditions for the selective separation of Cu(II) ions in collective flotation conditions were determined.

Keywords: ion flotation, precipitate flotation, acylsulfonylhydrazines, non-ferrous metals.

УДК 543.063:054:427.4:064:33

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ СООСАЖДЕНИЕМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КОЛЛЕКТОРАМИ И ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

© 2024 г. В. В. Кузнецов*, Ю. Р. Прокопенко**

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Миусская площадь, 9, Москва, 125047, Россия*

**E-mail: kuzn@muctr.ru*

***E-mail: prokopenko.i.r@muctr.ru*

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 31.07.2023 г.

Исследовано концентрирование стронция и бария в виде комплексов с 11 органическими реагентами соосаждением с органическими соосадителями с целью их последующего определения рентгенофлуоресцентным методом. Наиболее эффективными оказались системы, включающие реагенты из числа бисазозамещенных хромотроповой кислоты — нитхромазо и хлорфосфоназо III. Комплексы этих металлов практически количественно соосаждаются в виде ассоциатов с катионами красителя бриллиантового зеленого, когда коллектором является ассоциат избытка аналитического реагента с катионами этого красителя. Показано, что дополнительное использование в качестве индифферентного соосадителя поливинилбутираля позволяет не только практически полностью извлекать эти элементы из растворов, но и готовить концентраты-излучатели, пригодные для рентгенофлуоресцентных измерений с использованием приема стандарта-фона. Высокая эффективность позволяет при оптимальных условиях достигать весьма низких пределов обнаружения (ИЮПАК): 0.03 мкг/мл Sr и 0.19 мкг/мл Ba даже при работе из малых по объему проб.

Ключевые слова: концентрирование, соосаждение, органические реагенты, стронций, барий, рентгенофлуоресцентный анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224050087 EDN: usxaxj

Тяжелые последствия, возникающие при длительном поступлении стронция и бария в организм человека, делают необходимыми мониторинг содержания этих элементов в объектах окружающей среды и внедрение новейших аналитических методов исследования различных типов вод, таких как морские и речные [1–5]. В связи с низким содержанием элементов в этих объектах [6, 7] необходимо не только использование наиболее чувствительных методов, но и сочетание их с предварительным избирательным концентрированием. Дополнительными мотивами могут служить данные о биогеохимических провинциях по стронцию и бария [8] и о новом “Манхэттенском проекте” [9].

Известными и чувствительными методами определения стронция и бария являются эмиссионная фотометрия пламени [10], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной

плазмой [1, 3, 4, 11–13], в том числе и с концентрированием на селективном сорбенте [14], рентгенофлуоресцентный метод анализа с предварительным концентрированием [15] и другие, более новые методы, например ионная хроматография [16] и ионометрия [17]. Хорошо известны особенности и ограничения этих методов при определении малых количеств элементов в различных водах. Так, в эмиссионной фотометрии пламени это — ионизация элементов при малых концентрациях, анионные помехи, в том числе и для алюминия, образующего в пламенах трудно диссоциирующие алюминаты, что затрудняет использование резонансных линий [10], в случае стронция совпадающих с циановыми полосами. Лучших эффектов можно добиться, сочетая более избирательный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с процедурами концентрирования. Среди последних наибольшее внимание уделя-

ется сорбционному концентрированию, однако достигаемый эффект не всегда оказывается удачным именно для стронция и бария [15]. Для решения других задач привлекает внимание сочетание РФА с концентрированием соосаждением, когда при высокой избирательности улучшение чувствительности может быть более эффективным, чем в других способах [15]. Однако неорганические соосаждители в отношении стронция оказываются неэффективными — стронций не избирательно соосаждается с гидроксидом железа(III) всего на 20% [18], хотя стандартизованные процедуры подобного соосаждения из очень больших объемов и применяют в радиохимии [19].

Существенно более эффективными и аналитически разнообразными являются варианты соосаждения с органическими реагентами, принципы и примеры которого изложены в монографии [20], а возможности обсуждены и оценены в монографии [21]. В настоящей работе этот способ распространен на сочетание его с существенно более избирательным РФА. При концентрировании соосаждением особенно интересным становится перевод малых и ультрамалых количеств определяемых элементов из жидкой фазы в компактную твердую. Это гарантирует высокие коэффициенты концентрирования, хорошо сочетается с особенностями РФА при подготовке концентратов-излучателей и ранее совместно с этим приемом концентрирования не использовалось. Новизна и эффективность предложенного способа концентрирования в РФА, позволяющего концентрировать элементы в виде хелатов с использованием индифферентного соосаждителя, поддержана патентом [22]. Совокупность описанных приемов позволяет гибко подбирать наиболее подходящую для решения практической задачи реакцию с органическим аналитическим реагентом, а также органический коллектор и после количественного отделения осадка фильтрованием готовить тонкие, механически прочные и компактные пленки концентратов-излучателей на фильтрах, удобные для их исследования РФА. Возможность использования концентрирования стронция и бария соосаждением из индивидуальных растворов с некоторыми бисазозамещенными хромотроповой кислоты оценена нами ранее в работе [23].

Цель работы состояла в исследовании сочетания высокоэффективного концентрирования стронция и бария соосаждением их комплексов с органическими аналитическими реагентами с использованием органических соосаждителей-коллекторов, позволяющего получать компактные концентраты-излучатели, пригодные для чувствительного и избирательного определения малых количеств этих элементов рентгенофлуоресцентным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. В качестве комплексообразующих реагентов использовали органические аналитические реагенты (ОР) с различными функционально-аналитическими группировками, дающие наиболее избирательные реакции с ионами стронция и бария: реагенты группы бисазозамещенных хромотроповой кислоты — арсеназо III, карбоксиарсеназо, нитхромазо, хлорфосфоназо III [24]; ксиленоловый оранжевый; реагенты-осаждители, представленные бриллиантовым желтым и родизонатом натрия [25]. Рабочую схему соосаждения по рекомендациям [20] выбирали, исходя из природы комплексов и аналитических форм.

Для осаждения избытков реагентов с сульфогруппами как коллекторов в «солевом» по данным [20] механизме соосаждения и ионных ассоциатов комплексов реагентов с ионами стронция и бария в качестве катионов-осаждителей использовали красители акридиновый оранжевый, родамин 6Ж и бриллиантовый зеленый. В качестве стимулирующего осаждение и соосаждение индифферентного соосаждителя использовали поливинилбутираль в виде этанольного раствора [22]. Подчеркнем цементирующую роль этого компонента при приготовлении в процессе фильтрования концентрата-излучателя для РФА. Для обеспечения агрегативной и кинетической устойчивости гетерогенной системы перед концентрированием к исследуемому раствору добавляли 1%-ный раствор желатина, что обеспечивало равномерное распределение концентрата по поверхности фильтра.

Чистоту всех исходных реагентов и препаратов в твердом виде контролировали методом РФА, что позволило рассматривать их как «чистые для РФА». При выборе наиболее эффективного соосаждителя придерживались сформулированных в монографии [20] требований и алгоритмов, ориентируясь на специфику рентгенофлуоресцентного окончания. Во избежание потерь при концентрировании использовали ОР, образующие наиболее устойчивые комплексы, и возможное маскирование. При выполнении концентрирования предусматривали достаточно малую скорость осаждения, возможность созревания осадков концентрата и оптимизацию всей процедуры концентрирования. Постоянные значения pH поддерживали буферными растворами: pH ≈ 5 — 0.05 М ацетатный, pH ≈ 9 — тартратный, pH ≈ 12 — 0.01 М раствор NaOH. Значения pH контролировали стандартным pH-метром со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Оборудование. РФА-измерения выполняли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX3600 (Skay, США). Параметры: напряжение 40 кВ, ток 1000 мА, время

экспозиции 40 с. Работали с наиболее чувствительными спектральными линиями элементов К-серии для стронция и L-серии для бария [26].

Элемент	Линия	λ , нм	Квантовый выход	Интенсивность, %
Sr	K α 1	0.0875	0.702	100
Ba	L α 1	0.2776	0.093	100

Методика приготовления концентратов-излучателей. К 30 мл исследуемого раствора, содержащего 0.3–2 мкг/мл определяемых элементов, приливали 10 мл буферного раствора с необходимым значением pH. Далее при реализации соосаждения комплексов элементов с водорастворимыми реагентами вводили при постоянном перемешивании последовательно 2 мл 0.1%-ного раствора ОР, 3 мл 1%-ного раствора желатина, 2 мл 2%-ного раствора катионного красителя и 0.36 мл 15%-ного этанольного раствора поливинилбутирала (ПВБ). Получившуюся микрогетерогенную систему после 15 мин выдержки отфильтровывали при разрежении водоструйного насоса через фильтр “синяя лента” диаметром ~ 20 мм, предварительно кондиционированный зо-лем ПВБ в воде [22], который помещали в воронку с фильтром Шотта № 2. Далее фильтр с концентратом извлекали из воронки, подсушивали в сушильном шкафу при температуре до 100°C в течение 20 мин и выравнивали в кляссере. Изготовленный концентрат-излучатель использовали для рентгенофлуоресцентных измерений.

В случае применения реагентов, образующих малорастворимые в воде соединения с ионами металлов (родизонат натрия, бриллиантовый желтый) к 30 мл исследуемого раствора, содержащего 0.3–2 мкг/мл исследуемых элементов, приливали последовательно 10 мл буферного раствора с необходимым значением pH, раствор реагента-осадителя и далее действовали, как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование ОР различных классов при оптимальных условиях выполнения аналитических реакций требовало применения соответствующих схем соосаждения [20], адаптированных для наилучшего качества приготавливаемых концентратов-излучателей.

Выбор схемы концентрирования с органическими реагентами для последующего рентгенофлуоресцентного анализа. В случае бисазозамещенных хромотроповой кислоты и ксиленолового оранжевого для соосаждения анионных комплексов стронция и бария использовали образо-

вание ими малорастворимых в воде ассоциатов с катионами красителей. Коллектором в этом случае являлся ассоциат ~ 20-кратного избытка анионного реагента с избытком катионного красителя. В случае реагентов-осадителей родизонат-ионов и бриллиантового желтого [25] соосаждение стимулировали введением индифферентного соосадителя ПВБ. Отметим, что ввиду одновременно и цементирующей роли этого компонента его введение оказалось принципиально важным во всех вариантах концентрирования.

Эффективность различных ОР при соосаждении с учетом особенностей соответствующих систем концентрирования сопоставлена в табл. 1. Видно, что в случае бисазозамещенных хромотроповой кислоты эффективность различных поставщиков катионов оказалась неодинаковой, что подтверждает и рис. 1. Наиболее удачными оказались системы соосаждения нитхромазо–бриллиантовый зеленый, pH ~ 5 и хлорфосфозадо III–родамин 6Ж, pH ~ 12. По-видимому, это можно связать с количеством свободных анионных групп в комплексах ОР с ионами стронция и бария и в свободных реагентах, доступных для образования малорастворимых в воде ассоциатов. При этом обе системы при прочих равных условиях сходны по их влиянию на фон при соответствующих энергиях линий стронция и бария, что подтверждает рис. 2. Исходя из данных [27], сравниваемые на рис. 2 спектры фона можно связать с проявлением мертвого времени полупроводникового детектора энергодисперсионного спектрометра за счет наложения считываемых импульсов (пики сумм). При выбранном токе рентгеновской трубки, как видно из рис. 1, это явление слабо зависит от собственно природы коллектора, хотя и определяется пробой. Интенсивность рассеянного излучения, конечно, связана с количеством легких атомов, углерода и других, в коллекторе и в индифферентном соосадителе.

Тем не менее данные табл. 2 и достигаемые пределы обнаружения позволяют сделать более четкие выводы об оптимальных для РФА системах, к которым можно отнести: нитхромазо–бриллиантовый зеленый, pH ~ 5, хлорфосфозадо III–родамин 6Ж, pH ~ 12. При выборе предпочтительной системы в каждом конкретном случае следует учитывать и химико-аналитические особенности ОР. Например, при анализе проб морской воды, предпочтительно использование системы нитхромазо (лучшая избирательность)–бриллиантовый зеленый, pH ~ 5.

Химизм соосаждения. Известно, что процесс соосаждения протекает по сложному многофакторному механизму, особенно с участием индифферентного соосадителя ПВБ [15, 18, 20]. Обра-

Таблица 1. Эффективность соосаждения стронция и бария в различных системах в терминах рентгенофлуоресцентного анализа

Реагент	ОР-катион	pH	Элемент	I^*	I_Φ	$I - I_\Phi$	I / I_Φ
Арсеназо III	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	3805	3802	3	0.00079
			Ba	893	844	49	0.058
Карбоксиарсеназо	Акридиновый оранжевый	5	Sr	4477	4569	92	0.021
			Ba	869	831	38	0.046
	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	4228	4190	38	0.0091
			Ba	937	911	26	0.029
	Родамин 6Ж	9	Sr	4539	4462	77	0.017
			Ba	842	836	6	0.0072
	Родамин 6Ж	12	Sr	4493	4481	12	0.0027
			Ba	867	863	4	0.0046
Нитхромазо	Акридиновый оранжевый	5	Sr	3094	3072	22	0.0072
			Ba	1035	993	42	0.042
	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	10410	4954	5456	2.1
			Ba	2594	632	1962	3.1
	Родамин 6Ж	9	Sr	2253	2212	41	0.019
			Ba	1964	1752	212	0.12
	Родамин 6Ж	12	Sr	5750	5534	216	0.039
			Ba	2470	2136	334	0.16
Хлорфосфоназо III	Бриллиантовый зеленый	5	Sr	5793	5371	422	0.079
			Ba	4353	3282	1371	0.42
	Родамин 6Ж	12	Sr	10712	4537	6175	1.4
			Ba	6203	987	5216	5.3
Ксиленоловый оранжевый	Родамин 6Ж	9	Sr	2303	2194	109	0.050
			Ba	1974	1721	253	0.15
	Родамин 6Ж	12	Sr	3129	3002	127	0.042
			Ba	1926	1705	221	0.13
Бриллиантовый желтый	—	5	Sr	4660	4607	53	0.012
			Ba	891	862	29	0.033
Родизонат натрия	—	5	Sr	4502	4491	11	0.0024
			Ba	888	857	31	0.036

*имп/с.

Условия: Sr ($\lambda = 0.0875$ нм), 1.7 мкг/мл; Ba ($\lambda = 0.2776$ нм), 1.7 мкг/мл; концентрация реагентов 0.1%, ОР-катионов 1%; объем пробы 30 мл; диаметр фильтра ~ 20 мм.

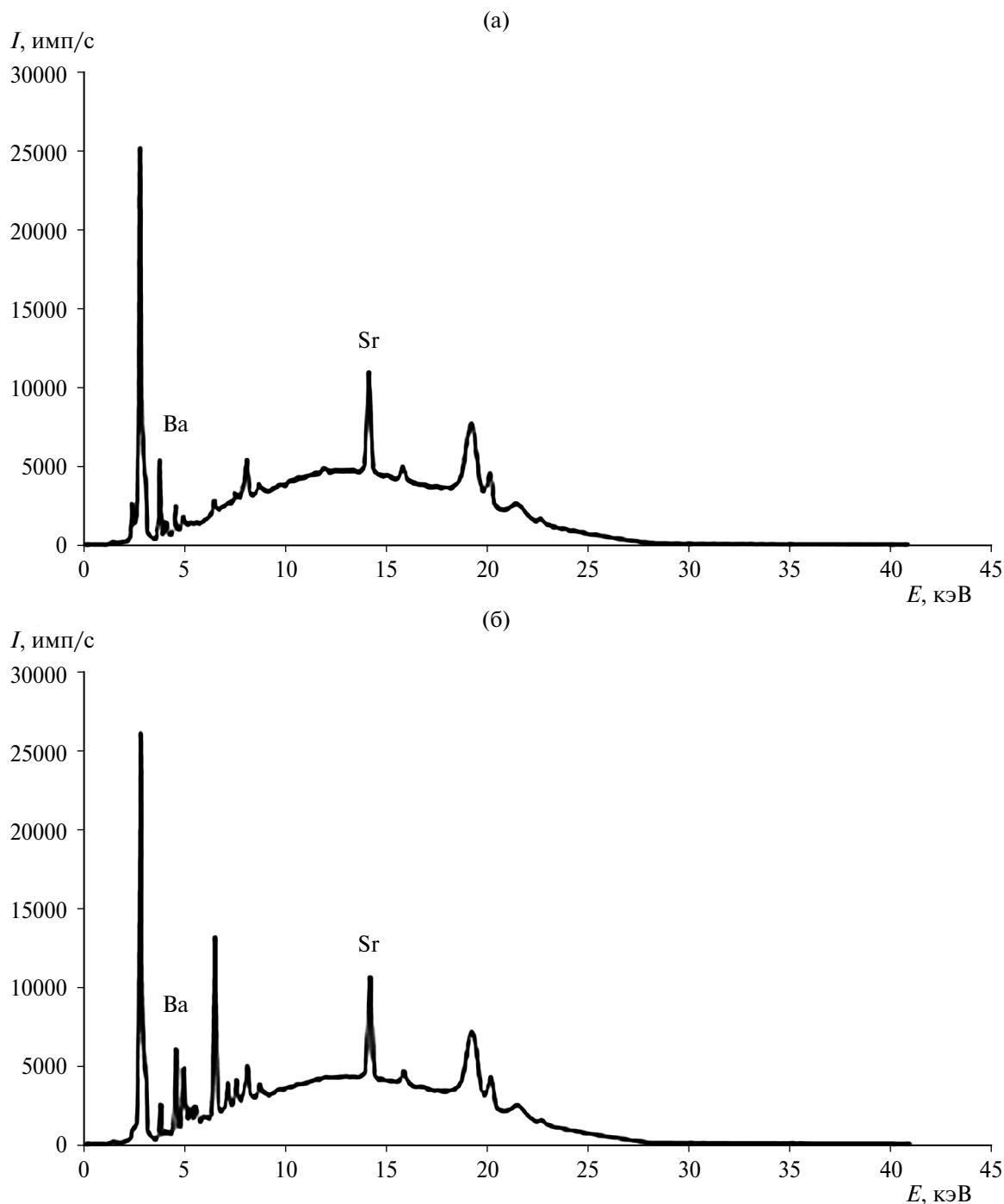


Рис. 1. Спектры рентгеновской флуоресценции концентратов стронция и бария с некоторыми реагентами. (а) — Sr(II), Ba(II) (10 мкг/мл, 5 мл)—нитхромазо (0.1%; 2 мл)—катион бриллиантового зеленого (1%, 2 мл), pH ~ 5; (б) — Sr²⁺, Ba²⁺ (10 мкг/мл, 5 мл)—хлорфосфоназо(III) (0.1%, 2 мл)—катион родамина 6Ж (1%, 2 мл), pH ~ 12.

зововавшие комплексы с применявшимися ОР в зависимости от типа исследуемой системы соосаждения увлекаются в осадок с образующимся коллектором. В случае бисазозамещенных хромотроповой кислоты и ксиленолового оранжевого это — малорастворимые в воде ассоциаты избытков реагентов с катионами основных красителей (по классификации [20] — «солевой» механизм), который точнее можно было бы назвать ионно-ас-

социативным. Благоприятствующим фактором здесь можно считать формальное сходство структуры ассоциатов комплексов металлов и свободных анионов реагентов с катионами основных красителей. В случае реагентов, образующих малорастворимые нейтральные соединения с ионами стронция и бария — бриллиантового желтого и родизонат-ионов — требуется применение промотирующих осадителей (по классификации [19] ин-

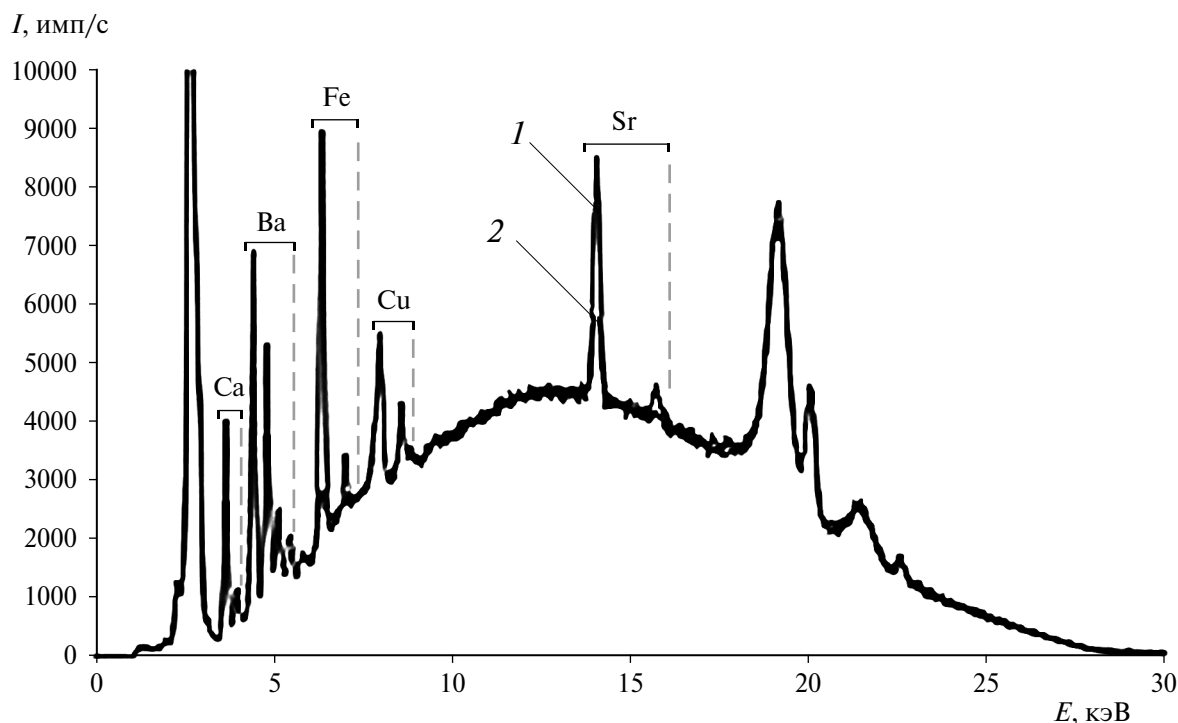


Рис. 2. Сравнение интенсивности фона при использовании катиона бриллиантового зеленого и катиона родамина 6Ж. Комплексообразующий реагент хлорфосфозабо III, pH ~ 5, $c(\text{Sr}^{2+}) = 1.7$ мкг/мл, $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.7$ мкг/мл, объем пробы 30 мл. 1 – бриллиантовый зеленый, 2 – родамин 6Ж.

дифферентных). Их эффективность обеспечивает факт образования мелкой дисперсии ПВБ, высаживающейся при введении небольшого количества этанольного раствора этого полимера в пробу на завершающей стадии соосаждения. Отметим и обеспечение этим определенной агрегативной и кинетической устойчивости образующейся гетерогенной системы за счет добавки к пробе в качестве стабилизатора раствора желатина.

Качество концентрата-излучателя. Применение предложенной методики концентрирования дает возможность получать концентраты-излучатели с практически равномерным распределением сконцентрированных элементов в тонком слое по поверхности фильтра, что иллюстрирует рис. 3. Кондиционирование поверхности фильтра тончайшим слоем ПВБ перед фильтрованием гарантирует практически полное отделение осадка концентрата от маточного раствора. Повторное контрольное выполнение всех процедур концентрирования с маточным раствором показало отсутствие линий определяемых элементов на вновь приготовленных «вторичных» концентратах-излучателях. Это свидетельствует о практически полном извлечении элементов соосаждением и оценивается как критерий надежности исследуемого приема концентрирования, гарантирующего высокие степени извлечения элементов и, соответственно, коэффициенты концентрирования.

