

*На правах рукописи*



Дженлода Рустам Харсанович

**СУСПЕНЗИОННЫЕ КОЛОНКИ С УДЕРЖИВАЕМЫМИ  
УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ПОЛЕМ МЕЛКОЗЕРНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ  
ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ  
ВЕЩЕСТВ**

1.4.2 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва

Научные руководители:

**Спиваков Борис Яковлевич,**

чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор

**Шкинев Валерий Михайлович,**

доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

**Булычев Николай Алексеевич,**

доктор химических наук, и.о. заведующего кафедрой физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва

**Мокшина Надежда Яковлевна,**

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физики и химии Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева**», г. Москва

Защита состоится «13» октября 2022 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.195.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по адресу; 119991, г. Москва, В-334, ул.Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института: [http://www.geokhi.ru/Thesis/2022/Кандидатские/Дженлода/Диссертация\\_Дженлода\\_PX.pdf](http://www.geokhi.ru/Thesis/2022/Кандидатские/Дженлода/Диссертация_Дженлода_PX.pdf)  
Текст автореферата размещен на сайте ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru>  
Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета 24.1.195.01,  
кандидат химических наук



Е.А. Захарченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Сорбционные методы широко используют в науке и технологии для выделения и концентрирования растворенных веществ. Для сорбционного разделения веществ в большинстве случаев применяют зерна сорбента диаметром от 40 до 100 мкм. Сорбционные колонки или патроны, набитые такими сравнительно большими частицами, позволяют проводить сорбционные процессы при низком давлении.

Эффективность сорбционной колонки может быть увеличена за счет уменьшения размера зерен сорбента. Поскольку общая удельная поверхность, а значит, и поверхность контакта фаз у мелкозернистых сорбентов больше, то скорость массопереноса аналитов между жидкой фазой и фазой сорбента может быть выше. В связи с этим в колонках для высокоэффективной жидкостной хроматографии применяют материалы с размером частиц от 2 до 10 мкм. Перспективным является применение колонок, заполненных сорбентом в виде суспензии, что позволяет, с одной стороны, использовать мелкозернистые сорбенты и, с другой стороны, обойтись без использования насосов, кранов и линий высокого давления. Перепад давления вдоль суспензионной колонки должен быть значительно ниже, чем вдоль набивной колонки.

Сорбент в виде суспензии может удерживаться в колонке в потоке жидкой фазы без применения каких-либо фильтров. Для создания таких колонок необходимо добиться устойчивого удерживания сорбента в ограниченном объеме проточной системы под действием силового поля. При этом могут быть созданы условия, при которых разделяются не сами частицы, а растворенные аналиты, взаимодействующие с частицами сорбента, удерживаемыми в виде суспензии.

Ультразвуковое излучение успешно применяют в аналитической химии при пробоподготовке. Значительно реже акустические поля используют в процессах разделения и анализа частиц, хотя эта область представляется весьма перспективной для неорганического и биоорганического анализа. Комбинация ультразвукового источника и соответствующей проточной системы позволила разработать схемы разделения частиц, частично или полностью удерживаемых в поле стоячей ультразвуковой волны.

Возникающие в ультразвуковом поле микроакустические течения создают необходимые условия для ускоренного протекания сорбционного процесса благодаря интенсификации массопереноса в системе сорбат-сорбент. Известно также, что ультразвуковое воздействие может оказывать значительное влияние на кинетику сорбции ионов металлов из водных растворов комплексообразующими и ионообменными материалами, используемыми в аналитической химии и технологии.

Таким образом, стоячие ультразвуковые волны могут играть две роли в сорбционных процессах: удерживать мелкие зерна сорбента в суспензионной ячейке в динамическом режиме и одновременно ускорять сорбционный процесс. Следовательно, развитие нового способа пробоподготовки,

основанного на применении суспензионных ультразвуковых колонок, является весьма актуальным и перспективным.

**Цель и задачи работы.** Основная цель исследования заключалась в разработке способа концентрирования (выделения веществ из различных образцов), основанного на удерживании сорбентов в суспензионных ультразвуковых колонках специальной конструкции и оценки его применимости для решения аналитических задач.

Основные задачи работы:

- изучение закономерностей удерживания сорбентов в суспензионной ультразвуковой колонке под действием стоячих ультразвуковых волн;
- разработка оптимальной конструкции суспензионной ультразвуковой колонки для удерживания сорбционного материала и увеличения скорости массопереноса;
- оценка возможностей использования суспензионной ультразвуковой колонки для выделения и концентрирования ионов металлов из водных растворов;
- применение суспензионной ультразвуковой колонки для концентрирования РЗЭ при анализе вин;
- использование суспензионной ультразвуковой колонки для выделения ДНК (*Mycobacterium tuberculosis*) из почвы и воды.

**Научная новизна.** Разработан способ сорбционного концентрирования веществ в динамическом режиме с использованием суспензионной ультразвуковой колонки. Оценена возможность применения данного способа для выделения и концентрирования металлов и биоорганических соединений перед их последующим определением.

Предложен способ выделения и концентрирования элементов из водных сред, в том числе вин с использованием суспензионной ультразвуковой колонки. Показано преимущество данного способа пробоподготовки перед существующими методиками, используемыми для элементного анализа вин.

Впервые показана перспективность применения комбинированного действия акустического и магнитного полей на выделение ДНК из образцов и их последующего качественного и количественного определения методом ПЦР-РВ.