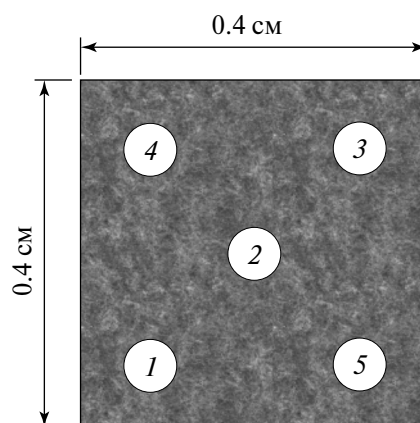


Рис. 3. Равномерность распределения стронция по поверхности концентрата. $c(\text{Sr}^{2+}) = 1.7$ мкг/мл, система соосаждения нитхромазо-бриллиантовый зеленый, pH ~ 5. Sr, K α (имп/с): 1 – 10410, 2 – 10391, 3 – 10385, 4 – 10403, 5 – 10399.

Аналитические особенности различных систем соосаждения. Из анализа градуировочных зависимостей в табл. 2 и метрологических оценок в табл. 3 для различных систем соосаждения следует, что лучшими являются варианты, представленные ОР и катионными красителями. При этом фон, по-видимому, обусловлен не только химическим составом тонкослойного излучате-

Таблица 2. Градуировочные зависимости для определения стронция и бария (метод стандарта-фона)

Система соосаждения	Элемент	Градуировочная зависимость (сигнал – концентрация)	r	ПрО (ИЮПАК), мкг/мл
Арсеназо III / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.0050 x - 0.00001$	0.998	0.90
	Ba	$y = 0.28 x - 0.0027$	0.999	0.71
Карбоксиарсеназо / акридиновый оранжевый, pH 5	Sr	$y = 0.037 x - 0.00001$	0.999	1.20
	Ba	$y = 0.19 x - 0.0022$	0.997	1.20
Карбоксиарсеназо / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.045 x - 0.0002$	0.998	0.91
	Ba	$y = 0.23 x + 0.00061$	0.998	0.89
Карбоксиарсеназо / родамин 6Ж, pH 9	Sr	$y = 0.10 x + 0.0013$	0.999	0.90
	Ba	$y = 0.14 x - 0.00064$	0.998	1.40
Карбоксиарсеназо / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.0043 x + 0.00008$	0.998	0.87
	Ba	$y = 0.039 x + 0.0025$	0.998	1.50
Ксиленоловый оранжевый / родамин 6Ж, pH 9	Sr	$y = 0.0080 x - 0.0004$	0.998	0.61
	Ba	$y = 0.018 x + 0.000081$	0.998	0.57
Ксиленоловый оранжевый / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.030 x + 0.00011$	0.999	0.42
	Ba	$y = 0.41 x - 0.062$	0.999	0.61
Нитхромазо / акридиновый оранжевый, pH 5	Sr	$y = 0.0078 x + 0.0055$	0.999	1.40
	Ba	$y = 0.42 x - 0.014$	0.994	0.70
Нитхромазо / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.65 x - 0.010$	0.999	0.17
	Ba	$y = 0.041 x - 0.00048$	0.997	0.99
Нитхромазо / родамин 6Ж, pH 9	Sr	$y = 0.0031 x - 0.00024$	0.997	0.96
	Ba	$y = 1.84 x - 0.068$	0.998	0.48
Нитхромазо / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.041 x + 0.00026$	0.996	0.73
	Ba	$y = 0.0014 x - 0.00011$	0.991	0.73
Хлорфосфоназо III / бриллиантовый зеленый, pH 5	Sr	$y = 0.088 x - 0.0071$	0.998	0.18
	Ba	$y = 0.33 x - 0.00028$	0.998	0.56
Хлорфосфоназо III / родамин 6Ж, pH 12	Sr	$y = 0.83 x - 0.034$	0.997	0.03
	Ba	$y = 0.012 x + 0.000054$	0.997	0.19
Бриллиантовый желтый / ПВБ, pH 5	Sr	$y = 0.062 x - 0.00004$	0.997	1.30
	Ba	$y = 0.42 x - 0.0034$	0.999	1.23
Родизонат натрия / ПВБ, pH 5	Sr	$y = 0.010 x + 0.000059$	0.998	1.40
	Ba	$y = 3.1 x - 0.099$	0.994	0.71

Таблица 3. Воспроизводимость концентрирования и определения стронция и бария ($n = 5$, $P = 0.95$)

Элемент	Введено, мкг/мл				
Sr	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Ba	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Найдено, $\bar{c}$ (мкг/мл) / s_r				
Арсеназо III – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.19 / 0.080	0.40 / 0.05	0.60 / 0.047	0.81 / 0.033	0.99 / 0.029
Ba	0.19 / 0.027	0.41 / 0.075	0.61 / 0.033	0.82 / 0.032	0.99 / 0.025
Бриллиантовый желтый – поливинилбутираль, pH 5					
Sr	0.18 / 0.085	0.39 / 0.044	0.58 / 0.051	0.81 / 0.04	0.99 / 0.033
Ba	0.19 / 0.018	0.39 / 0.079	0.59 / 0.042	0.80 / 0.019	0.98 / 0.041
Карбоксиарсеназо – акридиновый оранжевый, pH 5					
Sr	0.19 / 0.030	0.40 / 0.029	0.62 / 0.052	0.81 / 0.025	1.0 / 0.021
Ba	0.19 / 0.061	0.41 / 0.053	0.62 / 0.019	0.80 / 0.027	1.0 / 0.039
Карбоксиарсеназо – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.21 / 0.027	0.38 / 0.055	0.57 / 0.047	0.78 / 0.027	0.94 / 0.034
Ba	0.21 / 0.048	0.39 / 0.072	0.56 / 0.027	0.76 / 0.041	0.97 / 0.027
Карбоксиарсеназо – родамин 6Ж, pH 9					
Sr	0.20 / 0.095	0.42 / 0.050	0.62 / 0.056	0.82 / 0.046	1.0 / 0.040
Ba	0.21 / 0.023	0.40 / 0.086	0.62 / 0.056	0.81 / 0.032	1.0 / 0.043
Карбоксиарсеназо – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.19 / 0.030	0.38 / 0.015	0.58 / 0.027	0.79 / 0.015	0.98 / 0.066
Ba	0.18 / 0.055	0.39 / 0.055	0.56 / 0.039	0.79 / 0.044	0.99 / 0.032
Ксиленоловый оранжевый – родамин 6Ж, pH 9					
Sr	0.22 / 0.045	0.42 / 0.041	0.61 / 0.016	0.80 / 0.013	0.99 / 0.046
Ba	0.22 / 0.052	0.41 / 0.073	0.60 / 0.018	0.81 / 0.027	0.99 / 0.015
Ксиленоловый оранжевый – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.20 / 0.022	0.39 / 0.053	0.56 / 0.057	0.76 / 0.047	0.98 / 0.043
Ba	0.19 / 0.033	0.38 / 0.061	0.56 / 0.052	0.79 / 0.021	0.97 / 0.024

Элемент	Введено, мкг/мл				
Нитхромазо – акридиновый оранжевый, pH 5					
Sr	0.18 / 0.056	0.38 / 0.026	0.57 / 0.027	0.77 / 0.007	0.97 / 0.076
Ba	0.19 / 0.031	0.39 / 0.036	0.59 / 0.025	0.77 / 0.024	0.98 / 0.038
Нитхромазо – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.21 / 0.027	0.39 / 0.030	0.60 / 0.019	0.79 / 0.007	1.0 / 0.038
Ba	0.20 / 0.076	0.39 / 0.053	0.61 / 0.037	0.78 / 0.037	1.0 / 0.021
Нитхромазо – родамин 6Ж, pH 9					
Sr	0.23 / 0.066	0.43 / 0.047	0.62 / 0.025	0.83 / 0.032	1.0 / 0.036
Ba	0.20 / 0.018	0.41 / 0.053	0.60 / 0.019	0.81 / 0.014	1.0 / 0.023
Нитхромазо – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.19 / 0.032	0.39 / 0.065	0.59 / 0.043	0.77 / 0.027	0.97 / 0.010
Ba	0.20 / 0.025	0.38 / 0.037	0.59 / 0.034	0.78 / 0.047	0.98 / 0.025
Родизонат натрия – поливинилбутираль, pH 5					
Sr	0.20 / 0.050	0.39 / 0.039	0.59 / 0.035	0.78 / 0.017	0.99 / 0.044
Ba	0.21 / 0.069	0.39 / 0.056	0.59 / 0.032	0.78 / 0.019	0.99 / 0.025
Родизонат натрия – тетраметиламмоний бромид, pH 5					
Sr	0.22 / 0.082	0.40 / 0.028	0.61 / 0.016	0.80 / 0.019	1.0 / 0.015
Ba	0.21 / 0.029	0.41 / 0.055	0.61 / 0.056	0.82 / 0.035	1.0 / 0.011
Родизонат натрия – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.17 / 0.018	0.38 / 0.068	0.57 / 0.062	0.76 / 0.046	0.98 / 0.026
Ba	0.17 / 0.085	0.37 / 0.059	0.56 / 0.032	0.78 / 0.042	0.98 / 0.016
Хлорфосфоназо(III) – бриллиантовый зеленый, pH 5					
Sr	0.21 / 0.027	0.40 / 0.028	0.60 / 0.011	0.78 / 0.007	1.0 / 0.036
Ba	0.21 / 0.081	0.42 / 0.051	0.61 / 0.037	0.79 / 0.049	1.0 / 0.021
Хлорфосфоназо(III) – родамин 6Ж, pH 12					
Sr	0.22 / 0.027	0.43 / 0.063	0.58 / 0.043	0.79 / 0.035	1.0 / 0.032
Ba	0.20 / 0.043	0.42 / 0.026	0.59 / 0.039	0.78 / 0.041	1.0 / 0.022

ля на фильтре, но и взаимодействием первичного излучения с поверхностью концентрата-излучателя, а также особенностью детектирования сигналов спектрометром [27]. Условия эксперимента оказались хорошо соответствующими требованиям использования метода стандарта-фона, примеры градуировочных функций для которого приведены в табл. 2: малые концентрации элементов и практически постоянный состав матрицы в отношении легких элементов [28]. Можно отметить также пригодность приема для сравнения различных систем соосаждения, поскольку установленные зависимости можно отнести к некоему условному «стандартному состоянию сигналов». Приведенные уравнения градуировочных зависимостей дают сопоставимые оценки относительных стандартных отклонений, коэффициентов корреляции и пределов обнаружения элементов.

Таким образом, применение органических соосаждителей, обладающих хорошей аналитиче-

ской избирательностью, обеспечивает практически полное выделение элементов из растворов даже при очень низких концентрациях, что, как известно, составляет особенность органических соосаждителей [20]. В данном случае это позволяет распространить метод на определение малых количеств элементов в природных водах. Подчеркнем, что высокая избирательность определения стронция и бария обеспечивается сочетанием химической компоненты — ОР в системах соосаждения и рентгенофлуоресцентной спецификой сигналов — оптимальными длинами волн и возможностью использования приближения тонкого слоя.

Примеры практического применения. Высокая эффективность концентрирования позволяет использовать разработанный способ для определения малых количеств стронция и бария в образцах природных вод. В табл. 4 приведен пример их концентрирования и определения в искусственной пробе морской воды без ка-

Таблица 4. Оценки содержания (мкг) стронция и бария в некоторых объектах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Объект	Элемент	Метод учета фона			Метод стандарта-фона		
		введено	найдено	содержание	введено	найдено	содержание
Морская вода*	Sr(II)	40	70 ± 2	30 ± 2	40	68 ± 2	28 ± 2
	Ba(II)	40	41 ± 1	1 ± 1	40	42 ± 1	2 ± 1
Вытяжка из иловых отложений**	Sr(II)	—	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	—	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1
	Ba(II)	—	—	—	—	—	—

*Морская соль «Дрога», Словения, 35‰. Система нитрохромазо-бриллиантовый зеленый, pH 5.

**р. Москва, на выходе из г. Лыткарино. Объем вытяжки 3 мл, объем пробы 50 мл, система хлорфосфоназо III-бриллиантовый зеленый, pH 5, ООО «Радоника».

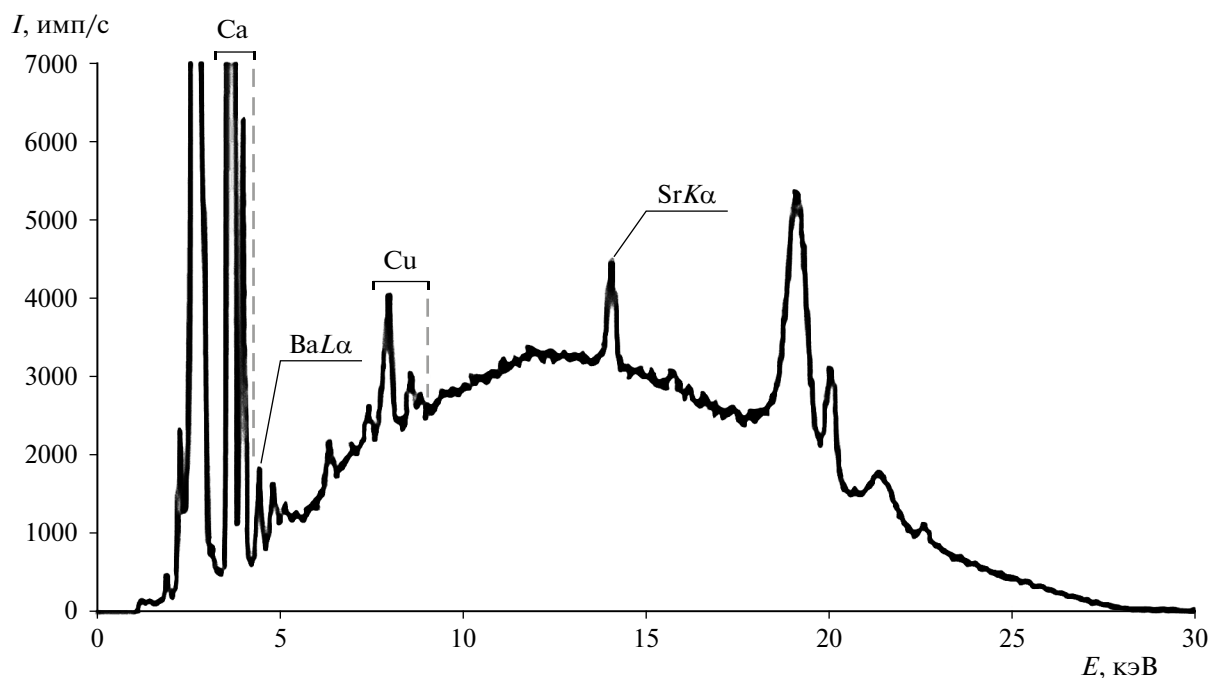


Рис. 4. Спектр концентрата экспериментального образца, приближенного по составу к морской воде. Система нитрохромазо-бриллиантовый зеленый, pH 5, общий объем пробы 100 мл.

ких-либо предварительных обработок, кроме предусмотренных методикой. В качестве экспериментального образца использовали раствор, содержащий 35‰ морской соли, что соответствует приближенному значению солености морской воды. При сильном влиянии посторонних элементов возможно использование маскирования с нитрилотриуксусной кислотой в сочетании с использованием слабокислой среды и соответствующей системы концентрирования. Отметим, что большинство элементов, содержащихся в природных водах, не мешают определению стронция и бария в концентрациях-излучателях с помощью РФА вследствие отсутствия наложения характеристических линий. Например, кальций, содержание которого в природных водах существенно выше, чем стронция и бария, имеет наиболее интенсивные линии $K\alpha$ 3.684 кэВ и $K\beta$ 4.019 кэВ, в то время как определение бария проводят по наиболее интенсивной линии $L\alpha$ 4.472 кэВ и стронция по $K\alpha$ 14.143 кэВ.

Во избежание подавления соосаждения целевых ионов все реагенты следует брать в большом избытке, что позволяет концентрировать малые количества стронция и бария даже в присутствии других элементов в значительно более высоких концентрациях. Определенное влияние на соосаждение стронция и бария могут оказывать большие количества сульфат-ионов. Однако образуемые ими малоустойчивые внешнесферные ассоциаты с аква-ионами бария и особенно стронция слабо влияют на концентрирование этих элементов. При необходимости использование колонки с ионообменником АВ-17-8 в Cl-форме на стадии пробоподготовки решает эту проблему.

Подчеркнем, что достоинства обсуждаемого приема концентрирования в сочетании с РФА позволяют использовать весьма малые объемы проб. Так, например, при определении элементов в вытяжках из донных иловых отложений достаточно всего 5 мл пробы, что иллюстрируют результаты, представленные в табл. 4 и на рис. 4. Результаты определения стронция и бария в модельном образце морской воды не противоречат данным о среднем содержании этих элементов в морской воде — 8 мкг/мл Sr и 0.02 мкг/мл Ba [6].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБОУ «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crompton Th.* Analysis of Oceanic Waters and Sediments. 1st Ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2016. P. 27.
<https://doi.org/10.1201/b19088-4>
2. *Baker R.A.* The strontium and barium content of sea water // *Adv. Chem.* 1968. V. 73. P. 296.
<https://doi.org/10.1021/ba-1968-0073.ch018>
3. *Tarun K.D., Sarin M.* Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2007 // *Geostand. Geoanal. Res.* 2007. V. 26. № 3. P. 301.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2002.tb00636.x>
4. *Prasada Rao T., Metilda P., Mary Gladis J.* Overview of analytical methodologies for sea water // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. V. 35. № 4. P. 247.
<https://doi.org/10.1080/10408340500431272>
5. *Burton, J.H., Price, T.D.* The ratio of barium to strontium as a paleodietary indicator of consumption of marine resources // *J. Archaeol. Sci.* 1990. V. 17. P. 547.
[https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90035-4](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90035-4)
6. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / Под ред. Буренкова Э.К. М.: Недра, 1994. Кн. 1: s-Элементы. 304 с.
7. *Gaillardet J., Viers J., Dupré B.* Trace elements in river waters / *Treatise on Geochemistry*. 2nd Ed. 2014. V. 7. Ch. 7.7. P. 195.
8. *Виноградов А.П.* Т. 4. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах / Под ред. Коробова Е.М. / Полное собрание трудов в 18 тт. / Под ред. Костицына Ю.А. М.: РАН, 2021. 298 с.
9. *Kirby P.K.* Aluminum, Barium and Strontium: the New Manhattan Project chemtrail sprays, 2015. <https://www.activistpost.com/2015/07/aluminum-barium-and-strontium-new.html> (дата обращения 07.12.2022).
10. *Chow T.J., Thompson T.* Flame photometric determination of strontium in sea water // *Anal. Chem.* 1955. V. 27. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1021/ac60097a006>
11. *Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В.* Аналитическая химия стронция. М.: Наука, 1978. 223 с.
12. *Фрумина Н.С., Горюнова Н.Н., Еременко С.Н.* Аналитическая химия бария. М.: Наука, 1977. 199 с.
13. *Васильева М.А., Полякова Е.В.* Определение щелочных и щелочноземельных металлов в водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой с добавлением стабилизирующего элемента // *Журн. аналит. химии*. 2022. Т. 77. № 12. С. 1065.
<https://doi.org/10.31857/S0044450222120179>

14. Ying R. Extraction and analysis of strontium in water sample using a Sr²⁺ selective polymer as the absorbent phase // *Int. J. Anal. Chem.* 2015. V. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/425084>
15. Marguí E., Van Grieken R., Fontàs C., Hidalgo M., Queralt I. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010. V. 45. № 3. P. 179. <https://doi.org/10.1080/05704920903584198>
16. Nesterenko E.P., Nesterenko P.N., Paull B., Meléndez M., Corredor J.E. Fast direct determination of strontium in seawater using high-performance chelation ion chromatography // *Microchem. J.* 2013. V. 111. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.09.003>
17. Chandra, S., Sharma, K., Kumar, A. Strontium(II) selective PVC membrane electrode based acetophenone semicarbazone (ACS) as an ionophore // *J. Saudi Chem. Soc.* 2014. V. 18. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.002>
18. Wilson I.D. *Encyclopedia of Separation Science*. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 4396.
19. Mundschenk H. Procedure for determining strontium-89 and strontium-90 in surface water in cases of normal conditions / *Procedures Manual for Monitoring of Radioactive Substances in the Environment and of External Radiation*, 1994.
20. Кузнецов В.И., Акимов Т.Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосаждителями / Под ред. Кузнецова В.И. М.: Атомиздат, 1968. 232 с.
21. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
22. Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л., Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием соосаждением. Патент RU2623194C1 РФ. Заявка 2016125796 от 28.06.2016, опубл. 22.06.2017.
23. Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В. Сравнение эффективности реагентов бисазозамещенных хромотроповой кислоты при концентрировании стронция(II) и бария(II) соосаждением с целью их рентгенофлуоресцентного определения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. Т. 34. № 7 (230). С. 11.
24. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 350 с.
25. Саввин С.Б., Дедкова В.П. Акимов Т.Г. Органические реагенты на Ba²⁺ и SO₄²⁻. М.: Наука, 1971. 192 с.
26. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 377 с.
27. Мазурицкий М.И. Физические основы и методы рентгеноспектральных исследований. http://x-ray.sfedu.ru/Book_X-Ray_Tools.pdf (дата обращения 08.05.2021).
28. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Методика модифицированного способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 1. С. 24. <https://doi.org/10.31857/S004445022001003X>

ORIGINAL ARTICLES

CONCENTRATION OF STRONTIUM AND BARIUM BY CO-PRECIPITATION WITH ORGANIC COLLECTORS AND THEIR X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION

V. V. Kuznetsov*, Y. R. Prokopenko**

^a *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia*

*e-mail: kuzn@muctr.ru

**e-mail: prokopenko.i.r@muctr.ru

Submitted 5 June, 2023. Revised 28 July, 2023. Accepted 31 July, 2023

Abstract. The concentration of strontium and barium in the form of complexes with 11 organic reagents by co-precipitation with organic co-precipitants was studied for their subsequent determination by the X-ray fluorescence method. The most effective systems were those including reagents from the group of bisazo-substituted chromotropic acids—Nithchromazo and Chlorophosphonazo III. The complexes of these metals were almost quantitatively co-precipitated in the form of associates with the cations of the Brilliant Green dye when the collector was an associate of an excess of the analytical reagent with the cations of this dye. It was shown that the additional use of polyvinyl butyral as an indifferent co-precipitant allows not only the almost complete extraction of these elements from solutions but also the preparation of emitter concentrates suitable for X-ray fluorescence measurements using the background standard technique. The high efficiency allows reaching very low detection limits (IUPAC): 0.03 µg/mL for Sr and 0.19 µg/mL for Ba, even when working with small-volume samples.

Keywords: concentration, co-precipitation, organic reagents, strontium, barium, X-ray fluorescence analysis.

УДК 543

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Cu(II) В ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ

© 2024 г. У. У. Рузметов^{a, b, *}, Э. Ш. Жумаева^a, З. А. Сманова^a

^aНациональный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, химический факультет

ул. Университетская, 4, Ташкент, 700174, Рес. Узбекистан

^bФармацевтический институт образования и исследований

ул. Юнусова, 46, Ташкент, 100114, Рес. Узбекистан

*E-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 25.06.2023 г.

Сорбенты, синтезированные на основе высокоосновных анионитов путем модификации полиэтиленполиамином полимеров поливинилхлорида (сорбент ППЕ-1), а также полиакрилонитрила (сорбенты ППФ-1 и ППА-1), использованы для селективной сорбции ионов меди(II). В случае модифицирования полиакрилонитрила на поверхность сорбентов им мобилизовали реагент торон I. Изучены оптимальные условия иммобилизации реагента на сорбенты и образования им комплексов с ионами меди(II) в статическом режиме. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов меди(II) в техногенных, сточных и промышленных водах.

Ключевые слова: сорбционно-атомно-абсорбционный метод, ионы меди, волокнистые сорбенты, иммобилизация, торон I.

DOI: 10.31857/S0044450224050098 EDN: usrhcj

Развитие промышленности, увеличение производственных мощностей приводит к повышению содержания ионов тяжелых и токсичных металлов в отходах производств [1]. Для контроля их состава необходимы эффективные, простые, точные и чувствительные методы, позволяющие определять компоненты в сложных смесях.

Методы определения компонентов с предварительным концентрированием сорбцией [2, 3] на неорганические материалы с привитыми функциональными группами [4, 5], сорбенты и ионообменники, модифицированные органическими реагентами [6–9], а также применение органических реагентов, иммобилизованных на гранулированных [10, 11] и волокнистых полимерных сорбентах [12–14], позволяют снизить пределы обнаружения ионов металлов на несколько порядков и повысить селективность их определения. Методы разделения и концентрирования позволяют несколько упростить условия определения и расширить возможности применения для этого инструментальных методов анализа [15].

Медь является важным элементом для человека и растений, когда присутствует в микроколичествах, в то время как в больших концентрациях она оказывает вредное воздействие

[16]. Целью настоящей работы явилось создание методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов меди(II) в различных технологических растворах и водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Для определения ионов металлов в водных растворах использовали атомно-абсорбционный спектрометр Shimadzu AA-7700 (Япония) с атомизацией в пламени состава воздух–ацетилен. Кислотность среды контролировали с помощью цифрового pH-метра PHS-3E (Китай) с использованием мешалки MS7-H550-S. Применяли сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-IT200LA (США), аналитические весы ABS 120-4N (Китай). Спектры диффузного отражения регистрировали на приборе Eye-One Pro мини-спектрофотометр (Китай).

Реагенты. Готовили растворы реагентов ч. д. а. в бидистиллированной воде. Для приготовления 0.0100 М (163.84 мкг/мл) раствора меди(II) в 5%-ной HNO_3 использовали $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. Рабочие растворы перед применением готовили разбавлением стандартных растворов. Для хлорирования волокна и создания кислой среды

использовали 0.1000 М стандартный раствор HCl. Стандартный раствор торона I с концентрацией 2×10^{-3} М готовили точным взвешиванием 0.1064 г реагента и растворением его в мерной колбе емк. 100 мл. Сорбенты массой ~0.2000 г [17, 18] взвешивали на аналитических весах.

Получение сорбентов и подготовка их к работе. Использовали сорбенты, полученные путем модификации полиэтиленполиамином полимеров поливинилхлорида (сорбент ППЕ-1 в виде гранул), а также полиакрилонитрила (ПАН) (сорбенты ППФ-1 и ППА-1 в виде волокон), селективные к ионам тяжелых металлов. Для синтеза сорбента ППА-1 волокна ПАН сначала активировали гидроксиламином, затем добавляли 50%-ный раствор ПЭПА при 100°C в течение 3 ч. Волокно ППФ-1 получали добавлением помимо этого формальдегида и фосфористой кислоты. Оптимальные условия модификации сорбентов, установленные ранее [19–23], приведены в табл. 1.

Методика модификации. 0.2000 г носителя ППФ-1 и ППА-1 (в виде волокнистой нити толщиной около 100 нм, площадью поверхности 30–100 г/м²) помещают в стакан емк. 50.0 мл, выдерживают в 0.1 М HCl в течение 4–5 ч, промывают 2–3 раза бидистиллированной водой до нейтральной реакции, при этом сорбенты переходят в ионизированную анионообменную Cl-форму. Полученные препараты хранят в чашках Петри для последующих экспериментов. Синтезированный полиамфолит не растворяется в органических растворителях (уксусной кислоте, этаноле), сильных кислотах и щелочах, что указывает на переход полимера в сшитое состояние в результате модификации.

Для описания химической структуры синтезированного сорбента ППФ-1 проанализировали его ИК-спектры в чистом виде и в присутствии соляной кислоты и сопоставили их с ИК-спектрами исходного ПАН (рис. 1а). При изучении ИК-спектров синтезированного полимера ППФ-1 (рис. 1б) обнаружили несколько характерных полос, соответствующих его функционально-аналитическим группам. Полосы поглощения в областях 3245.10, 2928.52, 2362.09, 1642.97 и 1448.22 см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям –ОН, –CH₂–, Р–Н, NH и Р=О групп. После обработки соляной кислотой в области 1648.02 см⁻¹ обнаружена полоса, относящаяся к группе NH⁺ (рис. 1в).

Иммобилизация реагента. Для улучшения аналитических параметров сорбентов и повышения чувствительности (в 10–100 раз) определения меди(II) на полученных сорбентах иммобилизовали торон I (4-[(2-арсонофенил)азо]-3-гидрокси-2,7-нафталин-дисульфокислоту). Установили, что торон I сорбируется анионообменником по механизму анионного обмена при значениях pH, соответствующих диссоциации сульфогруппы: $P-NH_2^+ \cdot O_3S-R$; где Р – полимерные сорбенты ППА-1 и ППФ-1, R – радикал торон I, содержащий сульфогруппу. Ионообменный характер сорбции подтверждается повышением кислотности жидкой фазы. После иммобилизации торона I на ионизированном полимере в ИК-спектре обнаружены полосы поглощения при 1446.26, 1179.89, 1029.80, 766.63–936.62 см⁻¹, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям –Ar–N=N–Ar, –S=O, C–P, –Ar и свидетельствуют о наличии функционально-аналитических групп (ФАГ) торона I (рис. 1г).

Методика иммобилизации. В стаканы емк. 50 мл помещают 10 мл 0.1%-ного раствора торона I, 0.2000 г сорбента, магнитной мешалкой перемешивают в течение 4–5 мин, затем промывают сорбент бидистиллированной водой.

При взаимодействии иммобилизованного торона I с ионами меди происходит их сорбция на сорбенте с образованием комплекса, при этом в ИК-спектре появляется новая полоса поглощения в области 499.82–688.33 см⁻¹, характерная для связи –O–Cu.

Статическую обменную емкость сорбента (СОЕ) по отдельным элементам (СОЕ(Cu(II))) рассчитывали методом насыщения при экспериментально выбранных условиях по формуле:

$$COE(Cu(II)) = \frac{c_1 - c_2}{g} V,$$

где СОЕ(Cu(II)) – сорбционная емкость сорбента для иона Cu(II), мг/г; c_1 и c_2 – концентрация ионов металла в исходном растворе и в фильтрате соответственно, мг/мл; V – объем фильтрата, мл; g – масса сорбента, г.

Отбор проб. Для выяснения сорбционных свойств сорбентов готовили образцы стандартных растворов меди(II). В качестве проб использовали технологические сточные воды в произ-

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных сорбентов

Условия	ППЕ-1	ППА-1	ППФ-1
Состав сорбента	ПВХ + ПЭПА	ПЭПА + ПАН	ПЭПА + ПАН.
Добавленный реагент	CH ₃ COOC ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ OH	NH ₂ OH	CH ₂ O, H ₃ PO ₃
Длительность реакции, ч	4	3	3
Температура реакции, °C	100	100	100
Форма сорбента	Гранулы	Волокно	Волокно

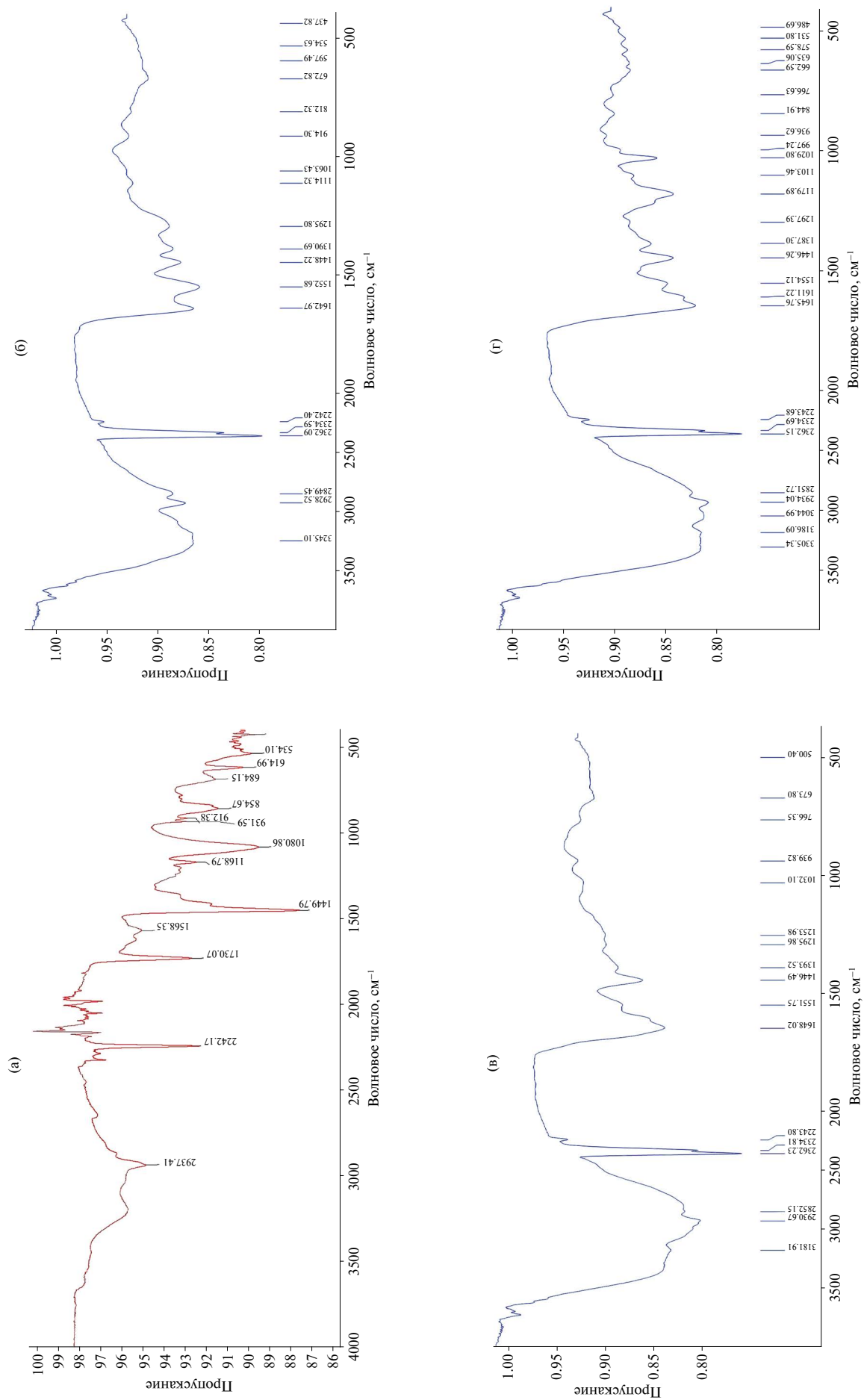


Рис. 1. ИК-спектры волокон ПАН (а); ППФ-1 (б); ППФ-1, обработанного HCl (в); ППФ-1 с иммобилизованным тореном (г).

водственной зоне Навоийской области согласно ГОСТу [24]. После фильтрации вод и доведения их pH до 2 образцы хранили в холодильнике при 5°C в течение месяца. Перед анализом значения pH образцов доводили до значения 5–6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики химической структуры полученных волокон с иммобилизованным на их поверхности торонам исследовали их элементный состав до и после сорбции меди (табл. 2). Полученные результаты показали, что сорбенты содержат атомы азота, придающие им анионо-обменные свойства. Иммобилизация торона I протекает в большей степени на волокне ППФ-1 (рис. 2а, б), чем на волокне ППА-1, сорбция меди на ППФ-1 также значительно выше. После иммобилизации торона I на этих волокнах наблюдается существенное изменение состава: в волокне ППФ-1 появляются новые элементы (As – 0.37%, S – 0.2%), которые входят в состав торона I. При этом изменяется цвет волокна от бесцветного до оранжево-красного. Медь распределена в волокне равномерно (рис. 2в), что свидетельствует о протекании хемосорбции, а количество меди в сорбенте составляет 15.85% (табл. 2).

Заметны также значительные изменения на поверхности волокна (рис. 2б), указывающие на взаимодействие ионов металла с реагентом. Изучили зависимость от длины волны функции Кубелки – Мунка (F) сорбентов в отсутствие и в присутствии на сорбентах иммобилизованного реагента и его комплекса с ионами меди. Функцию Кубелки – Мунка рассчитывали по коэффициентам диффузного отражения, полученным с помощью Eye-One Pro, по следующей формуле:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2,3c\epsilon}{S},$$

где R – коэффициент диффузного отражения; ϵ – молярный коэффициент поглощения сорбата, $M^{-1} cm^{-1}$; c – его концентрация, M ; S – коэффициент рассеяния, cm^{-1} .

Предварительные исследования методом отражательной спектроскопии по выбору наилучшего сорбента показали, что наибольшее диффузное отражение при иммобилизации торона I достигается при использовании полиэтилен-полиамин, модифицированного фосфористой кислотой (ППФ-1) (рис. 3).

Спектры диффузного отражения торона I (максимум около 580 нм) изменяются при связывании им с ионами меди(II) в твердой фазе, имеется гипсохромный сдвиг в области 490 нм. Как уже упоминалось, молекула реагента содержит группы $-OH$ и $-N=N-$, где кислород выступает в роли акцептора, а азот – в роли донора, которые образуют связи с ионами меди(II), при этом фиолетовая окраска изменяется на оранжево-коричневой цвет. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Влияние pH на сорбцию. Важную роль pH раствора играет в адсорбции металлов на волокнах с иммобилизованным органическим реагентом. В кислой среде возможно протонирование ФАГ хелатообразующих молекул, тогда как в щелочной среде многие металлы могут образовывать комплексы или осаждаться.

Изучили сорбцию ионов меди(II) в диапазоне pH 2.0–9.0. Из рис. 5 видно, что степень сорбции повышается с увеличением pH и достигает максимума в диапазоне pH 6–8. Это интервал pH выбрали в качестве наиболее подходящего для дальнейшей работы.

Влияние количества сорбента. Влияние количества волокна и гранул сорбентов с иммобилизованным на них торонам I на сорбцию ионов меди(II) при оптимальных значениях pH исследовали при массе волокна 100–400 мг. Из рис. 6 видно, что количественное выделение меди происходит при массе сорбента 200–300 мг, которую выбрали для последующих исследований.

Влияние времени сорбции на степень извлечение. Изучили зависимость степени сорбции меди(II) от времени (15–105 мин) на сорбенте ППФ-1, который оказался более перспективным для выделения меди. Полученные результаты показали, что сорбция меди(II) в течение 60 мин

Таблица 2. Элементный анализ волокон ППА-1, ППЭ-1 и ППФ-1

Сорбент	Состав, % ($n = 3, P = 0.95$)							
	C	N	Cl	O	S	P	As	Cu
ППФ-1 + торон I	43.9 ± 0.2	30.9 ± 0.4	12.3 ± 0.1	12.3 ± 0.3	0.20 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.37 ± 0.06	–
ППФ-1 + торон I + Cu(II)	29.8 ± 0.2	12.9 ± 0.2	21.1 ± 0.1	19.5 ± 0.2	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.07 ± 0.04	15.85 ± 0.30
ППА-1	54.24 ± 0.09	34.5 ± 0.3	0.54 ± 0.02	9.9 ± 0.1	0.02 ± 0.01	–	0.03 ± 0.02	–
ППА-1 + торон I + Cu(II)	55.9 ± 0.1	25.4 ± 0.3	0.13 ± 0.01	16.5 ± 0.2	0.13 ± 0.01	–	0.17 ± 0.03	0.35 ± 0.06

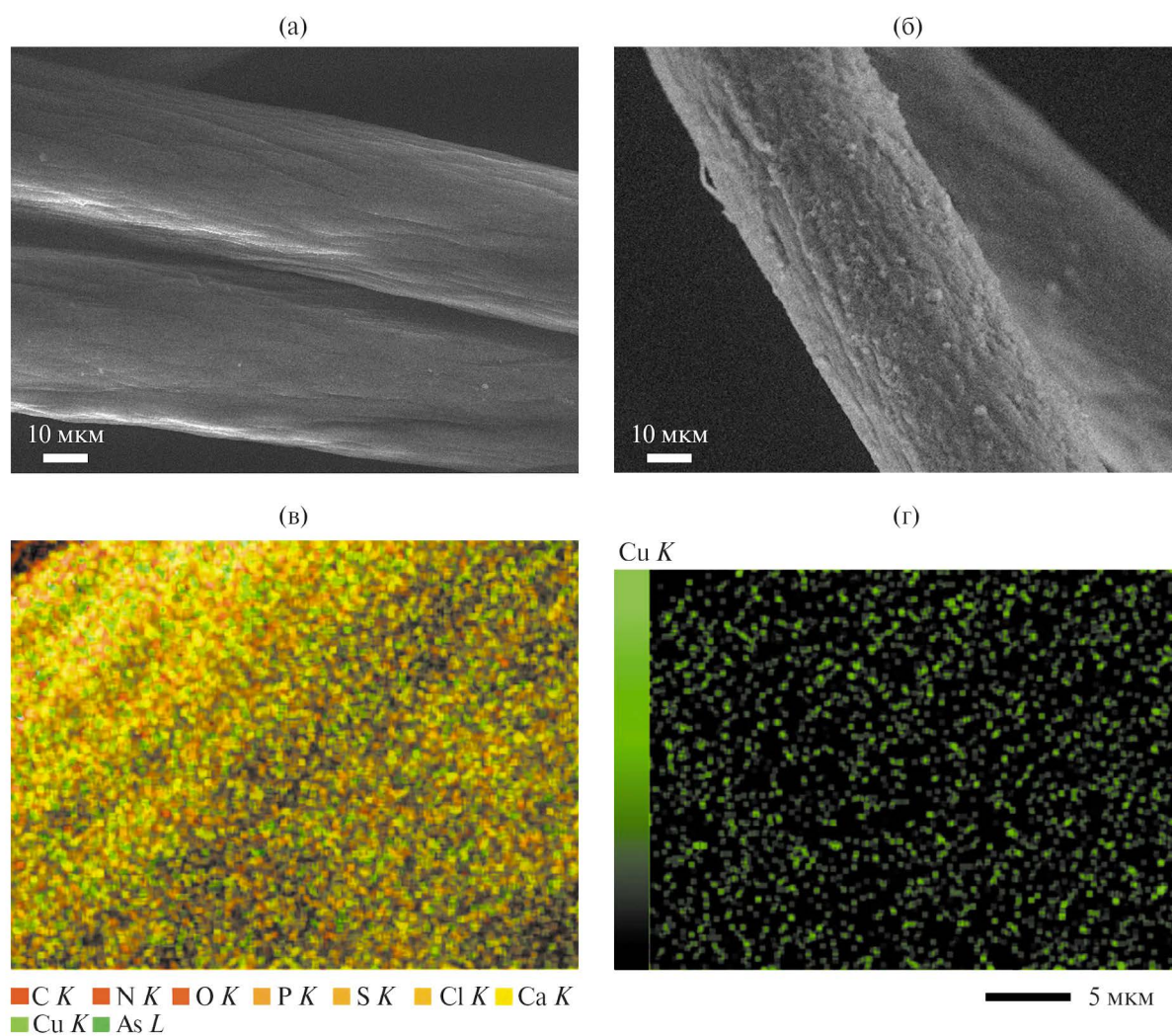


Рис. 2. Электронные микрофотографии волокон ППФ-1 после иммобилизации торона I (а), абсорбции меди(II) (б); вид распределения на поверхности волокон различных элементов (в) и меди(II) (г).

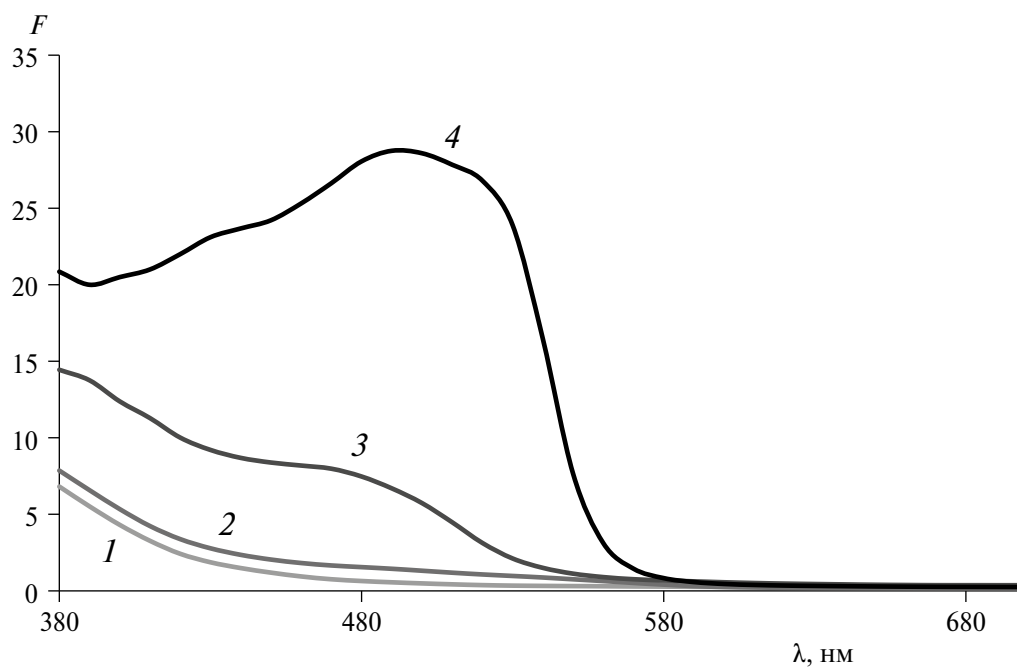


Рис. 3. Спектры диффузного отражения волокон ППА-1 (1), ППФ-1 (2) в отсутствие (3) и в присутствии иммобилизованного торона I (4).

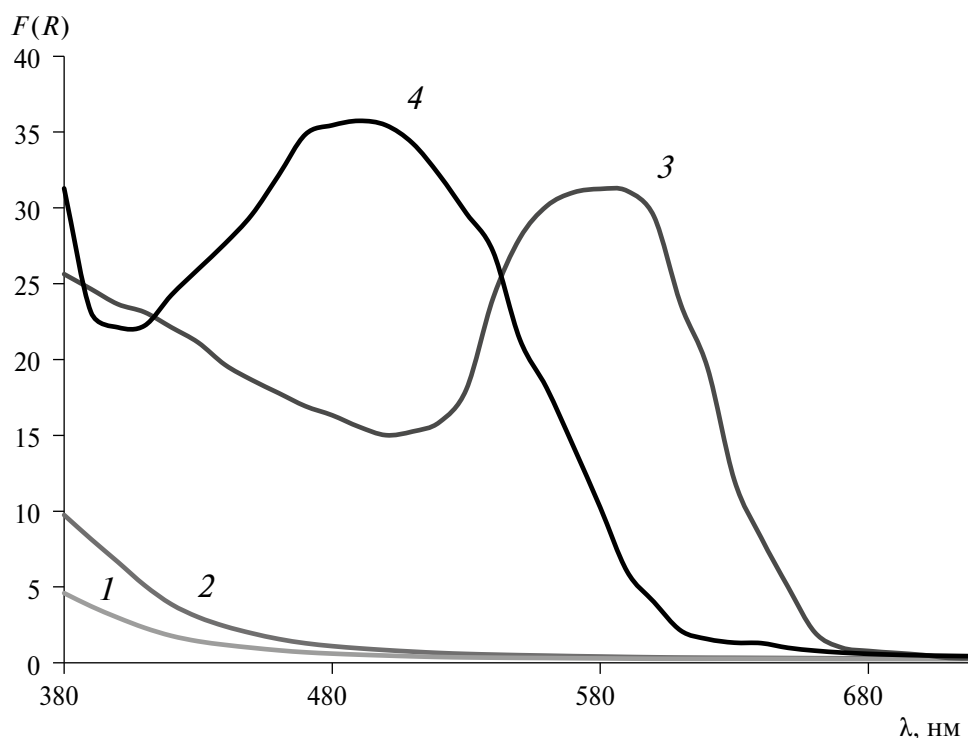


Рис. 4. Спектры диффузного отражения сорбентов ППФ-1 (1), ППФ-1 в Cl-форме (2), с иммобилизованным тороном I (3) и его комплексом с ионами меди(II) (4).