**Практическая ценность работы.** Предложен оригинальный способ концентрирования с использованием суспензионных ультразвуковых колонок в динамическом режиме при действии стоячих ультразвуковых волн, позволяющий использовать сорбент размером 3-10 мкм.

Предложен метод динамического концентрирования ионов металлов из сложных водных растворов с использованием ультразвукового поля, позволяющего сократить время сорбции.

Показана возможность применения суспензионных колонок для выделения редкоземельных металлов из винных материалов для возможной идентификации географического происхождения вин.

Предложен способ выделения нуклеиновых кислот на примере плазмидной ДНК *Mycobacterium tuberculosis* из почвенных вытяжек и воды с использованием суспензионных ультразвуковых колонок и последующей идентификации методом полимеразной цепной реакции. Предложенный способ позволяет проводить выделение ДНК из объемов, значительно превышающих стандартные (100-1000 мкл), а соответствующее аппаратное оформление помогает автоматизировать процесс и создать безопасные условия работы с высоковирулентными микроорганизмами и вирусами.

**Автор выносит на защиту:**

- закономерности удерживания сорбентов в ультразвуковой суспензионной колонке;
- закономерности сорбционного концентрирования веществ в суспензионных ультразвуковых колонках из различных образцов;
- оригинальный способ осуществления сорбционного концентрирования элементов в динамическом режиме под действием акустического поля;
- сравнительные результаты концентрирования веществ, полученные при использовании сорбции в суспензионных ультразвуковых колонках и других методов пробоподготовки;
- способ выделения ДНК при комбинированном действии стоячих ультразвуковых волн и магнитного поля.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: 2-й и 3-й Съезды аналитиков России (Москва, 2013, 2017); 4-й, 5-й и 6-й Всероссийские симпозиумы «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014, 2018, 2021); 1st International conference on ultrasonic-based applications: from analysis to synthesis «ULTRASONICS-2014» (Лиссабон, Португалия, 2014); The European Conference on Analytical Chemistry «EUROANALYSIS XVIII» (Бордо, Франция, 2015); I Всероссийская конференция «Химический анализ и медицина» (Москва, 2015); The International Conference on Environmental Analytical Chemistry and Food Monitoring «ISEAC 39», (Гамбург, Германия, 2019); X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016); 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Application (Ираклион, Греция, 2017); XIII Международная научная конференции «Актуальные вопросы биологической физики и химии БФФХ – 2018» (Севастополь, 2018); XV Международный Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии» (Сочи, 2019).

**Вклад соавторов печатных работ.** Чл.-корр. РАН, д.х.н. Спиваков Б.Я., д.х.н. Шкинев В.М. – постановка цели и задач исследования, обсуждение полученных результатов; к.х.н. Карандашев В.К. – определение содержания элементов в растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; к.т.н. Князьков Н.Н. (ИАП РАН) – помощь в теоретическом описании

физических сил; Данилова Т.В. – помощь в проведении экспериментов; Петров Д.Г. – помощь в постановке ПЦР-РВ.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных и отечественных научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 16 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 114 страницах и включает 26 рисунков, 12 таблиц и библиографию из 126 наименований.

**Личный вклад автора** состоял в поиске, изучении и систематизации литературных данных, посвященных использованию ультразвука в методах разделения и концентрирования веществ, в выполнении экспериментов, в обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, отмечена научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (литературный обзор) проведен обзор методов концентрирования неорганических и органических веществ в ультразвуковом поле. Рассмотрены основные понятия ультразвука, обсуждено влияние ультразвукового поля на сорбционные процессы. Показана возможность использования ультразвуковых полей в методах разделения и концентрирования частиц. Рассмотрено комбинированное воздействие физических полей на методы разделения и концентрирования веществ.

**Во второй главе** перечислены реагенты и аппаратура, используемые в работе, рассмотрены устройства систем с суспензионной колонкой, описаны способы сорбционного концентрирования с использованием суспензионной колонки.

Объектами исследования являлись стандартные водные растворы, водопроводная вода, природная вода, столовые вина, модельные образцы почв и воды с содержанием в них плазмиды *Mycobacterium tuberculosis*. Были использованы сорбенты на основе силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазиновыми) группами (КубГУ, Россия), сорбент ДИАСОРБ-130-ИДК (БиоХимМак, Россия), магнитные сорбенты с оболочкой силикагеля.

В работе использовались следующие растворы стандартных образцов ICP-MS-68 Solution A, B, C 0,4 мкг/л (High-Purity Standards, США), природная вода (озеро Имандра, Кольский Полуостров), вина (Chantarel Russian, 2010, Франция; Алиготе, Легенда Крыма, Крым, 2014; Алиготе разливное; Красное сухое, Испания), водопроводная вода (г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных

31-33), стандартные образцы почв дерново-подзолистой супесчаной САДПП-08/3 ОСО №19105 (ГНУ ВНИИА, Россия), черноземной типичной легкосуглинистой САЧП-03/1 ОСО №29106 (ГНУ ВНИИА, Россия), раствор плазмиды ДНК *M.tuberculosis* с концентрацией 1000 копий/мл (ИАП РАН). Для исследования закономерностей удерживания частиц в суспензионной колонке использовались частицы силикагеля 6 мкм.