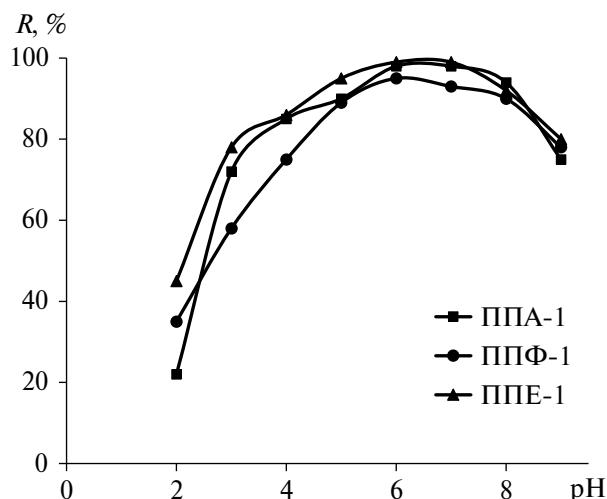


Рис. 5. Влияние pH на степень извлечения меди(II).
Условия эксперимента: концентрация меди(II) 7.33 мг/мл, $m_{\text{сорб.}} = 200$ мг, $t = 60$ мин, 25°C .

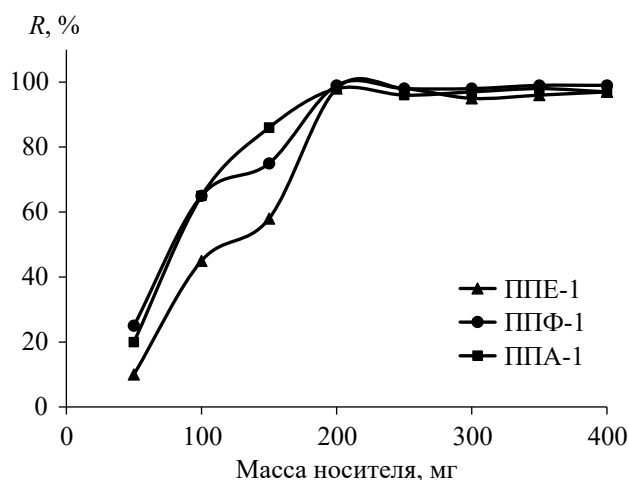


Рис. 6. Влияние количества волокна и гранулированного полимера на степень извлечения меди(II).
Условия эксперимента см. в подписи к рис. 5.

достигает уровня 94%; это время сорбции выбрали для последующих исследований. Зависимость степени сорбции меди(II) от времени представлена ниже.

Время, мин	15	30	45	60	75	90	105
Степень сорбции (%)	42	63	89	95	96	97	97

Влияние условий элюирования на разделение.
Поскольку сорбция меди(II) при $\text{pH} < 2$ незначительна, элюирование проводили в слабокислой среде. Для десорбции меди(II) использовали различные концентрации и объемы HNO_3 (табл. 3). Результаты показали, что 15 мл 0.2 М HNO_3 достаточно для полного элюирования меди(II) при перемешивании в течение 30 мин. В последующих экспериментах в качестве элюента применяли HNO_3 с указанными концентрацией и объемом.

Таблица 3. Зависимость степени десорбции ионов меди(II) от концентрации азотной кислоты

Концентрация HNO_3 , М	Объем HNO_3 , мл	Степень десорбции меди(II), %
0.2	5.0	85
0.2	10.0	96
0.2	15.0	99
0.2	20.0	99
0.5	10.0	97
1.0	10.0	99

Важным фактором, определяющим сорбционную способность сорбентов, является их обменная емкость. Для ее определения через 200 мг сорбента пропускали 10 мл растворов меди(II) с концентрацией в диапазоне 50–500 мкг/мл при рН 6.0 в течение 2 ч. Приведенные на рис. 7 зависимости обменной емкости ППФ-1, ППА-1 и ППЕ-1 от концентрации меди(II) показали, что на указанных сорбентах ее максимальные значения составляют 39, 19 и 33 мкг/г соответственно. Следовательно, наиболее перспективным сорбентом для выделения меди является ППФ-1.

Регенерация волокнистых сорбентов. Для удаления ионов меди(II) с волокнистого сорбента их десорбировали 0.2 М HNO_3 в течение 1 ч. Затем сорбент промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Погрешность результатов ($n = 3$) составила <5%. Сорбент показал наилучшую стабильность и возможность повторного использования для выделения меди(II).

Влияние посторонних ионов. Изучили влияние различных катионов и анионов на сорбцию меди(II) на сорбенте с иммобилизованным тороном

I. В качестве предельных допустимых концентраций мешающих ионов приняли такие их избытки, при которых возможно извлечение не менее 90% меди. Результаты показали (в скобках приведены допустимые молярные избытки), что ионы Na^+ (300), K^+ (300), NH_4^+ (300), Ca^{2+} (50), Mg^{2+} (50), Co^{2+} (50), Mn^{2+} (20), Ni^{2+} (20) не оказывают значительного влияния на концентрирование и определение ионов меди(II). Это объясняется низкой адсорбционной способностью или меньшей скоростью взаимодействия мешающих ионов с тороном I. Таким образом, наличие многих сопутствующих ионов не влияет на извлечение меди(II) в выбранных условиях.

Для расчета предела обнаружения меди(II) проанализировали в оптимальных условиях 12 серий стандартных растворов по приведенной выше методике. Предел обнаружения меди(II) составил 0.05 мкг/мл, относительное стандартное отклонение – 0.033.

Для подтверждения правильности результатов анализа различных вод, полученных методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с атомизацией в пламени, проанализировали пробы техногенной воды после сорбции меди на сорбенте ППФ-1 независимым методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). В пробе техногенной воды после сорбции на сорбенте ППФ-1 методами ААС с атомизацией в пламени и ИВ ($n = 12, f_1 = f_2 = 11, P = 0.99$) соответственно найдено 3.75 мкг/мл Cu(II) ($s_r = 0.17$) и 3.71 мкг/мл Cu(II) ($s_r = 0.15$). Сравнение полученных двумя методами результатов анализа по F - и t -критериям ($t_{\text{эксп}} = 1.45, t_{\text{табл}} = 2.83; F_{\text{эксп}} = 1.31, F_{\text{табл}} = 4.47$) показало отсутствие значимых расхождений между ними и систематической погрешности.

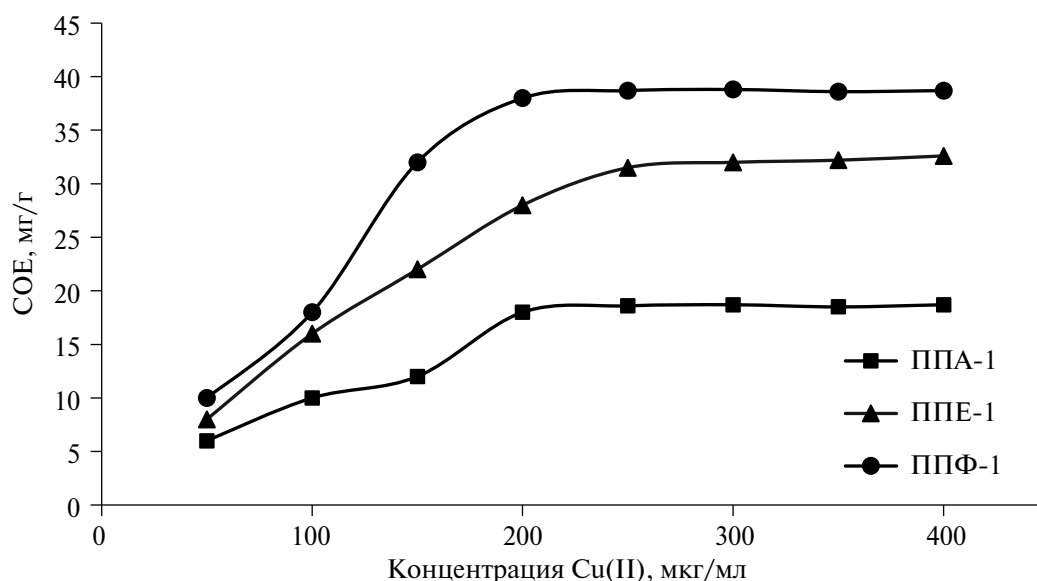
**Рис. 7.** Статистическая обменная емкость сорбентов в зависимости от концентрации меди(II). Условия эксперимента см. в подписи к рис.5.

Таблица 4. Результаты определения меди(II) в образцах воды сорбционно-атомно-абсорбционным методом с использованием сорбента ППФ-1 ($n = 3$)

Введено Cu(II) , мкг/мл	Техногенная вода		Сточная вода		Промышленная вода	
	найдено, мкг/мл	степень извлечения, %	найдено, мкг/мл	степень извлечения, %	найдено, мкг/мл	степень извлечения, %
0	3.3 ± 0.3	—*	1.3 ± 0.3	—	2.4 ± 0.2	—
10.0	13.2 ± 0.3	97 ± 2	11.4 ± 0.1	97 ± 1	12.1 ± 0.2	97 ± 2
20.0	23.1 ± 0.1	95.6 ± 0.4	21.1 ± 0.2	95 ± 1	22.8 ± 0.1	98.0 ± 0.4

*Не обнаружено.

Определение меди(II) в реальных образцах вод.

Разработанную методику с использованием сорбента ППФ-1 применили для определения ионов меди(II) в образцах техногенных, сточных и промышленных вод. Предварительно провели эксперименты по извлечению различных количеств меди(II) из этих образцов. Достигнутые степени извлечения 95–98% оказались достаточными для определения следовых количеств меди(II) в пробах воды (табл. 4).

Предложенная сорбционно-атомно-абсорбционная методика концентрирования и определения меди(II) в техногенных, промышленных и сточных водах с помощью реагента торон I, иммобилизованного на волокнистых сорбентах ППА-1 и ППФ-1, является более чувствительной, воспроизводимой, а также простой и удобной в исполнении по сравнению с обычным атомно-абсорбционным вариантом. Разработанный способ выделения и определения микроэлементов, в частности меди, является экологически чистым и безопасным.

Авторы благодарят профессоров и преподавателей кафедры “Химии полимеров” Национального университета Узбекистана за предоставленные образцы полимерных материалов на основе ПАН, а также Т.Н. Шеховцову, профессора кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, за большую помощь в подготовке статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Национального университета Узбекистана. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкина С.С., Улахович Н.А., Моисеева Е.Н., Филюшина Е.Е. Концентрирование тяжелых металлов на иммобилизованной дезоксирибонуклеиновой кислоте в составе биосенсора с целью их определения в биологических объектах // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 731.
2. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М.: Наука. 2007. 320 с.
3. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов: для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
4. Писарева В.П., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Фильтры для концентрирования элементов из растворов // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 10. С. 1014.
5. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702.
6. Костенко Е.Е. Химико-аналитические свойства сульфоталеиновых красителей, иммобилизованных на анионите АВ-17х8 и их использование в анализе пищевых объектов // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6. № 1. С. 56.
7. Зайцев В.Н. Комплексообразующие химически модифицированные кремнеземы: прогнозирование аналитического применения // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 688.
8. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Карпушина Г.И., Сенчаков В.Г., Розовский Ю.Г. Концентрирование и определение следов тяжелых металлов полимерными хелатообразующими сорбентами в анализе природных и сточных вод // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 694.
9. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Розовский Ю.Г. Сорбция цинка полимерными хелатообразующими сорбентами и ее применение в анализе природных вод // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 231.
10. Bekchanov D., Mukhamediev M., Lieberzeit P., Babojonova G., Botirov S. Polyvinylchloride-based anion exchanger for efficient removal of chromium (VI) from

- aqueous solutions // *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. P. 3995.
11. Lieberzeit P., Bekchanov D., Mukhamediev M. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review // *Polym. Adv. Technol.* 2022. V. 33. P. 1809.
 12. Мадусманова Н.К., Сманова З.А., Жураев И.И. Свойства нового аналитического реагента 2-гидрокси-3-нитрозофталидегида // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 1. С. 92.
 13. Мадусманова Н.К., Халилова Л.М., Жумаева Э.Ш., Гафурова Д.А., Сманова З.А., Тожимухамедов Х.С. Производные нитрозофтаола в качестве аналитических реагентов для определения ионов кобальта // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 1. С. 26.
 14. Madatov, U., Rakhimov S., Shahidova D., Smanova Z., Basant, L., Berdimurodov E. A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2154665>
 15. Сухарев С.Н. Определение содержания тяжелых металлов в природной воде сорбционно-атомно-абсорбционным методом // *Журнал химии и технологии воды.* 2012. Т. 34. № 4. С. 190.
 16. Парахонский А.П. Роль меди в организме и значение ее дисбаланса // *Естественно-гуманитарные исследования.* 2015. Т. 10. № 4. С. 72.
 17. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 400 с.
 18. Волков А.И., Жарский И.М. Справочник по аналитической химии, М.: Букмастер, 2015. 320 с.
 19. Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж. Новый анионит на основе поливинилхлорида и его применение в промышленной водоподготовке // *Журн. при- кл. химии.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1401. (*Mukhamediev M.G., Bekchanov D.Z.* New Anion exchanger based on polyvinyl chloride and its application in industrial water treatment // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 1499.)
 20. Сманова З.А., Гафурова Д.А., Савчиков А.В. 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислый натрий-иммобилизованный реагент для определения железа(III) // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81. № 4. С. 648. (*Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V.* Disodium 1-(2-pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An immobilized reagent for iron(III) determination // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. № 4. P. 739.)
 21. Исакулов Ф.Б., Набиев А.А., Рахимов С.Б., Имамова Н.К., Сманова З.А., Таджимухамедов Х.С. Свойства нового синтезированного аналитического реагента 2-нитрозо-5-метоксифенола // *Sci. Educ.* 2020. Т. 1. № 3. С. 61.
 22. Ashirov M.A., Yusupova M.R., Akhmadjanov U.G., Smanova Z.A., Baigenzhenov O., Berdimurodov E.T. Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a new efficient analytical reagent for Hg(II) determination // *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 2023. V. 10. № 2. P. 135.
 23. Нурмухаммадов Ж.Ш., Сманова З.А., Таджимухамедов Х.С., Инатова М.С. Синтез и свойства нового аналитического реагента-2-гидрокси-3-нитрозофталидин-1-карбальдегида // *Журн. орг. химии* 2014. Т. 50. № 6. С. 918. (*Nurmukhammadov, Zh.Sh., Smanova Z.A., Tadjhimukhamedov, Kh.S.,* Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3-nitrosophthalene-1-carbaldehyde // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. № 6. P. 895.)
 24. ГОСТ 31861-2012. МГС: Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ. 2019.

ORIGINAL ARTICLES

SORPTION-ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF Cu(II) IONS IN TECHNOGENIC WATERS

U. U. Ruzmetov^{a, b *}, E. Sh. Jumayeva^a, Z. A. Smanova^a

^aNational University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Faculty of Chemistry, 700174, Tashkent, Uzbekistan

^bPharmaceutical Education and Research Institute, 100114, Tashkent, Uzbekistan

*e-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru

Received 18 June, 2023. Revised 23 June, 2023. Accepted 25 June, 2023

Abstract. Sorbents synthesized based on high-basicity anion exchangers by modifying polyvinyl chloride polymers with polyethylene polyamine (sorbent PPE-1), as well as polyacrylonitrile (sorbents PPF-1 and PPA-1), were used for the selective sorption of copper(II) ions. In the case of polyacrylonitrile modification, the reagent thoron I was immobilized on the surface of the sorbents. Optimal conditions for the immobilization of the reagent on the sorbents and the formation of complexes with copper(II) ions in a static mode were studied. A method for sorption-atomic absorption determination of copper(II) ions in technogenic, waste, and industrial waters was developed.

Keywords: sorption-atomic absorption method, copper ions, fibrous sorbents, immobilization, thoron I.

УДК 543.423.1

ВЫБОР ВНУТРЕННИХ СТАНДАРТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2024 г. П. В. Ким^a, Е. В. Полякова^{a, b, *}, Р. Е. Николаев^b

^a Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия

^b Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

* E-mail: e.polyakova.niic@gmail.com

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в микроволновой плазме использован для определения состава кристаллов сульфида лантана и оксида гадолиния, допированного европием, а также элементов расплава (олова, бора и лития). Градуировочные зависимости для редкоземельных элементов нелинейны и не обеспечивают требуемой точности анализа. Для снижения погрешности и линеаризации градуировочных зависимостей использовали метод внутреннего стандарта. Молекулярные ионы N_2 , N_2^+ и OH не корректировали изменение условий в плазме и межэлементные влияния. Элементы – внутренние стандарты подбирали по близости первого потенциала ионизации к аналитам, рассмотрели Ba, Al, Ga и In. Использование этих элементов в качестве внутренних стандартов позволило линеаризовать градуировочные зависимости, аналитическая открываемость составила 95–105%. Найденная суммарная масса элементов составила 97–103% от массы навески, правильность подтверждена методом добавок.

Ключевые слова: АЭС–МП, РЗЭ, внутренний стандарт, градуировочная зависимость.

DOI: 10.31857/S0044450224050104, **EDN:** upejkd

Атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой азотной плазмой (АЭС–МП) в последнее время получает все большее признание и распространение среди химиков-аналитиков. Широкий круг решаемых при помощи этого метода задач отражен в вышедших недавно обзорах [1–3]. Учитывая выраженные матричные эффекты, присущие АЭС–МП [4–7], перспективным является анализ объектов, имеющих несложный состав. К таким объектам можно отнести неорганические вещества, в которых необходимо определять основные элементы. Таким образом, задача сводится к определению нескольких элементов в более или менее предсказуемом диапазоне концентраций.

Кристаллы соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают оптическими, магнитными, термоэлектрическими свойствами. При выборе условий их роста возникает необходимость контролировать не только элементы основного состава, но и элементы-допанты или элементы расплава. Сульфид лантана La_2S_3 выращивают из расплава сульфида олова с испарением растворителя. В зависимости от содержания олова в кристалле может происходить понижение

температуры фазового перехода сульфида лантана из β -модификации в высокотемпературную γ -модификацию, которая обладает перспективными оптическими, структурными, магнитными и термоэлектрическими свойствами [8, 9]. Кристаллы оксида гадолиния, допированного европием, выращивают путем растворения смеси порошков оксида гадолиния (Gd_2O_3) и оксида европия (Eu_2O_3) [10, 11] в литий-гадолиниевом борате $Li_6Gd(BO_3)_3$, выступающем в качестве растворителя, который впоследствии испаряется. Присутствие европия обуславливает использование допированного оксида гадолиния для преобразования УФ- и ИК-излучения в видимый свет [12].

Традиционно для определения стехиометрии соединений используют рентгеноспектральный анализ [13, 14] или одноэлементные методы [15]. Между тем в литературе есть упоминания об использовании многоэлементного метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для определения основного состава материалов [16–19]. Основной целью аналитика при определении стехиометрического состава является снижение погрешности анализа.

Этого достигают использованием представительной навески, выбором линий с минимальным дрейфом, использованием внутренних стандартов и др. В АЭС–МП редкоземельные элементы определяют в основном в качестве примесей в геологических объектах [20–22].

Известно, что некоторые элементы в АЭС–МП демонстрируют ограниченный диапазон линейности в координатах интенсивность/концентрация, в частности, к ним относятся и РЗЭ. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности различных линий лантана от его концентрации в диапазоне 3–100 мг/л. Видно, что они имеют S-образный вид (рис. 1а) и не аппроксимируются удовлетворительно ни в прямых, ни в логарифмических координатах (рис. 1б), чаще всего предлагаемых программным обеспечением (ПО) спектрометров. Таким образом, для аппроксимации с удовлетворительной точностью ($R^2 > 0.999$) требуется использовать дополнительное ПО, что усложняет процедуру анализа.

В одной из наших предыдущих работ показано, что в приборах с типом волновода, сконструированным Хаммером (это наиболее распространенные на рынке приборы с МП), в присутствии элементов с невысокими потенциалами ионизации в концентрации до 0.2 мас. % происходит увеличение аналитических сигналов атомных и ионных линий с $E_{\text{возб}}$ менее ~4 эВ [5]. Это явление нельзя объяснить только сдвигом ион-атомного равновесия или изменением заселенности уровней при изменении температуры. Хотя электронная плотность и атомная температура снижаются, они все еще находятся в пределах погрешности [5]. В работе [23] высказано предположение, что матричные эффекты в коммерчески доступных приборах АЭС–МП возникают, когда импеданс плазмы увеличивается, а мощность, выдаваемая магнетроном, не изменяется, что приводит к меньшему количеству доступной энергии. Таким образом, возникает необходимость учета возможных изменений условий в плазме. Наиболее перспективным, с нашей точки зрения, является использование метода внутреннего стандарта (ВС). Традиционно для АЭС–анализа ВС подбирают, исходя из близких энергетических характеристик, что обеспечивает одинаковые механизмы возбуждения линий. По данным об изменении интенсивностей сигналов различных элементов, представленных в предыдущих работах для АЭС–МП разных конструкций [5, 6], можно заключить, что в АЭС–МП матричный эффект зависит от первого потенциала ионизации матричного элемента (в отличие от индуктивно связанной плазмы, где все определяется вторым потенциалом ионизации, а также суммарной энергией аналитической линии), поэтому аналит и внутренний стандарт должны иметь близкие не только энергии возбуждения линий,

но и потенциалы ионизации. Это существенно ограничивает возможности использования метода ВС в АЭС–МП в многоэлементном варианте, что также подтверждается небольшим количеством публикаций, успешно применяющих этот метод. Другой важный момент связан непосредственно со спектром плазмы. Спектр азотной плазмы имеет большое количество молекулярных линий в области до 400 нм, что затрудняет обработку спектра пробы. При регистрации спектров ПО корректирует спектры по спектру воды или контрольного раствора. При этом спектр в области линии ВС, введенной в холостой раствор, не корректируется, поэтому линии ВС должны иметь достаточную интенсивность и не иметь спектральных наложений молекулярных линий. Несомненно, РЗЭ могли бы быть лучшими ВС друг для друга, но их спектры достаточно сложны и трудно выделить линию, не требующую учета молекулярного фона.

Целью данной работы является подбор ВС для коррекции изменения условий и возможных межэлементных влияний, приводящих к увеличению сигналов РЗЭ, для определения основных элементов кристаллов РЗЭ (на примере сульфида лантана, легированного оловом, и оксида гадолиния, допированного европием), а также примесей элементов-растворителей (серы, лития, бора) с помощью АЭС–МП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы. Работа выполнена на атомно-эмиссионном спектрометре микроволновой плазмы Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologies, Австралия) с генератором азота 4107 Nitrogen Generator (Agilent Technologies, Австралия). Мощность плазмы составила 1 кВт (фиксирована), наблюдение аксиальное в “нулевом” положении. Использовали инертный распылитель One Neb и двухпроходную распылительную камеру циклонного типа. Время стабилизации плазмы составило 15 с, число параллельных измерений – 3. Давление азота в распылителе составило 140 кПа (для серы – 80 кПа).

Для приготовления базовых растворов (2 000 мг/л) использовали оксиды лантана (ГОСТ 48-194-81), гадолиния (ТУ 48-4-200-72) и европия (ТУ 48-4-523-90), борную кислоту (ТУ 6-09-595-82), карбонат лития (ТУ 6-09-3728-83) и металлическое олово (ГОСТ 860-75). В качестве источника серы использовали фиксанал серной кислоты 0.1 N (ТУ 2642-001-33813273-97). Для приготовления растворов внутренних стандартов (500 мг/л) использовали металлические индий (ГОСТ 10297-75), алюминий (ТУ 48-0533-058-91), галлий (ТУ 48-4-350-84), а также хлорид бария (ГОСТ 4108-72). Для растворения использовали ос. ч. азотную (ГОСТ 11125-84), соляную (ГОСТ 14261-77) кислоты, тридистиллированную воду.