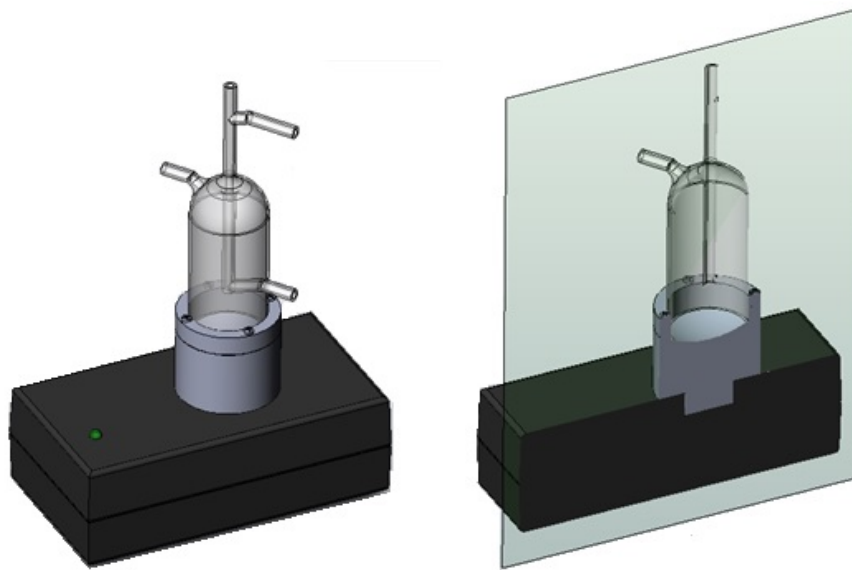
Для одновременного определения элементов (Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ag, Cd, Sn, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, W и Pb) использовали масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) X-7, Thermo Elemental, США. Определение элементов в образцах проводили количественным методом с использованием стандартных растворов, содержащих от 1 до 500 мкг/л определяемых элементов.

Для определения содержания ДНК в образцах и измерения исходного количества ДНК использовали амплификатор нуклеиновых кислот АНК-48 (ИАП РАН, Россия), основанный на методе полимеразной цепной реакции в реальном времени (ПЦР-РВ).

Для изучения удерживания сорбента в суспензионной колонке под действием ультразвуковых стоячих волн реализована схема последовательного соединения суспензионной колонки со спектрофотометрическим детектором (при  $\lambda = 254$  нм). Полученные графики обрабатывали с помощью программы ХромП (ИАП РАН, Россия). Гранулометрический состав удержанных ультразвуком и вымываемых частиц был изучен методами электронной микроскопии на электронном микроскопе высокого разрешения (JEOL, Япония) и статического светорассеяния на анализаторе SALD-7500 nano (Shimadzu, Япония).

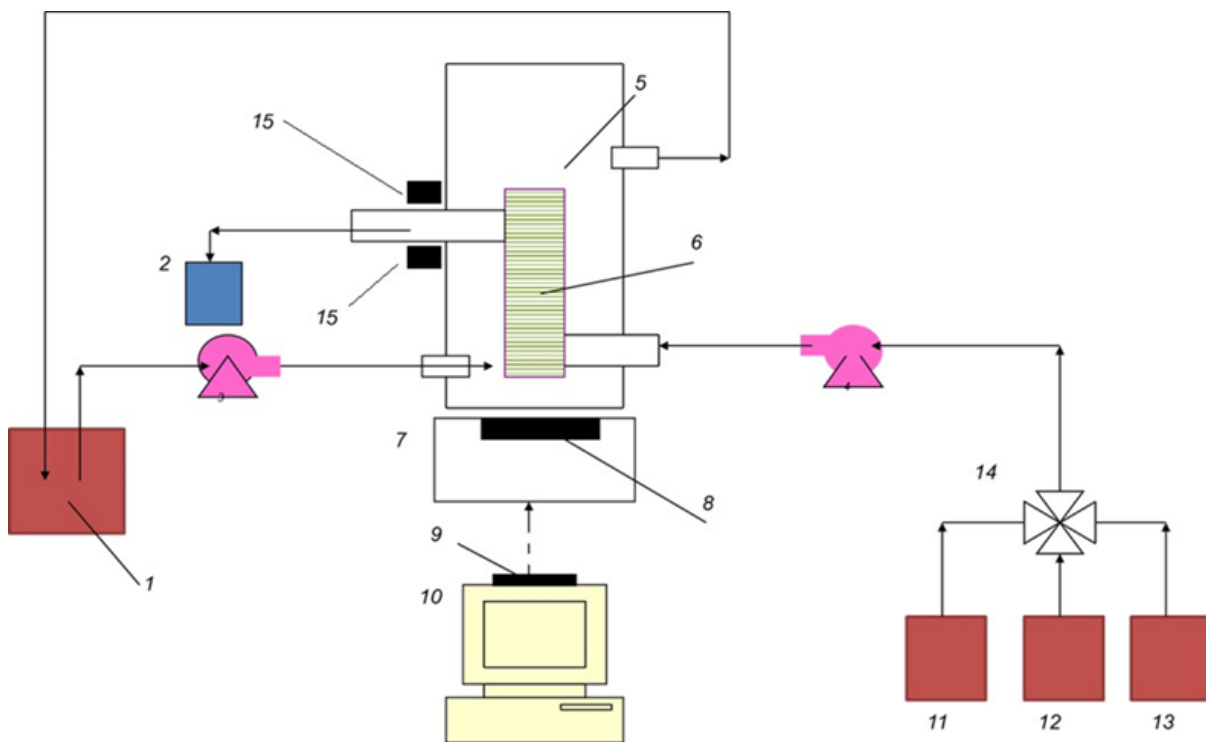
#### *Концентрирование веществ в суспензионной колонке*

Для проведения процессов выделения и концентрирования веществ в динамическом режиме было использовано акустическое устройство – суспензионная колонка (рис. 1). Ультразвуковая система (рис. 2) состоит из рабочей камеры с подводным и отводящим патрубками, установленная в охлаждающей камере, включенной в систему циркуляции охлаждающей жидкости, и ультразвукового излучателя, размещенного в охлаждающей камере. Ультразвуковой излучатель выполнен в виде шарового сегмента, обращенного вогнутой поверхностью к рабочей камере, плоскость основания шарового сегмента параллельна продольной центральной оси рабочей камеры. Камера представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку постоянного диаметра, сочлененную под прямыми углами с трубками меньшего диаметра для подвода и отвода жидкостей. Процесс выделения и концентрирования веществ заключается в удерживании частиц сорбента во взвешенном состоянии в суспензионной колонке при помощи ультразвуковой стоячей волны. После удерживания необходимой массы сорбента пропускается жидкий образец с растворенным в нем аналитом для сорбции, далее пропускается промывная жидкость, а затем образец элюируется необходимым количеством элюента.



А) общий вид

Б) в разрезе

**Рисунок 1.** Суспензионная колонка**Рисунок 2.** Ультразвуковая система с суспензионной колонки:

1 – термостатирование колонки; 2 – коллектор для сбора элюента и промывного раствора; 3,4 – насосы; 5 – внешний охлаждающий кожух; 6 – УЗ колонка; 7 – УЗ излучатель; 8 – пьезоэлемент; 9 – Bluetooth USB адаптер; 10 – компьютер; 11 – образец; 12 – промывной раствор; 13 – элюент; 14 – кран; 15 – магнит (при использовании магнитных сорбентов)

Основные результаты и их обсуждение представлены в главах 3-5.



## Изучение удерживания сорбентов в суспензионных колонках и оптимизация условий концентрирования веществ в динамическом режиме

При использовании стоячих ультразвуковых волн возможно разделение объектов не только по размеру, а также по плотности и сжимаемости частиц. Эту особенность можно считать основным преимуществом, обеспечивающим гибкость, многофункциональность и универсальность метода. Благодаря этому стоячие ультразвуковые волны способны удерживать твердые частицы в узлах переменного давления. Этот эффект обусловлен действием различных сил в поле ультразвуковой стоячей волны на частицы в суспензиях, главным образом, сил радиационного давления  $F_R$ , Стокса  $F_S$ , гравитации  $F_G$  (рис. 3).



**Рисунок 3.** Схематическое изображение действия сил радиационного давления ( $F_R$ ), Стокса ( $F_S$ ) и сила гравитации ( $F_G$ ) на частицы, отличающиеся по размерам, в комбинированном поле ультразвуковой стоячей волны и потока жидкости

Простейшее математическое описание для стационарного состояния (удерживания частиц дисперсной фазы в вертикально расположенной колонке) может быть получено в виде уравнения (1):

$$F_S + F_R = F_G \quad (1)$$

где сила гравитации для частицы в среде описывается уравнением (2):

$$F_G = (4/3) \pi \cdot R^3 (\rho - \rho^0) \cdot g \quad (2)$$

максимальное значение силы радиационного давления описывается уравнением (3):

$$F_R = (4/3) \pi k R^3 E \Phi (\rho^*, \rho, \beta^*, \beta) \quad (3)$$

Сила Стокса описывается уравнением (4):

$$F_S = 6 \pi \eta R \cdot v \quad (4)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $\Phi$  – фактор, учитывающий относительные плотности материала частиц и среды;  $\eta$  – динамическая вязкость;  $v$  – скорость жидкости,  $\rho^*$ ,  $\rho$  – относительные плотности материала частиц и среды соответственно;  $\beta^*$ ,  $\beta$  – скорость звука в материале частиц и среде соответственно.

Эти уравнения позволяют установить взаимосвязь физических характеристик дисперсной системы с параметрами ультразвуковой стоячей волны и скоростью потока жидкости в колонке, а также позволяют выбрать условия удерживания частиц.

К основным процессам, влияющим на удерживание частиц сорбента, можно отнести:

- движение частиц в поле ультразвуковых стоячих волн к узлам давления и удерживание в узлах давления, приводящее к концентрированию частиц в этих зонах. Основными параметрами оптимизации процесса являются: скорость потока, частота вынужденных колебаний. Частота вынужденных колебаний определяет число зон удерживания  $n = L/(\lambda/2)$ , где  $L$  – длина ячейки. Увеличение  $n$  уменьшает вероятность вымывания удерживаемых частиц в результате случайных процессов (броуновского движения, колебаний скорости потока и энергии поля и т. д.);

- образование слоев разной формы или «столбика» в поле ультразвуковой стоячей волны. Основными параметрами оптимизации процесса являются: соотношение поперечных размеров камеры и длины волны ультразвука. Основные влияющие факторы: концентрация дисперсной фазы, свойства частиц (поверхностные, стерические, гидрофильность/гидрофобность):

- движение частиц сорбента с потоком жидкости через свободные зоны и зоны уже аккумуляированных частиц, которое может увеличивать/уменьшать эффективность удерживания, приводить к агрегации частиц и пр. К основным факторам, влияющим на процесс, можно отнести концентрацию дисперсной фазы и скорость потока.