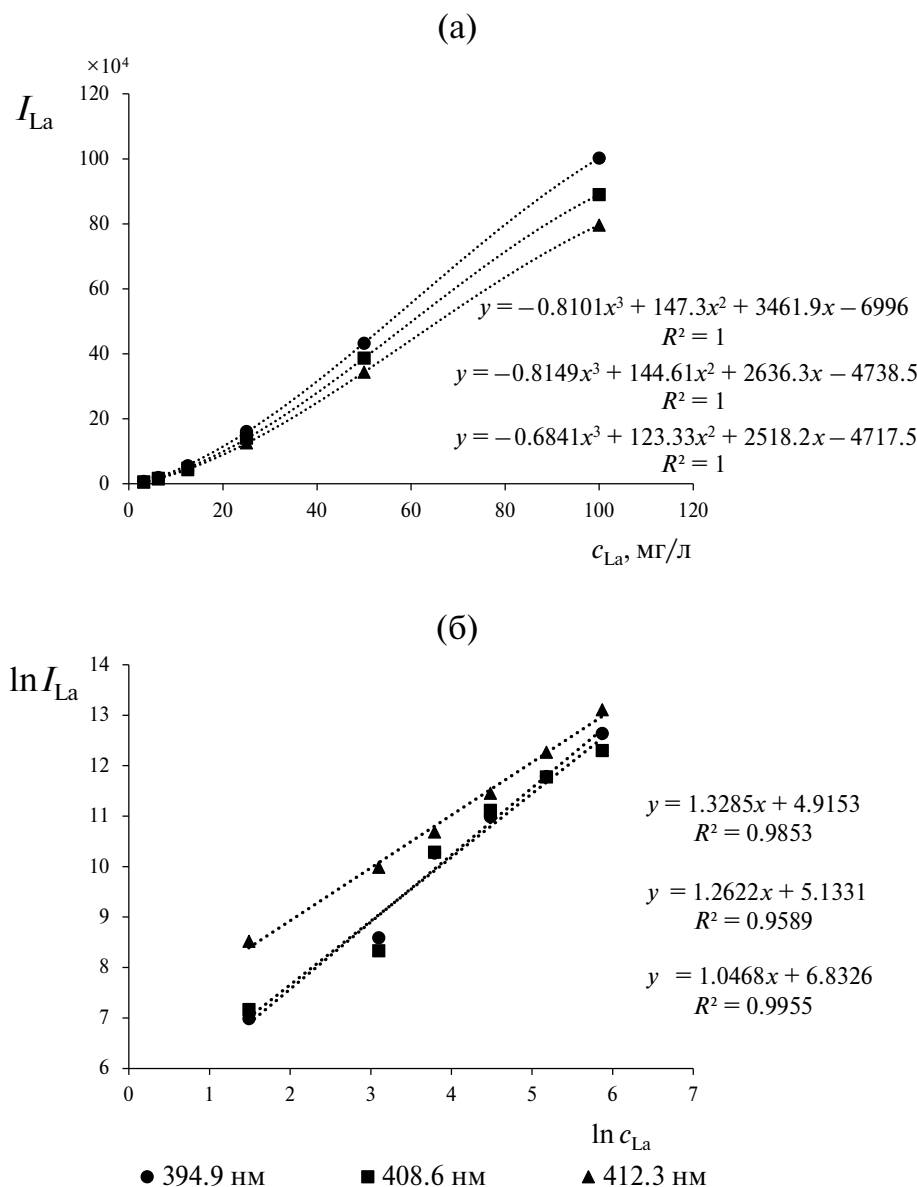


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий лантана от концентрации в прямых (а) и логарифмических (б) координатах. Уравнения аппроксимации приведены в том же порядке, что и линии в легенде.

Растворение кристаллов. Для исключения потерь серы в виде сероводорода использовали следующую схему: четыре фрагмента кристалла сульфида лантана массой несколько миллиграммов растворяли последовательно в 6 мл HNO_3 (для окисления сульфид-ионов до сульфат-ионов), затем добавляли 4 мл HCl (для растворения оксида олова, который образовался при добавлении азотной кислоты), полученные растворы доводили до 50 мл тридистиллированной водой.

Фрагменты кристалла оксида гадолиния массой несколько миллиграммов растворяли в конц. HCl при нагревании, полученные растворы доводили до 50 мл тридистиллированной водой.

Выбор внутренних стандартов. Для коррекции по молекулярным ионам плазмы выбрали N_2 (337.097 нм), N_2^+ (391.439 нм) и OH (308.970

нм) [23]. Близкие по потенциалам ионизации и имеющие простые спектры Ba, Al, In, Ga выбрали в качестве потенциальных ВС для РЗЭ. Эмиссионные линии аналитов и ВС и их энергетические характеристики приведены в табл. 1. Для оценки пригодности коррекции по той или иной линии готовили серию растворов для построения градуировки (2–400 мг/л с добавлением 5 мг/л ВС или без него — для оценки молекулярных ионов), а также пять модельных растворов, охватывающих весь градуировочный диапазон с иными соотношениями элементов. Пару линий аналит/ВС считали пригодной для использования, если аналитическая открываемость во всех модельных растворах составляла 95–105%. Каждый эксперимент проводили дважды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование молекулярных ионов плазмы как внутренних стандартов. Авторы работы [23] показали, что интенсивность молекулярных ионов ОН зависит от скорости подачи раствора, т.е. может служить индикатором изменения транспорта раствора. Азотные ионы отражают энергетическую емкость плазмы. Проведенные нами эксперименты с использованием молекулярных ионов показали, что удовлетворительная открываемость (95–105%) наблюдается для серы (180.669, 181.972 нм), олова (283.999, 286.333, 317.505 нм) и бора (249.772 нм) в отсутствие коррекции (данные не приведены). Открываемость для лантана, гадолиния, европия и лития составила 92–120%. Коррекция с использованием линий N_2 , N_2^+ и ОН не улучшила открываемость для изученных аналитов, только в случае коррекции сигнала бора по азотным ионам открываемость не ухудшилась. Таким образом, ни гидроксил-радикал, ни азотные ионы непригодны для коррекции изменения условий, приводящих к отклонению сигналов от линейной зависимости. Аналогично авторы работы [24] не смогли скорректировать влияние натрия на определение металлов и использовали адекватные образцы сравнения в сочетании с ВС, линии которого выбирали по энергии возбуждения.

Выбор элементов – внутренних стандартов. Аналогичные эксперименты провели с добавлением в растворы внутреннего стандарта. В этом случае число удовлетворительных результатов (аналитическая открываемость всех модельных растворов составила 95–105%) значительно увеличилось, выбранные пары линий приведены в табл. 2. При этом расхождение значений открываемости для одинаковых растворов в двух экспериментах составило до 5% (например, 99 и 102%).

Как следует из табл. 1, Ва, In и Al являются наиболее близкими к La по энергетическим характеристикам. Для четырех линий лантана эти элементы подходят в качестве ВС, использование Ga (максимальная разница с La в энергиях ионизации) не позволяет добиться линейной аппроксимации и удовлетворительной открываемости. Для Gd ближе всего по энергии ионизации Al и Ga. Линии этих элементов показали наилучшие результаты аналитической открываемости при линейной аппроксимации. Использование Ва (табл. 2) для коррекции сигналов Gd впоследствии не дало положительных результатов при анализе реальных образцов. Для Eu наиболее подходящими ВС являются Ва, In и Al. Наилучшие результаты при линейной аппроксимации градуировочных зависимостей получаются при использовании Ва. Важно, что при использовании ВС градуировочные функции для РЗЭ линеаризуются (рис. 2). Это делает процедуру анализа удобной, так как позволяет использовать возможности ПО спектрометра

(построение градуировочных графиков в логарифмических координатах встроенным ПО не предусмотрено), а также свидетельствует о том, что изменение интенсивности аналита и ВС происходит одинаковым образом.

Выбранные ВС имеют $E_{\text{ион}}$ на 1–2 эВ ниже, чем у олова. Использование этих элементов не улучшает открываемости, поэтому олово следует определять по линиям Sn 317.505 или Sn 286.333 без применения ВС. Аналогично S и В следует определять без использования ВС (табл. 2). Кроме того, энергии возбуждения линий В, S и Sn составляют более 4 эВ и, скорее всего, возбуждаются иначе, чем более низкоэнергетические линии ВС. Несмотря на близкие значения энергии ионизации и линеаризацию градуировочных кривых, значения открываемости для Li составляют 85–115% при использовании Ва (вероятно, из-за малой интенсивности единственной атомной линии Ва 553.548). Как показано нами в работе [5], литий, обладающий низкими энергиями возбуждения линий (1.85 и 2.03 эВ), демонстрирует значительный положительный матричный эффект, особенно в присутствии элементов с невысокими потенциалами ионизации. Таким образом, для уменьшения матричного эффекта необходимо использовать более высокое разбавление при определении лития.

Анализ экспериментальных кристаллов. В выбранных условиях проанализировали фрагменты экспериментальных кристаллов сульфида лантана и бората лития–гадолиния. Правильность результатов проверяли методом введено–найденно. Значения аналитической открываемости составили 93–106% для выбранных аналитических линий (не приведены). Дополнительной величиной для контроля точности анализа служила найденная общая масса элементов. В табл. 3 приведены средние значения отношения (по четырем пробам) масс найденных элементов в кристалле к массе пробы. Для бората лития–гадолиния недостающую массу кислорода рассчитывали по стехиометрическому соотношению в оксидах отдельных элементов. Видно, что найденная масса элементов удовлетворительно согласуется с массой навески, т.е. систематическая погрешность мала по сравнению со случайной. Результаты анализа отдельных фрагментов кристаллов приведены в табл. 4 и 5. Результаты в отдельных фрагментах рассчитаны как средние по разным линиям элемента в присутствии соответствующего ВС. Для литий–гадолиниевого бората (табл. 5) для отдельных фрагментов также указаны доверительные интервалы, так как средние значения по некоторым элементам значительно различаются. Для определения большинства основных элементов погрешность анализа не превышает 5–7% (при этом погрешность единичного измерения не превышает 3%), что несколько выше требуемых 3–5%. Таким образом, основным источником погрешности является разброс результатов между

Таблица 1. Энергетические характеристики линий аналитов и внутренних стандартов

Элемент	λ , нм	$E_{\text{ион}}$, эВ	$E_{\text{возб}}$, эВ
Аналиты			
La	394.910 (II)	5.58	3.54
	408.672 (II)		3.03
	412.323 (II)		3.32
	433.374 (II)		3.03
Sn	283.999 (I)	7.34	4.78
	286.333 (I)		4.32
	303.412 (I)		4.30
	317.505 (I)		4.33
S	180.669 (I)	10.36	6.86
	181.972 (I)		6.86
	182.562 (I)		6.86
	328.830 (II)		3.77
	330.241 (II)		3.77
Gd	342.247 (II)	6.14	3.86
	376.839 (II)		3.36
	379.637 (I)		3.29
	385.097 (II)		3.22
Eu	381.967 (II)	5.67	3.24
	390.710 (II)		3.37
	393.048 (II)		3.36
	412.973 (II)		3.00
B	249.677 (I)	8.30	4.96
	249.772 (I)		4.96
Li	610.365 (I)	5.39	3.87
	670.764 (I)		1.85
Внутренние стандарты			
Ba	455.403 (II)	5.21	2.72
	493.408 (II)		2.51
	553.548 (I)		2.24
	614.171 (II)		2.72
Al	394.401 (I)	5.98	3.14
	396.152 (I)		3.14
Ga	294.364 (I)	6.00	4.31
	403.299 (I)		3.07
	417.204 (I)		3.07
In	325.608 (I)	5.79	4.08
	410.176 (I)		3.02
	451.131 (I)		3.02

разными фрагментами для Li и B, что может быть связано с недостаточно эффективной методикой выращивания кристаллов, приводящей к получению не монокристалла, вкладом растворителя на

краевых фрагментах или с малой массой образца. Для точной оценки величины погрешности требуется проведение статистического эксперимента с качественными образцами большей массы.

Таблица 2. Выбранные пары линий аналит/внутренний стандарт

Элемент	λ, нм	BC (λ, нм)	Элемент	λ, нм	BC (λ, нм)
La	408.672	Ba (455.403)	Eu	381.967	Ba (553.548)
		Ba (493.408)		390.710	Ba (455.403)
		Ba (614.171)		Ba (493.408)	
		In (410.176)		Ba (614.171)	
	In (451.131)	393.048		Ba (455.403)	
	412.323	Al (394.401)		Ba (493.408)	
Al (396.152)		Ba (614.171)			
394.910	In (410.176)	Al (394.401)			
	In (451.131)	412.973	Ba (455.403)		
	433.374	In (410.176)	Ba (493.408)		
		In (451.131)	Ba (614.171)		
Gd	342.247	Al (396.152)	Li	610.365	Без BC
		Al (394.401)			Ba (455.403)
		Ga (403.299)	Ba (493.408)		
	376.839	Ba (455.403)	670.784	Al (396.152)	
		Ba (553.548)		Ga (403.299)	
		Ba (614.171)	Ga (417.204)		
		Al (394.401)	Sn	317.505	В присутствии Ba, Al, In
Al (396.152)	286.333	В присутствии In			
Ga (403.299)			B	249.772	Без BC
Ga (417.204)	379.637	Al (394.401)			
Al (396.152)			Ga (294.364)		
Ga (417.204)	385.097	Ba (553.548)		S	180.669
			Ga (417.204)		

Таблица 3. Отношение найденной суммарной массы элементов к массе навески (r_m)

Характеристика	Сульфид лантана			Литий-гадолиниевый борат	
BC	Ba	Al	In	Ba	Al
r_m	0.97	1.02	1.06	1.02	1.01

Таблица 4. Найденное содержание элементов во фрагментах кристалла сульфида лантана, (ат.%)

Номер фрагмента/ образца	BC – Ba			BC – Al			BC – In		
	La	Sn	S	La	Sn	S	La	Sn	S
1	35	1.8	64	37	1.7	62	37	1.8	61
2	33	2.1	65	36	2.0	62	37	2.0	61
3	36	2.4	62	37	2.3	61	39	2.5	58
4	36	3.3	61	37	3.1	60	38	3.5	59
Среднее	35±2	2.4±1.0	63±3	37±1	2.3±1.0	61±1	38±2	2.4±1.3	60±2

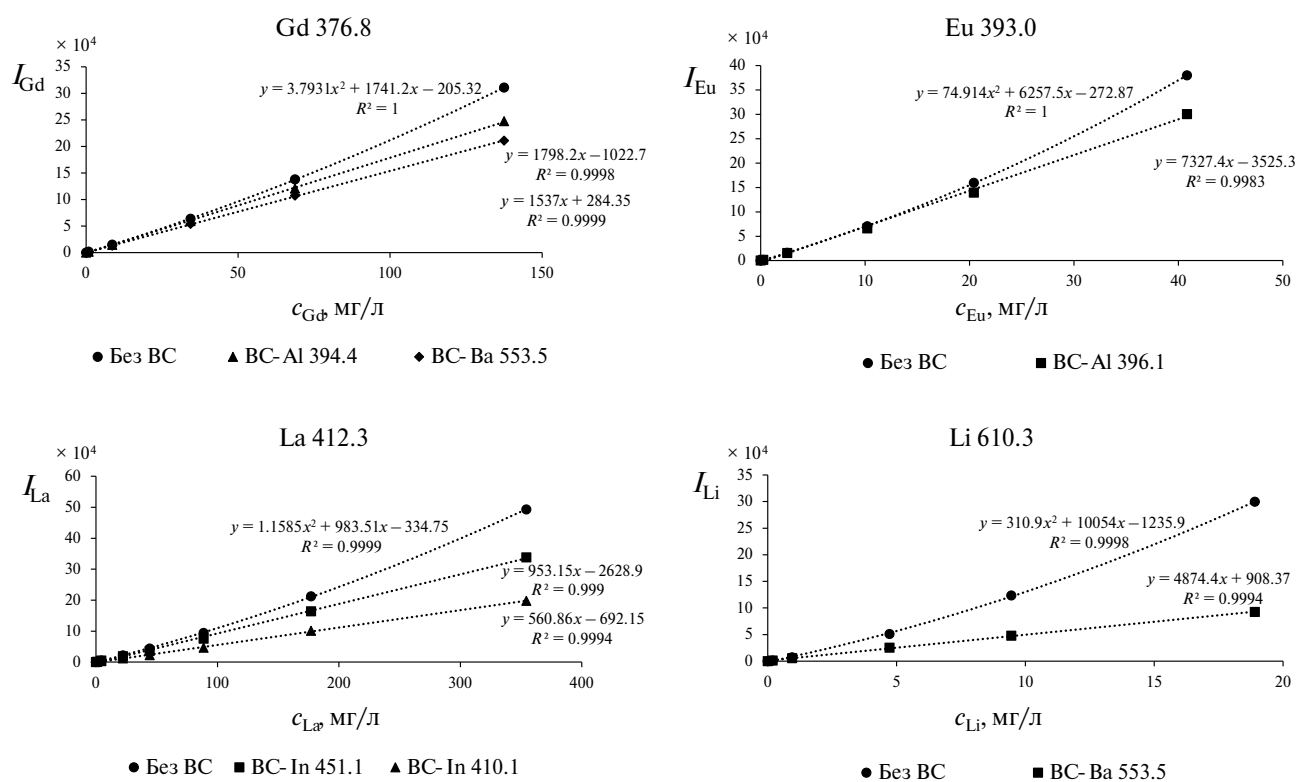


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения РЗЭ и лития с рациональной аппроксимацией (без внутреннего стандарта) и с линейной аппроксимацией (с внутренним стандартом).

Таблица 5. Найденное содержание элементов во фрагментах кристалла литий-гадолиниевого бората, (мас. %)

BC	Li	B	Gd	Eu
Без ВС	0.022±0.007	0.033±0.001	—	—
	0.023±0.006	0.033±0.007		
	0.011±0.002	1.8±0.1		
	0.078±0.002	1.2±0.1		
Ba	0.021±0.007	—	90±3	0.11±0.04
	0.022±0.005		86±3	0.11±0.05
	0.011±0.001		83±1	0.11±0.04
	0.072±0.006		86±1	0.11±0.05
Al	—	—	87±1	0.13±0.04
			87±1	—
			83±1	—
			87±1	0.11±0.03
Ga	—	0.033±0.001	90±3	—
		0.025±0.001	90±3	
		1.9±0.1	85±2	
		1.2±0.1	85±3	

* * *

Предложен подход к выбору внутренних стандартов в АЭС—МП для определения РЗЭ с нелинейными градуировочными зависимостями с концентрациями до 500–800 мг/л. Показано, что использование в качестве ВС молекулярных ионов плазмы неэффективно, в то время как выбор в качестве ВС элементов с близкими значениями энергий ионизации и возбуждения линий позволяет линеаризовать градуировочные зависимости и уменьшить систематическую погрешность анализа, связанную с матричным эффектом и возможными изменениями в плазме. Элементы с высокой энергией ионизации, такие как бор и сера, испытывают наименьшее влияние и могут быть определены без внутреннего стандарта, в то время как легко ионизируемые элементы (Li, La) испытывают наибольшее влияние.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02079).

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaram V. Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review // *Microchem. J.* 2020. V. 35. Article 105483.
2. Müller A., Pozebon D., Dressler V.L. Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: A review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. P. 2113.
3. Williams C.B., Amais R.S., Fontoura B.M., Jones B.T., Nobrega J.A., Donati G.L. Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 116. P. 151.
4. Zhang Z., Wagatsuma K. Spectrochim. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2002. V. 57. P. 1247.
5. Polyakova E.V., Pelipasov O.V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2020. V. 173. Article 105988.
6. Pelipasov O.V., Polyakova E.V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. P. 1389.
7. Serrano R., Grindlay G., Gras L., Mora J. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34. P. 1611.
8. Kamarzin A.A., Mironov K.E., Sokolov V.V., Malovitsky Yu.N., Vasil'yeva I.G. Growth and properties of lanthanum and rare-earth metal sesquisulfide crystals // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 52. P. 619.
9. Николаев Р.Е., Черновол А.М., Цыганкова А.Р. Изучение системы Nd_2S_3 – SnS и твердого раствора $\gamma\text{-Nd}_{0.5}\text{Sn}_{1.8}\text{S}_{16}$ // *Неорг. материалы.* 2015. Т. 51, С. 126. (Nikolaev R.E., Chernovol A.M., Tsygankova A.R. Study of the Nd_2S_3 – SnS system and $\gamma\text{-Nd}_{0.5}\text{Sn}_{1.8}\text{S}_{16}$ solid solution // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. P. 88.)
10. Veber P., Velazquez M., Jubera V., Pechev S., Viraphong O. Flux growth of Yb^{3+} -doped RE_2O_3 (RE = Y, Lu) single crystals at half their melting point temperature // *CrystEngComm.* 2011. V. 13. P. 5220.
11. Veber P., Velázquez M., Gadret G., Rytz D., Peltz M., Decourt R. Flux growth at 1230 °C of cubic Tb_2O_3 single crystals and characterization of their optical and magnetic properties // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. P. 492.
12. Priya R., Pandey O. P., Dhoble S. J. Review on the synthesis, structural and photo-physical properties of Gd_2O_3 phosphors for various luminescent applications // *Opt. Laser Technol.* 2021. V. 135. Article 106663.
13. Mosqueda Y., Pérez-Cappe E., Ruiz-Hitzky E., Aranda P. Preparation of an $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrode material from a new Li–Co–Ni mixed-citrate precursor // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 13. P. 2698.
14. Mosqueda Y., Pérez-Cappe E., Arana E., Longo P., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /PANI microcomposite electrode materials under assisted ultrasonic irradiation // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 308.
15. Grosman O., Turanov A.N. Spectrophotometric multi-component determination of yttrium, barium and copper in microsamples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics with non-additive behaviour of analytes. // *Anal. Chim. Acta.* 1992. V. 257. P. 195.
16. Tagle M. V., Pozebon D., García R.H., Piñar F.C., Rodríguez M.D.D., Alfonso M.P. Methodology for the determination of stoichiometry and metal impurities in new PZT ceramics by inductively coupled plasma optical spectrometry (ICP OES) // *Spectrosc. Lett.* 2011. V. 44. P. 138.
17. Mosqueda Y., Pomares M., Pérez-Cappe E.L., Miranda A., Fariñas J. C., Larrea M. T. Determination of major, minor and trace elements in cobalt-substituted lithium nickelate ceramic powders by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 386. P. 1855.
18. Kucharkowski R., Vogt C. Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: Application to a $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconducting material system // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 263.
19. Kucharkowski R., Vogt C., Marquardt D. Accurate and precise spectrochemical analysis of Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O

- high-temperature superconductor materials // Frese-
nius J. Anal. Chem. 2000. V. 366. P. 146.
20. *Varbanova E., Stefanova V.* A comparative study of inductively coupled plasma optical emission spectrometry and microwave plasma atomic emission spectrometry for the direct determination of lanthanides in water and environmental samples // J. Int. Sci. Publ.: Ecol. Saf. 2015. V. 9. P. 362.
21. *Whitty-Léveillé L., Turgeon K., Bazin C., Larivière D.* A comparative study of sample dissolution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 961. P. 33.
22. *Helmecki E., Wang Y., Brindle I.D.* A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry // Talanta. 2016. V. 160. P. 521.
23. *Williams C.B., Jones B.T., Donati G.L.* Naturally occurring molecular species used for plasma diagnostics and signal correction in microwave-induced plasma optical emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. P. 1224.
24. *Serrano R., Anticó E., Grindlay G., Gras L., Fontàs C.* Determination of elemental bioavailability in soils and sediments by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES): Matrix effects and calibration strategies // Talanta. 2022. V. 240. Article 123166.