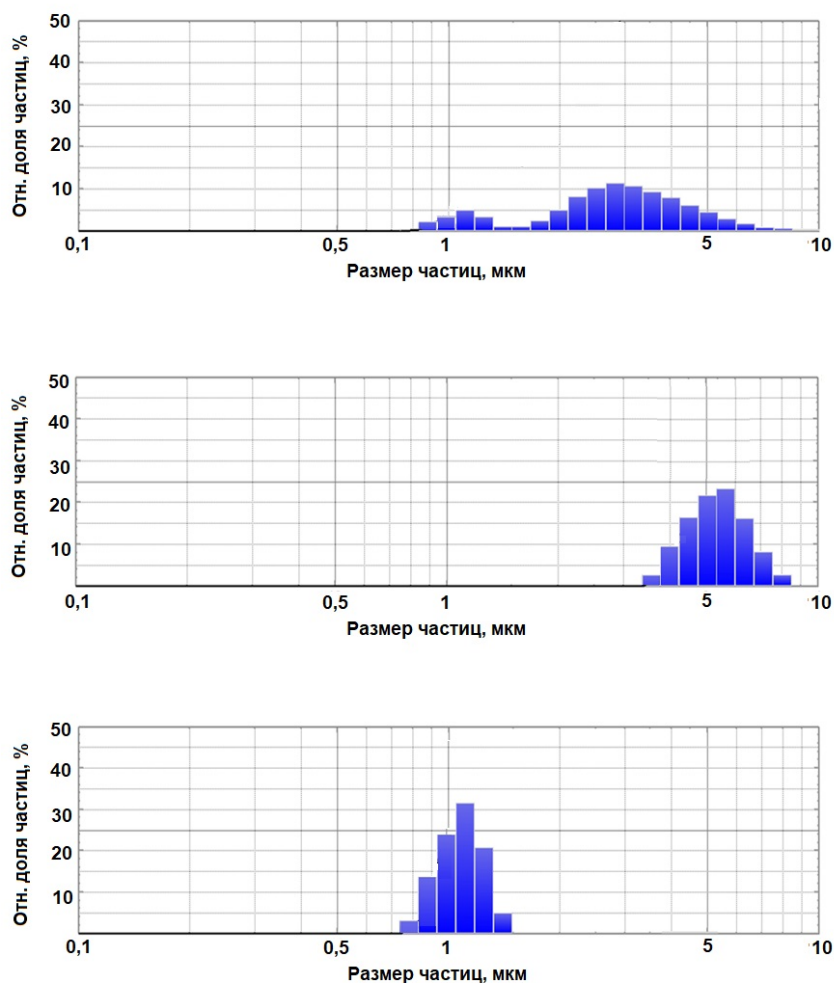
Основу принципа удерживания частиц сорбента составляет способ организации ультразвукового поля стоячей волны и потока: ультразвуковая стоячая волна накладывается параллельно направлению потока, под действием которого может удерживаться суспензия частиц сорбента. Линия действия совпадает с линией действия на частицу силы, обусловленной движением жидкости (рис. 3).

Показано, что для удерживания твердых частиц применим метод, основанный на создании стоячих УЗ волн с помощью фокусирующего излучателя, когда поток суспензии частиц осуществляется вдоль осевой линии, перпендикулярной к центру излучателя, в результате чего частицы удерживаются в узлах переменного давления стоячей УЗ волны.

Проведенный анализ баланса действующих сил позволил выбрать оптимальные конструкции ячеек для максимального удерживания частиц сорбента в суспензионной колонке при различных скоростях потока жидкости.

Выбор параметров ультразвука для удерживания частиц сорбента определялся диапазоном наиболее часто используемых и легко реализуемых значений в интервале частот от 1 до 4,5 МГц, интенсивности ультразвука от 1 до 20 Вт/см<sup>2</sup>. Были установлены оптимальные параметры удерживания частиц сорбента в потоке жидкости, при которых происходит удерживание

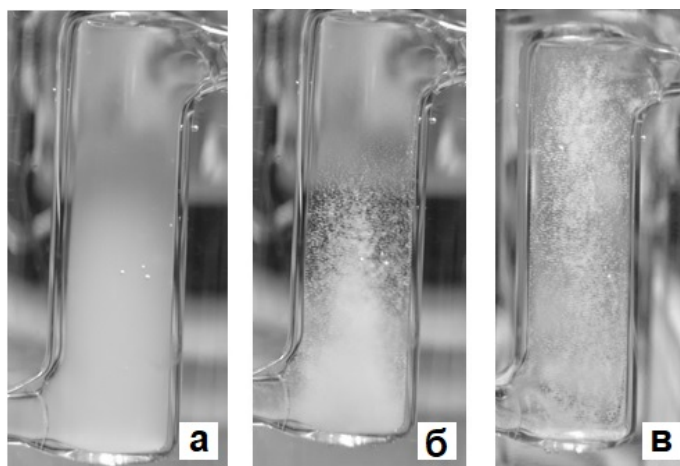
монодисперсных частиц сорбента. Для применяемых в работе суспензионных ультразвуковых колонок различных размеров было установлено, что максимальная удерживаемая масса сорбента ультразвуком, создаваемым излучателем, составляет 20 мг сорбента размером 3-6 мкм при частоте 2,65 МГц и интенсивности ультразвука  $10 \text{ Вт/см}^2$  в потоке жидкости с объемной скоростью 1 мл/мин. В случае полидисперсного образца с основной фракцией сорбента в диапазоне 0,1-6 мкм происходит частичное вымывание частиц менее 3 мкм (рис. 4).