ORIGINAL ARTICLES

**SELECTION OF INTERNAL STANDARDS
FOR THE DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS
BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY
WITH MICROWAVE PLASMA**

P. V. Kim^a, E. V. Polyakova^{a,b*}, R. E. Nikolaev^b

^a *Novosibirsk National Research State University, 630090 Novosibirsk, Russia*

^b *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia*

**e-mail: e.polyakova.niic@gmail.com*

Received 15 May, 2023

Revised 24 July, 2023

Accepted 27 July, 2023

Abstract. The method of atomic emission spectrometry with excitation spectra in microwave plasma was used to determine the composition of lanthanum sulfide crystals and europium-doped gadolinium oxide, as well as elements in the melt (tin, boron, and lithium). Calibration curves for rare earth elements are nonlinear and do not provide the required accuracy of analysis. To reduce errors and linearize the calibration curves, the internal standard method was used. Molecular ions N₂, N₂⁺ and OH did not correct for changes in plasma conditions and inter-element effects. Internal standard elements were selected based on the proximity of the first ionization potential to the analytes, considering Ba, Al, Ga, and In. The use of these elements as internal standards allowed the linearization of calibration curves, achieving an analytical accuracy of 95–105%. The found total mass of the elements was 97–103% of the sample mass, with accuracy confirmed by the method of standard additions.

Keywords: AES-MP, REE, internal standards, calibration curves

УДК 543.544; 614.777; 543.395.

МЕМБРАННАЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИСФЕНОЛА А В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, ОСНОВАННАЯ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ АПТАМЕРА

© 2024 г. Н. С. Комова^а, К. В. Серебренникова^а, А. Н. Берлина^а, А. В. Жердев^а,

Б. Б. Дзантиев^{а, *}

^а Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук
Ленинский просп., 33, Москва, 119071, Россия

* E-mail: dzantiev@inbi.ras.ru

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

Для экспрессного определения бисфенола А в питьевой воде разработана мембранная тест-система с использованием конъюгата наночастиц золота с аптамером, специфически связывающим целевой аналит, и конъюгата меркаптоянтарной кислоты с белком-носителем, импрегнированного в тестовой зоне полоски. Принцип работы тест-системы основан на связывании в тестовой зоне свободных наночастиц золота, образовавшихся в результате конкурентного взаимодействия аптамера с бисфенолом А и его высвобождения с поверхности наночастиц золота. Получены и протестированы конъюгаты наночастиц золота с аптамерами разного состава. Выбраны оптимальные условия, обеспечивающие достижение низкого предела обнаружения бисфенола А. Разработанная тест-система позволяет детектировать бисфенол А в течение 15 мин с пределом обнаружения 13.5 нг/мл. Пригодность тест-системы подтверждена при тестировании питьевой воды; степень выявления бисфенола А составила от 88.2 до 101.3%.

Ключевые слова: бисфенол А, меркаптоянтарная кислота, аптамер, мембранная хроматографическая тест-система, наночастица золота, тестирование питьевой воды.

DOI: 10.31857/S0044450224050116, **EDN:** updnye

Активная индустриализация приводит к загрязнению окружающей среды, оказывающему негативное воздействие на здоровье человека. Широкомасштабное производство упаковочных материалов для бытовых нужд требует введения в их состав добавок, повышающих гибкость и пластичность конечной продукции. К таким соединениям относятся эфиры фталевой кислоты, бисфенол А и его гомологи, а также ряд других органических веществ. В отличие от фталатов, не образующих в упаковочных материалах химических связей с основным полимером, бисфенол А (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан) используется в качестве мономера при производстве полимерных смол, покрывающих внутреннюю поверхность упаковки, контактирующую с пищевыми продуктами и водой [1]. При неадекватной полимеризации, повышенной кислотности среды и нагревании исходный мономер мигрирует в окружающую среду [2]. Последние исследования токсичности бисфенола А подтвердили его негативное влияние на метаболические процессы в организмах человека и животных [2–5]. В связи с этим бисфенол А относится к соединениям, нормируемым в воде и пищевой продукции в разных странах.

Предельно допустимая концентрация бисфенола А в питьевой воде в России составляет 10 нг/мл [6], Всемирная организация здравоохранения рекомендует стандартный уровень бисфенола А 8 нг/мл [7].

При определении бисфенола А преобладают инструментальные методы, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография [8, 9] и жидкостная/газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием [10–12], характеризующиеся низкими пределами обнаружения. Однако эти методы требуют дорогостоящего оборудования, трудоемкой и длительной предварительной подготовки проб и высокой квалификации операторов, что ограничивает их широкое применение. Простое и чувствительное определение бисфенола А крайне востребовано для мониторинга питьевой воды. С этой целью разрабатывались гомогенные колориметрические системы с использованием аптамеров [13, 14], а также иммуноферментные системы [15].

Применение мембранных хроматографических тест-систем позволяет сократить время тестирования, обеспечить его простоту и экономическую эффективность [16, 17]. На сегодняшний день иммунохроматографические тест-системы с использованием антител широко применяются для медицинской

и ветеринарной диагностики, контроля качества пищевых продуктов, активно разрабатываются для экологического мониторинга. Однако количество подобных разработок для определения бисфенола А весьма ограничено: предложены традиционный [18] и усиленный [19] форматы иммунохроматографического определения с применением конъюгата антител против бисфенола А с наночастицами золота. Однако антитела являются дорогостоящими реагентами с ограниченной стабильностью [20]. В последнее время в качестве альтернативных распознающих молекул все чаще предлагаются аптамеры — короткоцепочечные олигонуклеотиды с заданной последовательностью, получаемые химическим синтезом [20]. Успешность их применения показана в системах определения как высокомолекулярных [21, 22] и корпускулярных [23] аналитов, так и низкомолекулярных соединений [24, 25]. К преимуществам аналитических систем на основе аптамеров относятся высокая стабильность, аффинность и специфичность, простота производства и модификации, а также более низкая стоимость реагентов [26]. Однако определение бисфенола А с использованием аптамеров на сегодняшний день реализовано только в гомогенном формате с электрохимической, флуоресцентной и колориметрической детекцией [27–29].

В данной работе предложена простая мембранная тест-система с использованием конъюгатов наночастиц золота (НЧЗ) с аптамером, специфичным к бисфенолу А, и последующим связыванием тиоловых групп конъюгата меркаптоянтарная кислота—бычий сывороточный альбумин с наночастицами золота. Установлены оптимальные условия для выявления бисфенола А в низких концентрациях. Практическая применимость разработанной тест-системы подтверждена при тестировании проб питьевой воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Аналитический стандарт бисфенола приобретали у фирмы Sigma-Aldrich (США). В работе использовали 4,4-бис(4-гидроксифенил)валериановую кислоту, нонилфенол, эстрандиол, эстрон и фталевую кислоту (Sigma-Aldrich, США). Аптамер SH-(CH₂)₆TGAGGTGGGATAGCGTTCGCGTATGGCCCA приобретали у компании “Синтол” (Россия). Золотохлористоводородную кислоту, N, N'-дициклогексилкарбодиимид, цитрат натрия, меркаптоянтарную кислоту (МЯК), бычий сывороточный альбумин (БСА), Твин-20 и трис(2-карбоксиэтил)фосфин приобретали у фирмы Sigma-Aldrich (США); соли для приготовления буферных растворов — у “Химмед” (Россия). Для приготовления растворов использовали воду, деионизованную с помощью установки Milli-Q (Millipore, США). Все вспомогательные реагенты аналитической или химической чистоты.

Исходный раствор бисфенола А (3 мг/мл) готовили в метаноле (Fluka, США) и хранили при 4 °С.

Материалы и оборудование. Спектр поглощения НЧЗ регистрировали с помощью спектрофотометра UV-2450 производства “Shimadzu” (Япония). Размеры НЧЗ характеризовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа модели JEM CX-100 (Jeol, Япония), работающего при ускоряющем напряжении 80 кВ. Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье регистрировали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с использованием ИК-спектрофотометра FT/IR-6700 (Jasco, Япония) при комнатной температуре. Цифровые изображения тестовых зон мембран получали с помощью сканера CanoScan 9000F (Canon, Япония) и обрабатывали с помощью программного пакета TotalLab TL120 (Nonlinear Dynamics, Великобритания).

Синтез конъюгата бычий сывороточный альбумин—меркаптоянтарная кислота проводили по методике, описанной ранее [30]. Полученный конъюгат трехкратно очищали с помощью центрифужных концентраторов Amicon-30 (Merck Millipore, Ирландия) в течение 15 мин при 6 500×g с использованием фосфатного буферного раствора (10 мМ, pH 7.4).

Синтез сферических наночастиц золота. Препараты НЧЗ разного диаметра (НЧЗ-1 и НЧЗ-2) синтезировали по методике [31] с модификациями. Для получения НЧЗ-1 к 46.5 мл кипящей воды добавляли 3 мл 1%-ного раствора цитрата натрия и через 5 мин — 500 мкл 1%-ного раствора золотохлористоводородной кислоты. Смесь кипятили в течение 15 мин, затем охлаждали и хранили при 4 °С. Для получения НЧЗ-2 100 мл 0.01%-ного раствора золотохлористоводородной кислоты нагревали до кипения и при активном перемешивании добавляли 1.3 мл 1%-ного раствора цитрата натрия. Смесь кипятили в течение 15 мин, охлаждали и хранили при 4 °С.

Синтез наночастиц золота, модифицированных аптамером ([32] с изменениями). Для конъюгирования с НЧЗ использовали SH-модифицированный аптамер, активацию которого проводили следующим образом: исходный раствор аптамера разбавляли до концентрации 20 мкМ в 10 мМ фосфатном буферном растворе (pH 7.4), после чего нагревали до 95 °С, инкубировали в течение 5 мин и охлаждали до комнатной температуры. Для активации тиольных групп к 90 мкл 20 мкМ раствора аптамера добавляли 4.5 мкл 20 мМ раствора трис(2-карбоксиэтил)фосфина и инкубировали в течение 1 ч при комнатной температуре и перемешивании. Перед конъюгацией НЧЗ с аптамером значение pH доводили до 8.5 добавлением 0.2 М раствора K₂CO₃ и концентрировали до оптической плотности (ОП) 7.5 при 525 нм. Далее к 30 мкл активированного аптамера добавляли по 400 мкл концентрированных растворов НЧЗ-1 и НЧЗ-2 и инкубировали в течение 16 ч при комнатной температуре. После инкубации к растворам конъюгатов добавляли 1 М

раствор NaCl по 4 мкл каждые 20 мин до конечной концентрации 70 мМ и оставляли растворы на 24 ч при 4 °С. Избыток тиолированного аптамера удаляли, отбирая супернатант после центрифугирования при 6800g в течение 10 мин, а конъюгаты НЧЗ-1-Апт и НЧЗ-2-Апт повторно растворяли в 10 мМ фосфатном буферном растворе (рН 7.4), содержащем 1% сахарозы, 1% БСА и 0.25% Твин-20. Полученные препараты конъюгатов НЧЗ-1-Апт и НЧЗ-2-Апт хранили при 4 °С.

Изготовление иммунохроматографических тест-полосок. Для формирования тестовой зоны конъюгат БСА–МЯК в концентрации 1 мг/мл в дистиллированной воде наносили на нитроцеллюлозную мембрану с помощью дозатора IsoFlow (Imagegen Technology, США) и высушивали при 37 °С в течение 2 ч в термостате ТС1/80 (Смоленское специальное конструкторско-технологическое бюро систем программного управления, Россия). При сборке тест-полоски для нанесения образца использовали нитроцеллюлозную рабочую мембрану РТ-Р5 (MDI, Индия), мембрану для образца РТ-Р7 (Advanced Microdevices, Индия) и впитывающую мембрану АР045 (Advanced Microdevices, Индия). Мембрану для образца, впитывающую подушку и нитроцеллюлозную рабочую мембрану последовательно фиксировали на подложке с нахлестом 1–2 мм, а затем разрезали композит на полоски шириной 3.5 мм с помощью автоматического гильотинного резака Index Cutter-1 (A-Point Technologies, США). Полученные тест-полоски запечатывали в пластиковый пакет с влагопоглотителем и хранили при комнатной температуре.

Определение бисфенола А с использованием мембранной хроматографической тест-системы проводили при комнатной температуре. Растворы бисфенола А готовили в смеси метанол–вода (1:4), содержащей 1% Твин-20. 2 мкл НЧЗ-Апт (ОП 7.5) смешивали со 100 мкл раствора бисфенола А, инкубировали в течение 5 мин и погружали в полученную смесь тест-полоску. После высыхания на горизонтальной поверхности при комнатной температуре тест-полоску сканировали для получения цифрового изображения и количественно оценивали интенсивность окрашивания с помощью программного пакета TotalLab TL120 (Nonlinear Dynamics, Великобритания).

Определение бисфенола А в питьевой воде. Питьевую бутилированную воду (артезианская негазированная) в стеклянной емкости приобретали в розничной сети. В пробу добавляли известные концентрации бисфенола А и тестировали с использованием тест-полосок.

Обработка данных, полученных с использованием мембранной хроматографической тест-системы. Зависимость интенсивности окрашивания тестовой зоны мембраны от концентрации бисфенола А (градуировочную зависимость) строили в полулогарифмических координатах и аппроксимировали

с помощью четырехпараметрической сигмоидной функции. Предел обнаружения рассчитывали по 3 σ -критерию. Диапазон значений IC20–IC80 оценивали как рабочий диапазон определяемых концентраций, где значения IC20 и IC80 соответствуют концентрациям, которые ингибируют 80 и 20% аналитического сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Принцип определения бисфенола А. Принцип работы тест-системы основан на специфическом связывании аптамера и бисфенола А, сопровождающемся его десорбцией [29, 30] с поверхности наночастиц золота. Отсутствие молекул аптамера на металлической поверхности приводит к захвату свободных наночастиц золота конъюгатом БСА–МЯК, адсорбированным в тестовой зоне нитроцеллюлозной мембраны (рис. 1). В качестве детектирующего агента выбрана меркаптоянтарная кислота, обеспечивающая накопление НЧЗ в тестовой зоне из-за высокоаффинного связывания тиоловых групп с поверхностью НЧЗ. Стабилизированные цитратом НЧЗ предварительно конъюгировали с аптамером, связывающим бисфенол А, что предотвращает захват наночастиц в тестовой зоне в отсутствие целевого аналита. Тест-полоски погружали в раствор, содержащий бисфенол А и конъюгат НЧЗ с аптамером, инкубация которых инициирует изменение конформации аптамера при образовании комплекса с бисфенолом А. После удаления аптамера с поверхности НЧЗ, двигаясь по мембране, захватываются в тестовой зоне конъюгатом БСА–МЯК, что приводит к ее окрашиванию. В отсутствие бисфенола А модифицированные аптамером НЧЗ проходят мимо тестовой зоны благодаря стабилизации поверхности наночастиц.

Синтез и характеристика конъюгата бычий сывороточный альбумин–меркаптоянтарная кислота. Спектр поглощения конъюгата БСА–МЯК имеет максимум при 280 нм (рис. 2б), что соответствует максимуму поглощения белка-носителя, содержание которого в полученном конъюгате рассчитано по спектрам поглощения и составило 6.4 мг/мл. В связи с отсутствием хромофорных групп в структуре МЯК в УФ- и видимом диапазоне характеристика и подтверждение структуры конъюгата дополнены исследованием ИК-спектров (рис. 2а). Меркаптоянтарная кислота представляет собой тридентантный лиганд (LN₃), который содержит две карбоксильные (–COOH) группы и одну тиольную (–SH) [31]. Характеристические пики чистого вещества при 1680, 1420, 1300 и 671 см^{–1} относятся к валентным колебаниям C=O – 1680 см^{–1}, симметричным колебаниям COO – 1420 см^{–1}, валентным колебаниям C–O связей – 1300 см^{–1} и C–S связей – 671 см^{–1} [32]. Конъюгат меркаптоянтарной кислоты с белком-носителем синтезировали карбодиимидным методом [33].

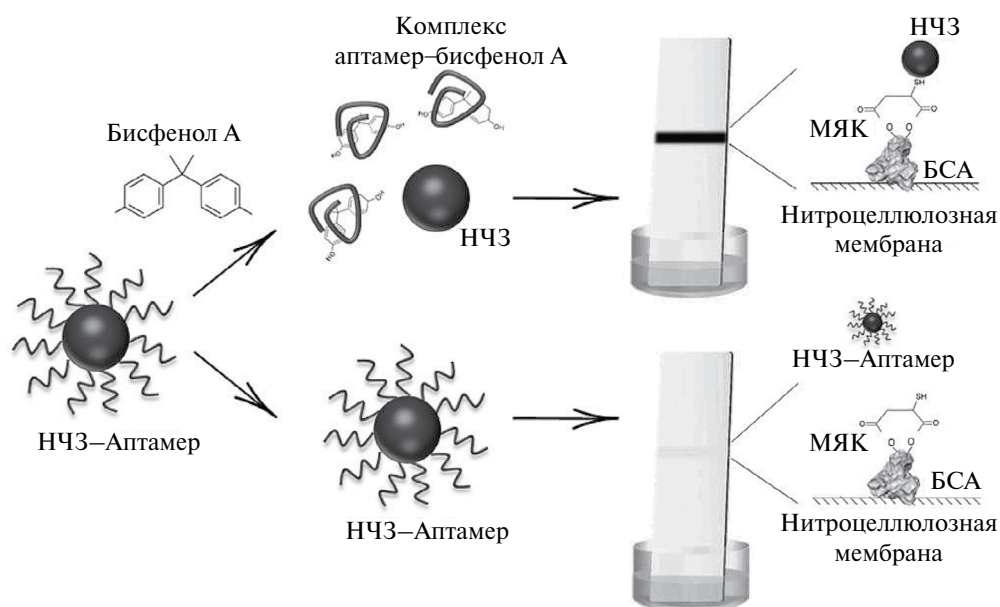


Рис. 1. Схема мембранной хроматографической тест-системы с использованием аптамера для определения бисфенола А.

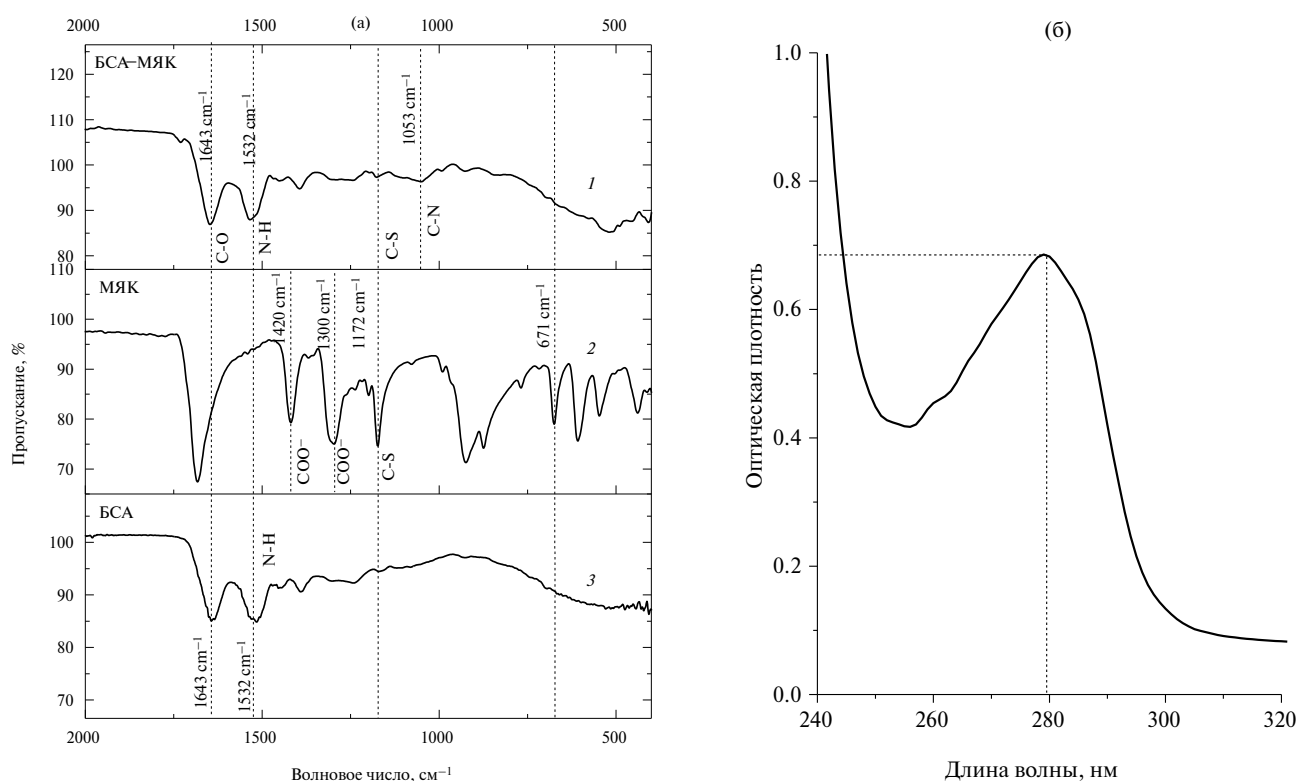


Рис. 2. (а) ИК-спектры бычьего сывороточного альбумина (конъюгата БСА-МЯК) (1), меркаптоантарной кислоты (МЯК) (2) и бычьего сывороточного альбумина (БСА) (3); (б) спектр поглощения конъюгата БСА-МЯК.

COOH-группы МЯК активировали в присутствии 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида при pH 4.5, а затем промежуточный продукт реакции смешивали с белковой молекулой БСА. При выбранном pH преобладает форма LNH^{2-} меркаптоантарной кислоты. Ее депротонированные карбоксильные группы связываются с аминокруппами белка, а свободная SH-группа обеспечивает

последующее образование высокоаффинной связи с золотом. Сравнение ИК-спектров нативной и конъюгированной МЯК показало сохранение пика при 1172 см^{-1} (колебания C-S) в ИК-спектре БСА-МЯК, а также образование полосы при 1053 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям C-N [34]. Характерные полосы молекулы БСА около 1640 см^{-1} и 1532 см^{-1} (валентные колебания

C=O и NH соответственно) сохранялись после конъюгирования БСА с МЯК. Таким образом, спектральные данные подтверждают образование сопряженных связей между карбоксильными группами МЯК и аминок группами БСА, а также наличие свободной SH-группы.

Характеристика наночастиц золота, модифицированных аптамером. Для исследования влияния размера наночастиц на эффективность обнаружения бисфенола А синтезировали цитрат-стабилизированные НЧЗ с двумя диаметрами. Изображения ПЭМ демонстрируют монодисперсные распределения сферических НЧЗ после модификации аптамером со средними диаметрами 14 ± 4 и 24 ± 3 нм (рис. 3в, г). В спектрах поглощения НЧЗ до (рис. 3а, черная линия) и после конъюгирования с аптамером (рис. 3а, красная линия) не наблюдается значительного (более 5 нм) смещения максимума поглощения, что указывает на отсутствие агрегатов и успешность модификации НЧЗ.

На рис. 4 показаны изменения гидродинамического диаметра наночастиц золота при модификации аптамером, а также после взаимодействия

с бисфенолом А. Средние значения диаметра для НЧЗ-1 составили 25.9 ± 0.4 и 76 ± 1 нм до и после модификации аптамером. Такое значимое возрастание объясняется способностью аптамера гидратироваться диполями воды и увеличением гидратной оболочки [35]. Инкубация НЧЗ-1-Апт с бисфенолом А привела к снижению гидродинамического диаметра до 38 ± 2 нм, что связано с десорбцией аптамера и уменьшением степени гидратации поверхности. Для НЧЗ-2 средние диаметры составили 35.8 ± 0.6 и 84 ± 2 нм до и после модификации аптамером. Взаимодействие НЧЗ-2-Апт с бисфенолом А привело к некоторому уменьшению диаметра до 68 ± 2 нм.

Оптимизация условий определения бисфенола А. Для достижения минимального предела обнаружения бисфенола А оптимизированы условия мембранного хроматографического анализа, включая выбор концентрации конъюгата БСА–МЯК, наносимого на рабочую мембрану, и продолжительности предварительной инкубации с целевым анализитом.