**Рисунок 4.** Гранулометрическое распределение силикагеля в суспензионной колонке при удерживании частиц (1 мл/мин, 2,65 МГц,  $10 \text{ Вт/м}^2$ ). А) исходный силикагель (средний диаметр частиц 5 мкм); Б) удержанные частицы силикагеля в суспензионной колонке; В) вымываемые частицы силикагеля

Эксперименты по удерживанию частиц сорбента в колонках, представляющих собой стеклянные ячейки различных диаметров и длин, проводили при скоростях потока жидкости в диапазоне от 0,1 до 5 мл/мин. В стеклянную колонку вводили суспензию используемого сорбента и удерживали при частоте ультразвука 2,65 МГц и интенсивности  $10 \text{ Вт/см}^2$ . Удерживание частиц в поле ультразвуковой стоячей волны происходит за счет действия радиационной силы, величина которой зависит от параметров ультразвукового

поля (энергии/интенсивности звука и частоты), плотности и сжимаемости среды, радиуса частиц и акустических свойств материала частицы (плотности и сжимаемости). Под действием этой силы частицы исследуемого сорбента перемещаются в узлы стоячей волны, расположенные (перпендикулярно направлению действия ультразвука и оси камеры) на расстоянии половины длины звуковой волны друг от друга. После образования «столбика» частиц в ультразвуковом поле стоячей волны в колонке проводили пропускание жидкости при различных скоростях и массах сорбента (рис. 5).



**Рисунок 5.** Удерживание частиц сорбента в поле стоячей ультразвуковой волны (1 мл/мин, 2,65 МГц, 10 Вт/м<sup>2</sup>). Время удерживания: а – 0; б – 2; в – 5 минут после включения ультразвука

В работе было исследовано удерживание частиц сорбента в колонках с различными геометрическими параметрами (табл. 1).

Проведенные исследования по удерживанию частиц в колонках различной конструкции показали, что наиболее приемлемой является стеклянная колонка с диаметром 0,5 мм и высотой 50 мм. Изучение удерживания частиц при различных скоростях позволило выбрать оптимальную скорость потока в суспензионной колонке. При объемной скорости потока до 1 мл/мин удерживается максимально возможная масса сорбента. При увеличении скорости до 5 мл/мин начинается вымывание частиц сорбента.

Известно, что на эффективность извлечения элементов оказывает влияние время контакта в системе сорбат-сорбент. При динамическом режиме сорбционного процесса время контакта зависит от скорости потока в системе и конструктивных особенностей используемых колонок.

Была установлена оптимальная скорость потока для количественного удерживания сорбента в системе. Увеличение скорости потока выше 1 мл/мин сопровождается вымыванием частиц, а уменьшение скорости потока является нецелесообразным (за исключением некоторых случаев), поскольку при этом значительно увеличивается время эксперимента при незначительном изменении полноты извлечения.

Оценку влияния конструкционных особенностей стеклянных колонок на степень извлечения сорбентом проводили для меди и цинка с использованием сорбента ДИАСОРБ-130-ИДК (6 мкм) из водного раствора с концентрацией металлов 0,4 мг/л.

Проведенные исследования показали, что количественное извлечение металлов наблюдается в колонках с радиусом 0,25 см и длиной от 1 до 5 см (табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние параметров суспензионных колонок на степень извлечения меди и цинка (сорбент ДИАСОРБ-130-ИДК (6 мкм);  $C_{Cu, Zn} = 0,4$  мг/л)

Длина, см	Радиус, см	Объем, см <sup>3</sup>	Площадь сечения, см <sup>2</sup>	Максимальная удерживаемая масса сорбента, мг	Извлечение, % n=3; P=0,95	
					Cu	Zn
1	0,25	0,2	0,20	10	99±10	98±10
3	0,25	0,6	0,20	15	97±10	98±10
5	0,25	1,0	0,20	20	100±15	99±20
3	0,35	1,0	0,36	19	80±15	82±15
1	1	0,8	0,79	18	70±10	68±10

Для последующих исследований была выбрана колонка с радиусом 0,25 см и длиной 5 см, так как в данной колонке удерживается максимально возможная масса сорбента (20 мг) при скорости потока 1 мл/мин.

### **Выделение металлов из водных растворов и вин в суспензионной колонке**

*Извлечение РЗЭ из водных растворов.* Эффективность применения колонок показана на примере определения следовых количеств редкоземельных элементов. Для этих целей необходимо проведение их предварительного выделения и концентрирования, например с использованием модифицированных силикагелей, содержащих иминодиацетатные группы, используемые в набивных колонках с размером зерен сорбента около 100 мкм. Нами была показана возможность применения сорбента указанного типа ДИАСОРБ-130-ИДК для извлечения из различных вод большого числа элементов, в том числе редкоземельных, с использованием суспензионной ультразвуковой колонки и размером частиц сорбента 6 мкм.

При концентрировании пропускали 100 мл раствора с общим содержанием металлов 0,4 мг/л со скоростью 1 мл/мин. Затем десорбцию металлов проводили с помощью 6 мл 1 М раствора азотной кислоты, собирая по 2 мл на анализ.

Было изучено влияние pH раствора на сорбцию элементов. Показано, что кремнезем, химически модифицированный группами иминодиуксусной кислоты в ультразвуковом поле, эффективно извлекает ионы тяжелых металлов при pH>3-4,5 и РЗЭ при pH>6. Количественное извлечение всех изученных элементов наблюдается при pH = 8.

**Таблица 2.** Степень извлечения ( $R$ , %) элементов из водного раствора (ICP-MS-68 Solution A, High-Purity Standards, США) с концентрацией каждого элемента 0,4 мг/л ( $pH = 7.3$ ,  $m = 10-20$  мг) в динамическом режиме с использованием суспензионной колонки ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ ;  $R \pm 10\%$ )

$m_{\text{сорб.}}$ , мг	$V_{\text{пробы}}$ , мл	Элементы														
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
10	10	96	100	96	95	92	96	96	95	95	96	96	96	96	97	96
	100	92	93	93	93	93	93	93	92	91	93	92	92	93	93	93
20	10	98	97	100	98	96	98	99	97	98	99	97	96	97	98	97
	100	96	97	96	97	97	95	95	95	93	97	95	95	96	94	95

Была изучена возможность концентрирования металлов из больших объемов пробы с последующей их десорбцией с сорбента. Количественная (>90%) сорбция при  $pH$  8 и десорбция элементов при использовании 1 М раствора азотной кислоты наблюдается для Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe, Y и РЗЭ.

Проведенные исследования с различными массами сорбента (10, 20 мг) и объемами пробы позволяют говорить об эффективном извлечении РЗЭ из водных растворов (табл. 2) и возможном применении данного способа концентрирования РЗЭ из образцов с более сложной матрицей.

Для извлечения элементов из образца природной воды был выбран сорбент ДИАСОРБ-130-ИДК так как он не сорбирует ионы натрия, калия и магния. Определена оптимальная скорость потока, которая составляет 1 мл/мин, масса сорбента 20 мг и объем образца 100 мл. Полученные результаты показали, что суспензионная колонка может применяться в качестве инструмента для концентрирования и извлечения следов металлов из природных вод (табл. 3). В исследовании было установлено, что более 90% сорбированных металлов элюировалось 6 мл 1 М  $HNO_3$ .

**Таблица 3.** Результаты определения редкоземельных элементов РЗЭ прямым вводом и после концентрирования из придонной воды озера Имандра, Кольский Полуостров (сорбент ДИАСОРБ-130-ИДК, масса сорбента 20 мг, скорость потока 1 мл/мин, объем пробы 100 мл),  $n=3$ ,  $P = 0,95$

Элемент	Прямое определение нг/л	Конц. в колонке нг/л	Элемент	Прямое определение нг/л	Конц. в колонке нг/л
La	62±7	610±100	Tb	0,8±0,1	7±2
Ce	80±10	790±200	Dy	2,4±0,4	22±7
Pr	12±2	110±20	Ho	н.о.	7±1
Nd	40±6	380±80	Er	1,6±0,3	15±3
Sm	5±1	43±10	Tm	н.о.	4±1
Eu	1,0±0,2	95±30	Yb	1,2±0,3	11±3
Gd	8±2	75±20	Lu	н.о.	5±1

н.о. – не определено

*Извлечение РЗЭ из вина.* Сложность идентификации виноградных вин обусловлена многими факторами – агротехникой, почвой, сортом винограда, технологией переработки и составами применяемых вспомогательных

материалов. По содержанию микроэлементов можно проводить территориальную идентификацию исходного виноматериала, которая во многом определяет цену и качество вин. Поскольку на содержание широко распространенных элементов заметное влияние могут оказывать различные артефакты, то такая идентификация или установление профиля испытуемого образца вина возможна по содержаниям элементов-маркеров – редких элементов.

В проведенных исследованиях показана возможность использования суспензионных колонок с размером зерна сорбента 5 мкм для извлечения редкоземельных элементов из образцов натуральных вин, органические компоненты которого не дают возможности прямого анализа с применением аналитических методов, использующих аргоновую плазму как источник эмиссии (АЭС-ИСП) или ионный источник (МС-ИСП). Как показали предварительные эксперименты, при анализе белых вин необходимо их разбавление, по крайней мере, в 10 раз для устойчивого горения аргоновой плазмы. Однако содержание РЗЭ и Y в изученных образцах таково, что после разбавления возможно надежное прямое определение только некоторых легких РЗЭ. Поэтому требуется пробоподготовка, включающая отделение и, при необходимости, концентрирование аналитов с частичным или полным отделением указанных компонентов.

Из описанных выше исследований для извлечения редкоземельных элементов из образцов вин был использован сорбент ДИАСОРБ-130-ИДК. Для извлечения в проточном режиме была использована колонка с диаметром 0,25 см и длиной 5 см.

Для оценки преимущества использования суспензионных ультразвуковых колонок в пробоподготовке образцов вин было проведено сравнение его с методами статической сорбции и кислотного разложения. Также проверена возможность анализа белого вина (Chantarel 2010, Chandonnay, Франция) методом МС-ИСП при разбавлении образца 2% раствором азотной кислоты в 10 раз. Даже при таком, минимально необходимом разбавлении, содержания ряда элементов (Y, Eu, Tb, Tm) находятся ниже ПО, а остальные РЗЭ определяются с большой погрешностью из-за их низкого содержания. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием динамической сорбции и десорбции в ультразвуковой суспензионной колонке, а также с применением статического варианта сорбции с тем же сорбентом и кислотного разложения образцов вина перед их определение методом МС-ИСП. Динамический вариант сорбционного извлечения и концентрирования РЗЭ в традиционных колонках, набитых зернами размером около 6 мкм, при низком давлении реализовать невозможно.