Меркаптоянтарную кислоту выбрали в качестве детектирующего вещества вследствие прочного

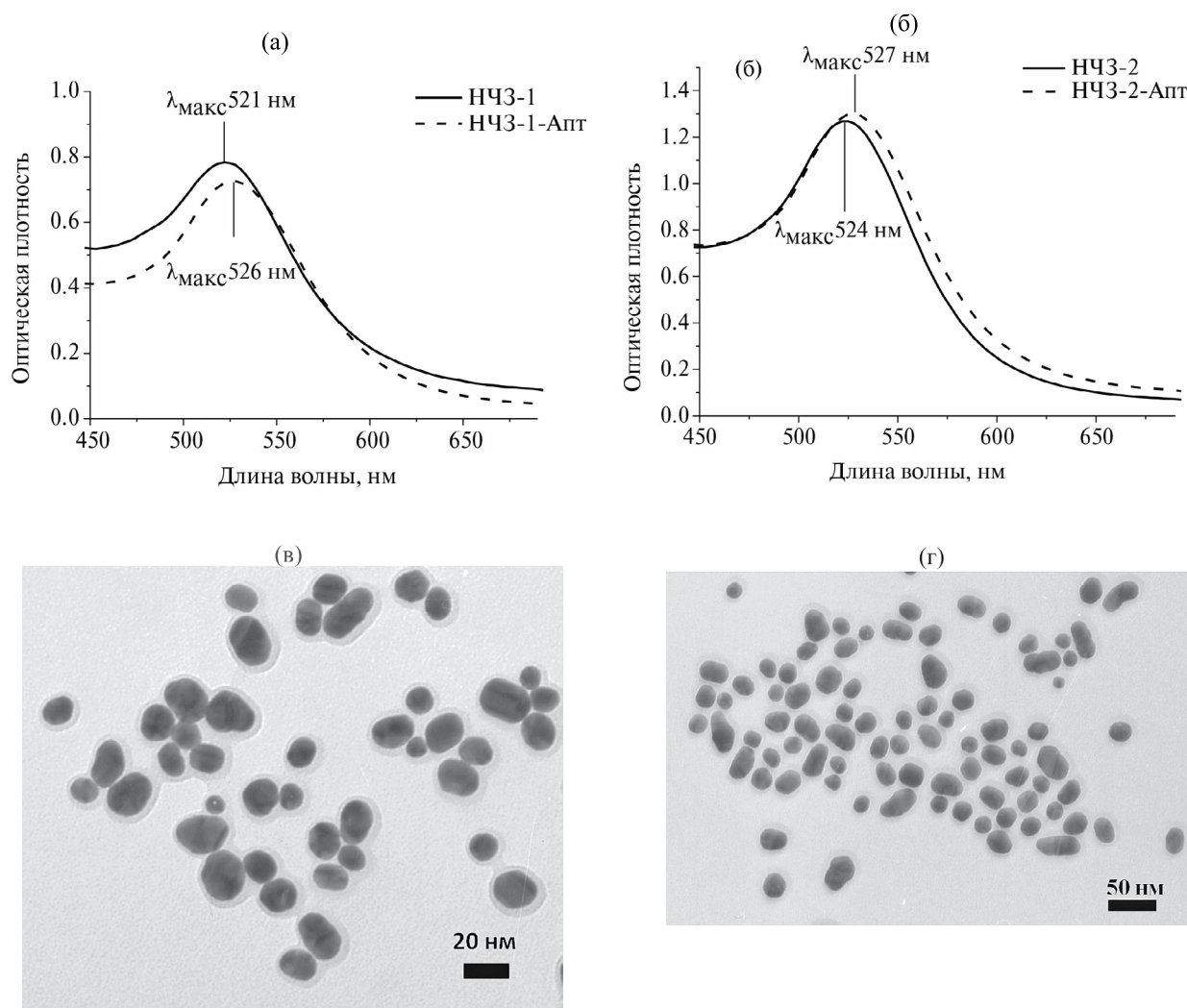


Рис. 3. Спектры поглощения (а) НЧЗ-1 и (б) НЧЗ-2 до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) конъюгирования с аптамером. Электронно-микроскопические изображения (в) НЧЗ-1-Апт и (г) НЧЗ-2-Апт.

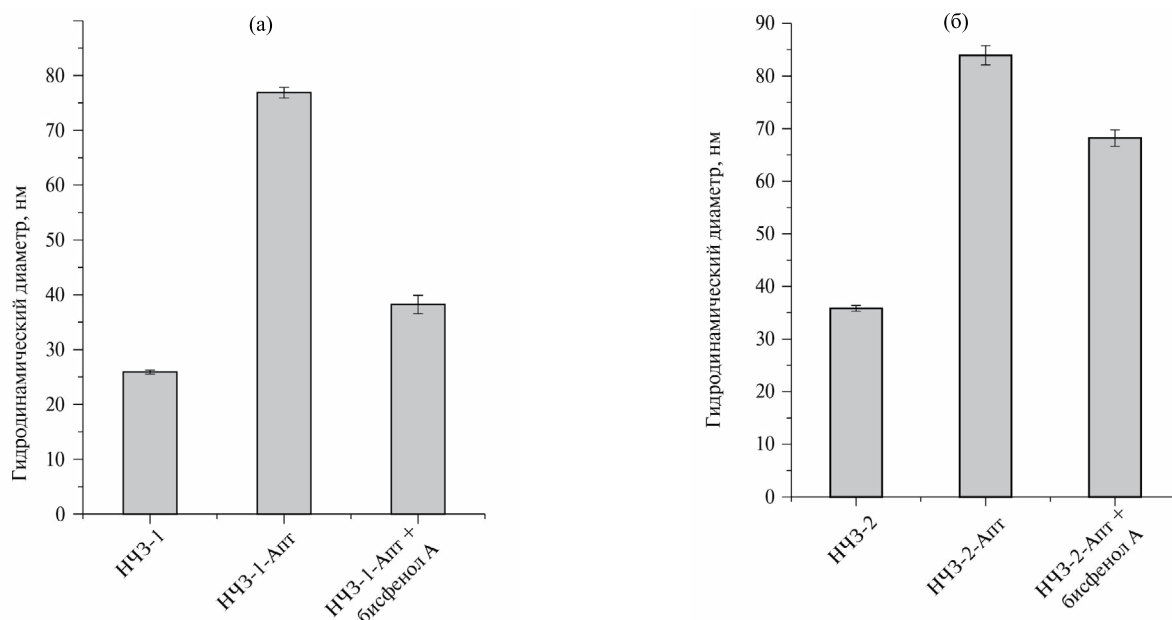


Рис. 4. Гидродинамические диаметры (а) НЧЗ-1 и (б) НЧЗ-2 и их конъюгатов с аптамером до и после реакции с бисфенолом А.

связывания ее тиольных групп с поверхностью золота [36] и конъюгировали с белком-носителем БСА для формирования тестовой зоны. Концентрацию конъюгата БСА–МЯК, адсорбируемого на мембране, варьировали от 1 до 5 мг/мл. Препараты НЧЗ-1-Апт и НЧЗ-2-Апт смешивали с образцом, содержащим 30 мкг/мл бисфенола А, инкубировали и пропускали по тест-полоске. Как видно из рис. 5, тестовые зоны, полученные при использовании 3 и 5 мг/мл БСА–МЯК, генерируют близкую и довольно высокую интенсивность окрашивания. Исходя из этих результатов, в качестве оптимальной для обоих конъюгатов выбрали концентрацию 3 мг/мл.

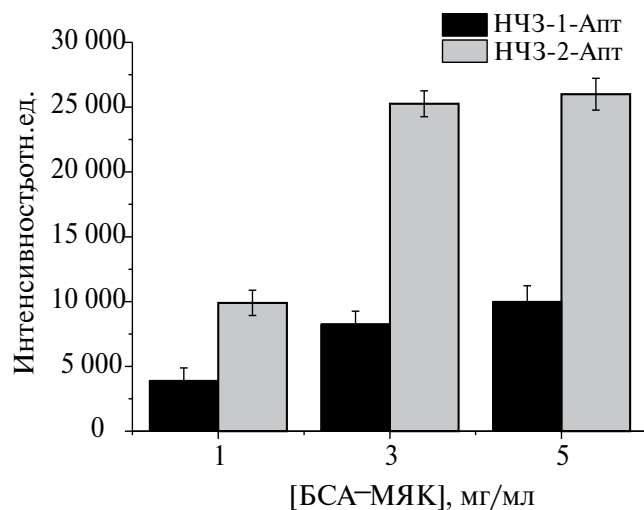


Рис. 5. Зависимость интенсивности окрашивания тестовой зоны от концентрации конъюгата бычий сывороточный альбумин–меркаптоантарная кислота.

Для хроматографической тест-системы, основанной на взаимодействии аптамера с аналитом, оптимизировали время предварительной инкубации. Критерий выбора – гарантированное связывание аптамера с бисфенолом А и последующая десорбция образовавшегося комплекса с поверхности наночастицы. В кинетических экспериментах предварительно смешивали образец, содержащий 30 мкг/мл бисфенола А, с НЧЗ-1-Апт и НЧЗ-2-Апт с варьированием времени инкубации от 1 до 15 мин (рис. 6а). Из рис. 6 видно, что тестовая линия не проявляется в отсутствие инкубации и достигает максимальной интенсивности через 10 мин для обоих конъюгатов.

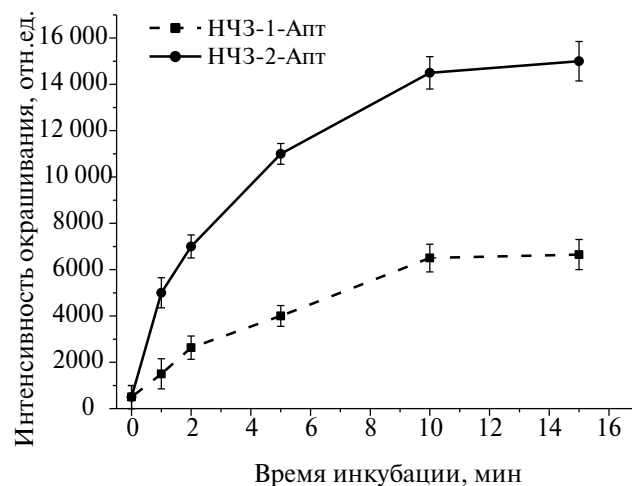


Рис. 6. Зависимости интенсивности окрашивания тестовой зоны от времени инкубации с бисфенолом А (30 мкг/мл), полученные с использованием конъюгатов НЧЗ-1-Апт (пунктирная линия) и НЧЗ-2-Апт (сплошная линия).

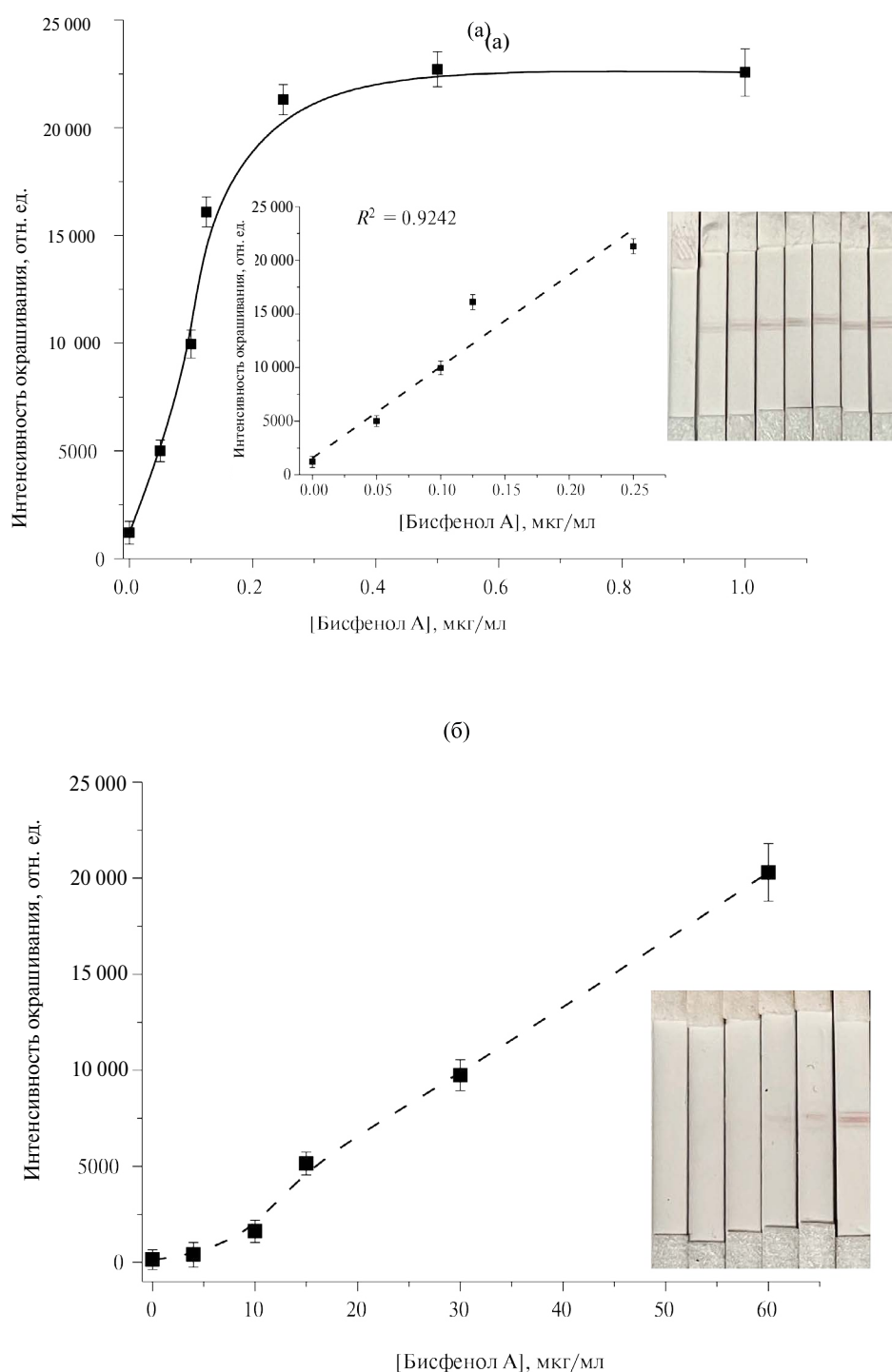


Рис. 7. Зависимости интенсивности окрашивания тестовой зоны от концентрации бисфенола А для (а) НЧЗ-1-Апт и (б) НЧЗ-2-Апт. Вставка: цифровые изображения тест-полосок при разных концентрациях бисфенола А. Условия эксперимента: бычий сывороточный альбумин—меркаптоянтарная кислота 3 мг/мл, 100 мкл смеси метанол—вода (1:4), 2 мкл раствора НЧЗ-Апт, время инкубации 10 мин.

Таким образом, оптимальными условиями определения бисфенола А с помощью мембранной хроматографической тест-системы являются иммобилизация конъюгата БСА—МЯК в концентрации 3 мг/мл и время прединкубации 10 мин.

Аналитические характеристики определения бисфенола А. В выбранных условиях сравнили

тест-системы на основе конъюгатов аптамеров с наночастицами золота диаметром 14 ± 4 нм (НЧЗ-1-Апт) и 24 ± 3 нм (НЧЗ-2-Апт). Для обоих препаратов получили градуировочные зависимости интенсивности окрашивания тестовой зоны от концентрации бисфенола А (рис. 7). Установлено, что линейная зависимость ($R^2 = 0.9629$) для системы

с использованием препарата НЧЗ-2-Апт находится в диапазоне концентраций от 10 до 60 мкг/мл, а предел обнаружения равен 6.5 мкг/мл. Для наночастиц меньшего размера (НЧЗ-1-Апт) градуировочная зависимость ($R^2 = 0.9242$) линейна при более низких концентрациях — от 0.05 до 0.25 мкг/мл, а предел обнаружения составил 13.5 нг/мл, что сопоставимо с установленным значением ПДК для питьевой воды. Наблюдаемые отличия соответствуют данным эксперимента с измерением динамического рассеяния света, в котором для наночастиц золота меньшего размера наблюдалось более выраженное высвобождение аптамера после взаимодействия с бисфенолом А (см. выше).

Селективность определения бисфенола А. Селективность тест-системы оценивали сравнением бисфенола А с другими агентами, негативно влияющими на репродуктивную систему, — 4,4-бис(4-гидроксифенил)валериановой кислотой, нонилфенолом, эстрадиолом, эстроном и фталевой кислотой. Как следует из рис. 8, присутствие нонилфенола, эстрадиола, эстрона и фталевой кислоты не приводит к окрашиванию в тестовой зоне, а 4,4-бис(4-гидроксифенил)валериановая кислота, структурно сходная с целевым аналитом, вызывает слабое окрашивание. Таким образом, разработанная тест-система демонстрирует хорошую селективность в отношении бисфенола А.

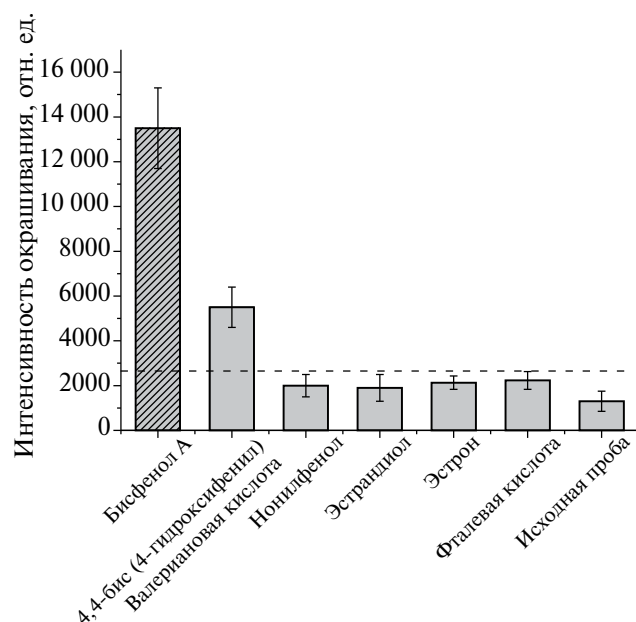


Рис. 8. Селективность определения бисфенола А в сравнении с другими веществами, негативно воздействующими на репродуктивную систему, — интенсивности окрашивания тестовой зоны при тестировании растворов с концентрацией 1 мкг/мл. Пунктирной линией обозначена граница наблюдения невооруженным глазом окрашивания тестовой линии.

Апробация мембранной хроматографической тест-системы. Возможность применения разработанной тест-системы оценивали в эксперименте введено—найдено для питьевой воды в стеклянной ёмкости, что исключало присутствие алкилфенолов. В пробу воды добавляли различные концентрации бисфенола А и анализировали с использованием разработанной тест-системы. Степень выявления находилась в допустимых пределах 88.2–101.3% (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения бисфенола А в питьевой бутилированной воде

Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	Степень выявления, %
50	56.7±2.4	88.2±4.3
100	101.3±6.2	101.3±6.1
200	193±5	96.5±2.7

* * *

Таким образом, разработана высокочувствительная хроматографическая тест-система для детекции бисфенола А с пределом обнаружения 13.5 нг/мл, сопоставимым с нормативным значением ПДК бисфенола А для питьевой воды. Тест-система позволяет селективно определять бисфенол А в течение 15 мин и представляет собой многообещающий инструмент для простого и быстрого тестирования. Применение конъюгата БСА—МЯК, обеспечивающего высокоаффинное связывание тиоловых групп с поверхностью золота в тестовой зоне, может рассматриваться в качестве универсального подхода для мембранных тест-систем на основе аптамеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-13-00293.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarafdar A., Sirohi R., Balakumaran P.A., Reshmy R., Madhavan A., Sindhu R., Binod P., Kumar Y., Kumar D., Sim S.J. The hazardous threat of bisphenol A: Toxicity, detection and remediation // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. Article 127097.

2. Ni L., Zhong J., Chi H., Lin N., Liu Z. Recent advances in sources, migration, public health, and surveillance of bisphenol A and its structural analogs in canned foods // *Foods*. 2023. V. 12. Article 1989.
3. Mishra A., Goel D., Shankar S. Bisphenol A contamination in aquatic environments: A review of sources, environmental concerns, and microbial remediation // *Environ. Monit. Assess.* 2023. V. 195. Article 1352.
4. Wang X., Nag R., Brunton N.P., Siddique M.A.B., Harrison S.M., Monahan F.J., Cummins E. Human health risk assessment of bisphenol A (BPA) through meat products // *Environ. Res.* 2022. V. 213. Article 113734.
5. Abraham A., Chakraborty P. A review on sources and health impacts of bisphenol A // *Rev. Environ. Health* 2020. V. 35. P. 201.
6. Ганичев П., Маркова О., Еремин Г., Зарицкая Е., Петрова М. Влияние бисфенола А на здоровье населения. Краткий литературный обзор // *Здоровье — основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения*. 2020. Т. 15. С. 239.
7. World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality 3rd Ed. V. 1. Recommendations. 2008.
8. Dang A., Sieng M., Pesek J.J., Matyska M.T. Determination of Bisphenol A in receipts and carbon paper by HPLC-UV // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2015. V. 38. P. 438.
9. Hadjmohammadi M.R., Saeidi I. Determination of bisphenol A in Iranian packaged milk by solid-phase extraction and HPLC // *Monatsh. Chem. — Chemical Monthly*. 2010. V. 141. P. 501.
10. Alnaimat A.S., Barciela-Alonso M.C., Bermejo-Barra P. Determination of bisphenol A in tea samples by solid phase extraction and liquid chromatography coupled to mass spectrometry // *Microchem. J.* 2019. V. 147. P. 598.
11. Deceuninck Y., Bichon E., Marchand P., Boquien C.-Y., Legrand A., Boscher C., Antignac J.P., Le Bizec B. Determination of bisphenol A and related substitutes/ analogues in human breast milk using gas chromatography-tandem mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. V. 407. P. 2485.
12. Cunha S.C., Inácio T., Almada M., Ferreira R., Fernandes J.O. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of nine bisphenols in canned meat products and human risk estimation // *Food Res. Int.* 2020. V. 135. Article 109293.
13. Mei Z., Chu H., Chen W., Xue F., Liu J., Xu H., Zhang R., Zheng L. Ultrasensitive one-step rapid visual detection of bisphenol A in water samples by label-free aptasensor // *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 39. P. 26.
14. Zhang D., Yang J., Ye J., Xu L., Xu H., Zhan S., Xia B., Wang L. Colorimetric detection of bisphenol A based on unmodified aptamer and cationic polymer aggregated gold nanoparticles // *Anal. Biochem.* 2016. V. 499. P. 51.
15. Lei Y., Zhang Q., Fang L., Akash M.S.H., Rehman K., Liu Z., Shi W., Chen S. Development and comparison of two competitive ELISAs for estimation of cotinine in human exposed to environmental tobacco smoke // *Drug Test. Anal.* 2014. V. 6. P. 1020.
16. Bahadır E.B., Sezgentürk M.K. Lateral flow assays: Principles, designs and labels // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. V. 82. P. 286.
17. Chatterjee S., Mukhopadhyay S. Recent advances of lateral flow immunoassay components as “point of need” // *J. Immunoassay Immunochem.* 2022. V. 43. P. 579.
18. Mei Z., Deng Y., Chu H., Xue F., Zhong Y., Wu J., Yang H., Wang Z., Zheng L., Chen W. Immunochromatographic lateral flow strip for on-site detection of bisphenol A // *Microchim. Acta.* 2013. V. 180. P. 279.
19. Mei Z., Qu W., Deng Y., Chu H., Cao J., Xue F., Zheng L., El-Nezami H.S., Wu Y., Chen W. One-step signal amplified lateral flow strip biosensor for ultrasensitive and on-site detection of bisphenol A (BPA) in aqueous samples // *Biosens. Bioelectron.* 2013. V. 49. P. 457.
20. Chen A., Yang S. Replacing antibodies with aptamers in lateral flow immunoassay // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 71. P. 230.
21. Chen Z., Wu Q., Chen J., Ni X., Dai J. A DNA Aptamer based method for detection of SARS-CoV-2 nucleocapsid protein // *Virologica Sinica.* 2020. V. 35. P. 351.
22. Dong H., Liu X., Gan L., Fan D., Sun X., Zhang Z., Wu P. Nucleic acid aptamer-based biosensors and their application in thrombin analysis // *Bioanalysis.* 2023. V. 15. P. 513.
23. Yu H., Jing W., Cheng X. CRISPR-Cas- and aptamer-based systems for diagnosing pathogens: A Review // *Zoonoses.* 2023. V. 3. Article 22.
24. Zhang W., Liu Q.X., Guo Z.H., Lin J.S. Practical application of aptamer-based biosensors in detection of low molecular weight pollutants in water sources // *Molecules.* 2018. V. 23. P. 344.
25. Alkhamis O., Canoura J., Yu H., Liu Y., Xiao Y. Innovative engineering and sensing strategies for aptamer-based small-molecule detection. // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 121. Article 115699.
26. Adachi T., Nakamura Y. Aptamers: A review of their chemical properties and modifications for therapeutic application // *Molecules.* 2019. V. 24. P. 4229.
27. Caglayan M.O., Şahin S., Üstündağ Z. An overview of aptamer-based sensor platforms for the detection of bisphenol-A // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. P. 1320.
28. Rajabnejad S.-H., Badibostan H., Verdian A., Karimi G.R., Fooladi E., Feizy J. Aptasensors as promising new tools in bisphenol A detection — An invisible pollution in food and environment // *Microchem. J.* 2020. V. 155. Article 104722.
29. Shayesteh O.H., Ghavami R. Two colorimetric ampicillin sensing schemes based on the interaction of aptamers with gold nanoparticles // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. P. 1.
30. Luo C., Wen W., Lin F., Zhang X., Gu H., Wang S. Simplified aptamer-based colorimetric method using unmodified gold nanoparticles for the detection of carcinoma embryonic antigen // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 10994.
31. Retnakumari A., Setua S., Menon D., Ravindran P., Muhammed H., Pradeep T., Nair S., Koyakutty M. Molecular-receptor-specific, non-toxic,

- near-infrared-emitting Au cluster-protein nanoconjugates for targeted cancer imaging // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. Article 055103.
32. Arivarasan A., Bharathi S., Ezhilarasi S., Arunpandian S., Jayavel R. Photovoltaic performances of Yb doped CdTe QDs sensitized TiO₂ photoanodes for solar cell applications // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2019. V. 29. P. 859.
 33. Komova N.S., Serebrennikova K.V., Berlina A.N., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Membrane analytical test system for highly sensitive determination of Hg²⁺ ions in natural waters // *Limnol. Freshw. Biol.* 2022. V. 2022. P. 1305.
 34. Askari E., Naghib S.M. A novel approach to facile synthesis and biosensing of the protein-regulated graphene // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 886.
 35. Giorgi-Coll S., Marín M.J., Sule O., Hutchinson P.J., Carpenter K.L.H. Aptamer-modified gold nanoparticles for rapid aggregation-based detection of inflammation: An optical assay for interleukin-6 // *Microchim. Acta.* 2019. V. 187. P. 13.
 36. Królikowska A., Bukowska J. Self-assembled monolayers of mercaptosuccinic acid on silver and gold surfaces designed for protein binding. Part I: Structure of the monolayer // *J. Raman Spectrosc.* 2007. V. 38. P. 936.

ORIGINAL ARTICLES

MEMBRANE CHROMATOGRAPHIC TEST SYSTEM FOR THE DETERMINATION OF BISPHENOL A IN DRINKING WATER BASED ON THE USE OF AN APTAMER

N. S. Komova, K. V. Serebrennikova, A. N. Berlina, A. V. Zherdev, B. B. Dzantiev*

*A. N. Bach Institute of Biochemistry, Research Center of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russia*

*e-mail: dzantiev@inbi.ras.ru

Received 21 November, 2023

Revised 28 November, 2023

Accepted 28 November, 2023

Abstract. A membrane test system has been developed for the rapid determination of bisphenol A in drinking water, utilizing a conjugate of gold nanoparticles with an aptamer that specifically binds the target analyte, and a conjugate of mercaptosuccinic acid with a carrier protein impregnated in the test zone of the strip. The working principle of the test system is based on the binding of free gold nanoparticles in the test zone, which are formed as a result of the competitive interaction of the aptamer with bisphenol A and its release from the surface of the gold nanoparticles. Conjugates of gold nanoparticles with aptamers of different compositions were obtained and tested. Optimal conditions were selected to achieve a low detection limit for bisphenol A. The developed test system allows for the detection of bisphenol A within 15 minutes with a detection limit of 13.5 ng/mL. The suitability of the test system was confirmed by testing drinking water; the detection rate of bisphenol A ranged from 88.2 to 101.3%.

Keywords: *bisphenol A, mercaptosuccinic acid, aptamer, membrane chromatographic test system, gold nanoparticles, drinking water testing.*

С. В. Кучерявский, В. В. Панчук, Ю. Б. Монахова, Д. О. Кирсанов

ВВЕДЕНИЕ В ХЕМОМЕТРИКУ**Интернет-издание, 2023. 372 с.**

В сентябре 2023 года на сайте Российского хеометрического общества [1] размещена электронная версия учебника “Введение в хеометрику”. Книга доступна для свободного скачивания. Хеометрические методы и подходы сейчас стремительно набирают популярность как в аналитической химии, так и во многих смежных областях. Количество различных учебных материалов по хеометрике в настоящее время поистине огромно, однако число русскоязычных пособий по этой теме можно пересчитать по пальцам. Авторы поставили перед собой задачу восполнить этот пробел. Весь авторский коллектив – преподаватели российских и зарубежных университетов, поэтому в книге использован простой и доступный язык изложения с множеством практических примеров и без глубокого погружения в математические подробности методов хеометрики. Именно такой вариант изложения материала подходит для студентов и аспирантов химических и смежных специальностей, для которых знакомство с высшей математикой и линейной алгеброй заканчивается, как правило, на втором курсе обучения.

Одной из особенностей предлагаемого учебника является его практическая ориентированность. Например, изложение сути алгоритма проекций на латентные структуры без навыков его практического применения вряд ли будет полезно читателям, поэтому все описанные в учебнике хеометрические алгоритмы сопровождаются примерами вычислений и программным кодом, выполненным в среде R [2]. Приведенный код позволяет самостоятельно применять изложенные алгоритмы на практике, используя, например, свои собственные данные или примеры из учебника. Выбор именно R в качестве рабочей среды для этого учебника неслучаен. R доступен бесплатно для всех популярных платформ и очень востребован как инструмент для анализа и визуализации данных. Абсолютно все классические методы хеометрики и практически все самые последние разработки в этой

области реализованы в виде подключаемых библиотек R, что избавляет пользователя от необходимости самостоятельно писать код для их реализации.

Учебник состоит из небольшого введения и шести глав. Рассмотрены все наиболее широко применяемые методы и подходы к обработке многомерных данных в химии: метод главных компонент, алгоритмы классификации (метод k ближайших соседей, SIMCA, логистическая регрессия, дискриминационный анализ), методы многомерной регрессии (регрессия по главным компонентам, проекции на латентные структуры), методы предварительной обработки данных и анализ независимых компонент. Кроме этого, первая глава дает подробное введение в методы прикладной статистики, необходимое для понимания многомерных методов.

Выбор в пользу открытой публикации в виде интернет-издания сделан авторами сознательно, чтобы обеспечить максимально широкую доступность материалов и способствовать популяризации хеометрических подходов к обработке и анализу данных среди самой широкой аудитории. Кроме того, такой вариант предполагает “открытую архитектуру” и дает возможность легко постепенно добавлять новые материалы к учебнику, поскольку большое количество тем современной хеометрики осталось “за кадром” этой первой версии книги. Этот учебник, несомненно, будет полезен в освоении предмета хеометрики всем заинтересованным читателям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

<https://www.chemometrics.ru/ru/>
(дата обращения 25.12.2023).

<https://www.r-project.org/>
(дата обращения 25.12.2023).

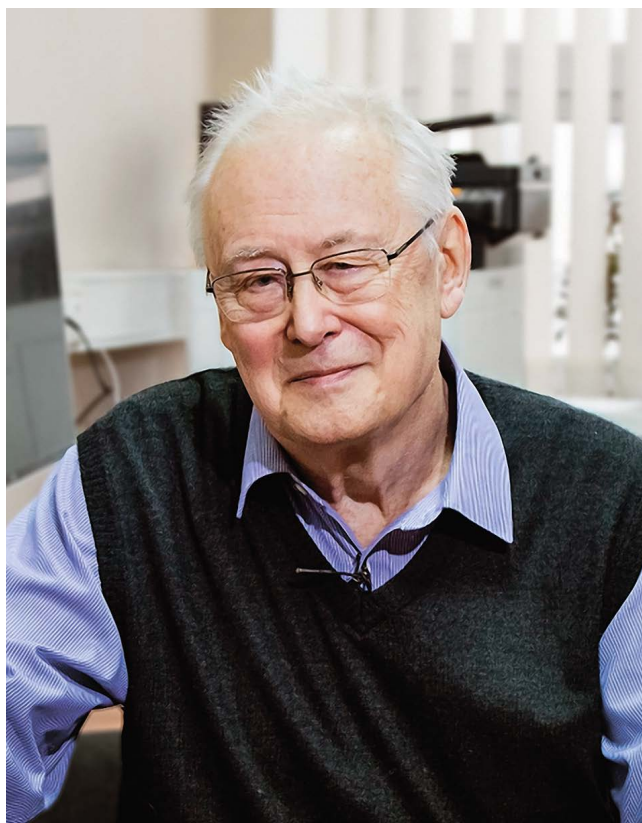
В.П. Колотов

ЮБИЛЕЙ НИКИТЫ БОРИСОВИЧА ЗОРОВА

Исполнилось 80 лет доктору химических наук, профессору Никите Борисовичу Зорову, главному научному сотруднику и заведующему лабораторией лазерной диагностики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Он родился в Москве 15 января 1944 г., в 1966 г. окончил химический факультет МГУ, в 1970 г. там же защитил кандидатскую диссертацию. В 1976 г. молодой кандидат наук был командирован в США, где стажировался в лаборатории известного спектроскописта Дж. Вайнфорднера (J.D. Winefordner). Результатом обширных исследований в области атомно-ионизационного метода анализа стала защищенная им в 1990 г. докторская диссертация. В 1993 г. Н.Б. Зорову было присвоено звание профессора.

Многолетняя научная деятельность профессора Зорова неразрывно связана с его alma mater — Московским университетом. Работы Никиты Борисовича в области аналитической спектроскопии хорошо известны. Так он являлся инициатором развития нового научного направления — лазерно-ионизационного метода. Метод успешно зарекомендовал себя на предприятиях электронной (г. Зеленоград) и авиационной промышленности (ВИАМ). Им был также предложен метод импульсного лазерного осаждения графита непосредственно в азотной плазме электрического разряда. Эта технология легла в основу получения новых карбонитридных материалов, использующихся в качестве сверхтвердых покрытий в различных областях техники.

В последние годы Никита Борисович сосредоточился на развитии лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС-LIBS) и использовании люминесценции для оценки полярности и физико-химических свойств неподвижной фазы в газовой хроматографии. Его исследования в этих областях были поддержаны многочисленными грантами, Никита Борисович был руководителем соответствующих проектов. Подходы к совершенствованию методологии ЛИЭС нашли применение при анализе геохимических объектов, содержащих золото, серебро и другие редкие металлы. Научные результаты юбиляра опубликованы более чем в 350 научных работах, нескольких монографиях и патентах. Никита Борисович неоднократно выступал как



приглашенный докладчик на международных и российских конференциях.

Научную деятельность Никита Борисович успешно сочетает с учебной и учебно-организационной работой по подготовке молодых специалистов. В разные годы он читал специализированные курсы на кафедрах аналитической и лазерной химии, на геологическом факультете МГУ, а в настоящее время читает лекции на английском языке для студентов химического факультета. Профессор Зоров является соавтором учебника “Методы спектрального анализа” и четырех учебных пособий. Он перевел с английского языка четыре зарубежных издания, которые также были рекомендованы в качестве учебников для студентов химических специальностей вузов. Он активно привлекает молодежь в возглавляемую им лабораторию, хорошо оснащенную современным лазерным и аналитическим оборудованием, прилагает усилия к развитию научных контактов с коллегами внутри страны и за рубежом. Им подготовлено 15 кандидатов наук.

Много лет Н.Б. Зоров является членом диссертационного совета по аналитической химии, Научного совета РАН по аналитической химии. С 2000 г. состоит в редколлегии “Журнала аналитической химии”, а с 2007 г. — журнала “Вестник Московского университета. Серия Химия”. Признанный высококвалифицированным экспертом, профессор Зоров не раз принимал участие в работе государственных комиссий по приемке аналитических приборов на предприятиях СССР и России. Юбилера неоднократно приглашали в жюри всесоюзных и всероссийских научных конкурсов, он консультировал Федеральную службу охраны Президента Российской Федерации. Более трех десятилетий юбилер является бессменным председателем оргкомитета Московской олимпиады школьников по химии. Начиная с 2011 г., проводится отборочный дистанционный интернет-тур олимпиады, в котором могут участвовать школьники из различных регионов России. Привлекая школьников со всей страны, Московская олимпиада по своему охвату стала всероссийской. Приложенные Никитой Борисовичем усилия позволили получить олимпиаде статус 1-го уровня, что позволяет победителям стать студентами ведущих вузов России.

За долгие годы научной и педагогической деятельности Н.Б. Зоров получил много заслуженных наград: почетные звания “Заслуженный научный сотрудник Московского университета”, “Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации”, “Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации”. В 2022 г. юбилер награжден медалью ордена “За заслуги перед Отечеством” II степени. Коллеги отзываются о профессоре Зорове как о чутком и интеллигентном человеке, всегда готовом прийти на помощь. Широкий профессиональный кругозор сочета-

ется у него с любовью к истории, коллекционированию почтовых марок и интересом к старинным книгам и документам.

Ученики, коллеги и друзья, редколлегия и редакция “Журнала аналитической химии” от души поздравляют Никиту Борисовича Зорова с юбилеем и желают ему крепкого здоровья и профессиональных успехов.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ Н.Б. ЗОРОВА:

1. *Golovina A.P., Runov V.K., Zorov N.B.* Chemical luminescence analysis of inorganic substances / Ferrites: Transitions, Elements, Luminescence / Structure and Bonding. V. 47. Berlin, Heidelberg: Springer, 1991.
2. *Zorov Nikita B.* Non-flame reservoirs for laser-enhanced ionization spectrometry / Laser Enhanced Ionization Spectrometry / Eds. Turk G.C., Travis J.C. New York: Wiley & Sons, 1996. P. 233.
3. *Gonchakov A.S., Zorov N.B., Kuzyakov Yu. Ya., Matveev O. I.* Determination of picogram concentrations of sodium in flame by stepwise photo-ionization of atoms // *Anal. Lett. A.* 1979. V. 12. № 9. P. 1037.
4. *Зоров Н.Б., Попов А.М., Зайцев С.М., Лабутин Т.А.* Качественный и количественный анализ объектов окружающей среды методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. № 10. С. 1021.
5. *Zorov Nikita B., Gorbatenko Alexander A., Labutin Timur A., Popov Andrey M.* A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction // *Spectrochim. Acta B.* 2010. V. 65. P. 642.
6. *Labutin Timur A., Zaytsev Sergey M., Popov Andrey M., Zorov Nikita B.* A novel approach to sensitivity evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy for rare earths elements determination // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31. P. 2223.

ЮБИЛЕЙ СЕРГЕЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА ЕРЕМИНА

6 февраля 2024 г. исполнилось 70 лет доктору химических наук, профессору, ведущему научному сотруднику кафедры химической энзимологии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Сергею Александровичу Еремину.

С.А. Еремин родился в г. Дзержинске. В 1971 г. поступил на химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, а в 1976 г., защитив дипломную работу на кафедре органической химии, поступил там же в аспирантуру. С 1979 г. по настоящее время работает на кафедре химической энзимологии. В 1996 г. был на годичной стажировке в Лондонском университете (его последующий трудовой опыт включает визиты и проведение совместных исследований в университетах Швеции, Франции, Испании, Италии, Германии, Китая).

В 1982 г. С.А. Ереминым защищена кандидатская диссертация “Синтез и свойства альфа-металлированных кетонов, производных циклопентадиенилкарбониллов железа, молибдена и вольфрама” (специальность — органическая химия), а в 2004 г. — докторская диссертация “Поляризационный флуороиммуноанализ физиологически активных веществ” по двум специальностям — аналитическая химия и биотехнология. Профессор с 2006 г. В 2018 г. С.А. Еремин удостоен звания “Заслуженный научный сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова”.

Сергей Александрович Еремин — специалист в области биоаналитических систем, основанных на применении флуорофоров и направленном воздействии на их свойства, автор более чем 330 статей, 7 патентов. Исследования С.А. Еремина направлены на разработку методик синтеза производных флуорофоров и межмолекулярных комплексов, выявление взаимосвязей между характеристиками меченных флуорофорами иммунореагентов и параметрами аналитических систем на их основе, оценку эффективности разрабатываемых аналитических систем для выявления и определения токсичных соединений в продуктах питания и объектах окружающей среды, решение задач медицинской и ветеринарной диагностики.

С.А. Еремин бесспорно, ведущий ученый по вопросам применения в аналитических целях эффекта деполяризации плоскополя-



ризованного света флуоресцирующими веществами в составе различных межмолекулярных комплексов (поляризационного флуороиммуноанализа). С его участием разработаны десятки аналитических систем, основанных на этом эффекте. Важно, что работы С.А. Еремина не ограничиваются использованием уже освоенных подходов для новых объектов. Активно исследуются возможности новых флуорофоров, разрабатываются новые схемы выявления целевых соединений, контроля других значимых параметров биопроб. Из недавних достижений по внедрению в практику разработок С.А. Еремина отметим набор для диагностики бруцеллеза животных методом флуоресцентной поляризации, выпускаемый с 2022 г. ФКП “Курская биофабрика”.

Работы С.А. Еремина в области аналитического применения флуорофоров признаны на всероссийском и мировом уровне. С.А. Еремин активно сотрудничает с исследователями

из разных городов Российской Федерации и из других государств. База данных Scopus насчитывает более семи тысяч цитирований его публикаций.

Под руководством С.А. Еремина подготовлено и защищено 13 диссертаций, 30 дипломных работ. Он читает лекции для студентов и аспирантов МГУ им. М.В. Ломоносова, преподавал в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Первом МГМУ им. И.М. Сеченова, а также, в рамках неоднократных визитов, — в ряде университетов Китая. С.А. Еремин участвует в работе трех диссертационных советов, член редколлегии

трех журналов — “Biosensors”, “International Journal of Food Science and Technology”, “Food and Agricultural Immunology”.

Сергей Александрович — открытый в общении человек, заслуженно уважаемый коллегами. Его жизненный опыт в сочетании с интересом к новым исследованиям и разработкам не оставляют сомнения в успешном продолжении научной активности.

Коллеги желают юбиляру крепкого здоровья и благополучия, реализации новых идей. Редколлегия и редакция “Журнала аналитической химии” присоединяются к этим пожеланиям.

ЮБИЛЕЙ ЕФИМА СОЛОМОНОВИЧА БРОДСКОГО

5 февраля 2024 г. исполнилось 85 лет одному из старейших масс-спектрометристов России, доктору химических наук Ефиму Соломоновичу Бродскому.

Е.С. Бродский родился 5 февраля 1939 г. в г. Запорожье; с 1956 по 1962 гг. учился на факультете радиоэлектроники Ленинградского политехнического института. По окончании института работал в Институте высокочастотных органических материалов в г. Орджоникидзе (ныне Владикавказ). В 1966 г. поступил в аспирантуру Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке нефти (ВНИИ НП), где стал заниматься новым для того времени направлением структурно-группового масс-спектрометрического анализа – исследованием гетероатомных соединений нефти. Он разрабатывал методики определения группового состава насыщенных и ароматических серосодержащих соединений в нефтяных фракциях.

В 1969–1978 гг. Ефим Соломонович работал в Электрогорском филиале ВНИИ НП, где он прошел путь от младшего научного сотрудника до руководителя лаборатории масс-спектрометрии. Там он занимался усовершенствованием анализа нефти: представлением масс-спектров сложных смесей в виде таблиц гомологических рядов, облегчающим выбор характеристических ионов для определения группового состава и молекулярно-массового распределения соединений в группах; деконволюцией огибающих интенсивностей пиков в гомологических рядах ионов; расчетной схемой с построением переопределенной системы уравнений и анализом невязок; упрощением расчетной схемы определения группового состава с использованием блочных матриц; применением методов многомерной статистики для определения группового состава соединений в нефтяных фракциях. В 1969 г. Е.С. Бродский защитил кандидатскую диссертацию “Разработка методики анализа сернистых соединений средних фракций нефти”.

В 1978–1988 гг. Ефим Соломонович работал во Всесоюзном институте удобрений и агропочвоведения им. Д.Н. Прянишникова. Разрабатывал методы пиролизической масс-спектрометрии с программированием температуры. Изучал полимерные материалы, почвы и фракции гумуса с помощью пиролизической масс-спектрометрии и создавал новый



способ определения углерода в почве, горных породах и других материалах. Способ этот нашел воплощение в приборе, производимом по лицензии фирмой “Heraeus”. Результаты исследований вошли в монографию “Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений” (М., Химия, 1980 г.), написанную совместно с Р.А. Хмельницким и И.М. Лукашенко. Вместе с Р.А. Хмельницким написаны еще две монографии – “Хромато-масс-спектрометрия” (1984 г.) и “Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды” (1990 г.).

С 1989 г. Е.С. Бродский работает в Институте проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (до 1994 г. – Институт эволюционной морфологии и экологии животных им. А.Н. Северцова) главным научным сотрудником, заведующим лабораторией аналитической экотоксикологии. Здесь областью его интересов становится обнаружение и определение следовых количеств веществ, в частности определение диоксинов (полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов)

в окружающей среде и других объектах. Под руководством Е.С. Бродского были разработаны методики определения диоксинов и полихлорированных бифенилов в различных объектах окружающей среды. Е.С. Бродским была разработана также методика обзорного анализа, позволяющая обнаруживать, идентифицировать и количественно оценивать органические вещества в различных объектах. В 2011 г. им была защищена докторская диссертация “Системный подход в хромато-масс-спектрометрическом анализе сложных смесей органических соединений в объектах окружающей среды”.

При этом Е.С. Бродский не оставляет работу в области масс-спектрометрии нефти, разрабатывая методы определения структурно-группового состава нефтей с помощью ГХ/МС. Он развивает новый подход к анализу нефтяных фракций: построение трехмерных ионных масс-хроматограмм по отдельным ионам для определения группового состава и молекулярно-массового распределения соединений в группах, обеспечивающий большую детализацию, увеличение точности и возможность контроля результатов.

Е.С. Бродский является постоянным участником научных конференций по проблемам хромато-масс-спектрометрии и анализа объектов окружающей среды, Съездов аналитиков России и школ молодых ученых, выступает с докладами, передает свой опыт молодым. Следует отметить простоту и доступность изложения им самых сложных вопросов. Ефим Соломонович – автор более 300 публикаций, включая книги, статьи, авторские свидетельства.

Юбиляр – член президиума Всероссийского масс-спектрометрического общества (ВМСО), входит в состав редколлегии журнала “Масс-спектрометрия”. С момента образования ВМСО Ефим Соломонович участвует в подготовке и проведении конференций общества, учебных семинаров по масс-спектрометрии. Он также член правления Ассоциации аналитических центров “Аналитика”.

Ефим Соломонович Бродский внес и вносит огромный вклад в развитие хромато-масс-спектрометрии в России. Его с полным правом можно считать одним из основоположников школы масс-спектрометрии в России.