Использованный способ кислотного разложения предусматривает разрушение органической матрицы вина в азотной кислоте при кипячении. Недостатками такого способа является осмоление неразложившихся органических веществ в процессе выпаривания смеси, а также длительность и

трудоемкость данного метода. Такой способ пробоподготовки занимает около 10 часов. Тем не менее, анализ вина с использованием кислотного разложения позволяет сравнить правильность результатов с данными, полученными с применением сорбционных методов.

При разработке методики пробоподготовки, основанной на статической сорбции и десорбции РЗЭ перед их определением методом МС-ИСП, была изучена зависимость получаемых результатов определения от массы сорбента ДИАСОРБ-130-ИДК. Масса сорбента изменялась от 20 до 250 мг, кислотность образца доводилась до pH 7, а десорбция осуществлялась с помощью 1 М HNO<sub>3</sub>. Было показано, что результаты определения элементов, сопоставимые с данными, полученными после кислотного разложения и динамического выделения аналитов в суспензионной колонке, достигались при массе сорбента 250 мг.

Различие по сравнению со статической сорбционной методикой пробоподготовки заключалось в массе используемого сорбента (20 мг вместо 250 мг), продолжительности стадий сорбции/десорбции (25 мин вместо 1 часа) и более удобном проточном способе выделения ионов РЗЭ перед их определением методом МС-ИСП. Правильность полученных результатов подтверждается удовлетворительной сходимостью данных, полученных с применением динамического и статического сорбционного выделения аналитов и принципиально иного способа пробоподготовки, основанного на предварительном кислотном разложении образцов вина (табл. 4).

**Таблица 4.** Результаты масс-спектрометрического определения редкоземельных элементов (мкг/л) в белом вине (Chantarel 2010, Chandonnay, Франция) с применением различных способов пробоподготовки (объем образца 10 мл)

Элемент	Разбавление 2% HNO <sub>3</sub> в 10 раз n = 3; P=0,95	Кислотное разложение n = 5; P=0,95	Статическая сорбция n = 6; P=0,95 m <sub>сорб</sub> = 250 мг	Суспензионная колонка n = 6; P=0,95 m <sub>сорб</sub> = 20 мг
Y	н.о.	0,27±0,05	0,22±0,05	0,23±0,05
La	н.о.	0,018±0,002	0,015±0,002	0,017±0,002
Ce	0,2±0,1	0,26±0,04	0,22±0,03	0,23±0,03
Pr	0,05±0,03	0,073±0,008	0,061±0,005	0,072±0,005
Nd	0,02±0,01	0,18±0,02	0,20±0,02	0,22±0,01
Sm	0,07±0,03	0,08±0,01	0,069±0,008	0,075±0,006
Eu	н.о.	0,044±0,005	0,036±0,002	0,040±0,003
Gd	0,05±0,03	0,060±0,007	0,062±0,005	0,067±0,004
Tb	н.о.	0,044±0,004	0,042±0,005	0,048±0,003
Dy	0,05±0,03	0,068±0,007	0,070±0,006	0,072±0,006
Ho	0,03±0,02	0,035±0,004	0,028±0,002	0,032±0,004
Er	н.о.	0,060±0,008	0,053±0,006	0,055±0,005
Tm	н.о.	0,033±0,002	0,030±0,002	0,033±0,005
Yb	0,05±0,03	0,069±0,009	0,063±0,007	0,06±0,01
Lu	0,03±0,01	0,033±0,004	0,023±0,005	0,027±0,003

н.о. – не обнаружено



Суспензионная ультразвуковая колонка также была использована для извлечения РЗЭ из других вин (Легенда Крыма, Крым, 2014; Алиготе, Крым; Красное сухое, Испания).

Помимо возможности использовать зерна сорбента размером в несколько микрон и при низком давлении, суспензионные колонки могут иметь еще одно преимущество. В отличие от классических набивных колонок, взвешенные в объеме зерна сорбента позволяют работать с образцами, содержащими растворимые высокомолекулярные вещества.

### **Выделение ДНК из образцов воды и почвы в суспензионных колонках**

Возбудители различных заболеваний (микроорганизмы, вирусы) могут быть распространены в различных объектах окружающей среды (воды, почвы), а также в бытовых водах. Идентификация ДНК возбудителей заболеваний в таких объектах может быть затруднена из-за их низкой концентрации в воде и вещественной неоднородности в почве. При этом в окружающей среде могут быть распространены высоковирулентные микроорганизмы, что делает задачу их своевременного обнаружения крайне важной при контроле эпидемиологической обстановки. Поэтому в настоящее время особенно актуальна задача эффективного выделения и концентрирования ДНК возбудителей различных заболеваний и последующего качественного и количественного определения.

Применение ультразвуковых полей для сорбционных процессов способствует интенсификации сорбции и десорбции на сорбенте извлекаемого вещества, в том числе нуклеиновых кислот. Методы определения ДНК патогенных микроорганизмов в больших объемах анализа отсутствуют. Поэтому для решения данной задачи был предложен метод сорбции ДНК с использованием магнитных сорбентов с оболочкой силикагеля. А для осуществления самого процесса применено устройство – суспензионная колонка.

В проведенных исследованиях для извлечения ДНК из почвы и воды предложено использование суспензионных колонок с магнитными сорбентами ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) при комбинированном действии акустического и магнитного полей. Применение ультразвуковой суспензионной колонки позволяет интенсифицировать сорбционный процесс за счет действия ультразвуковых полей, образующих, в свою очередь, вихревые потоки и тем самым, ускоряют диффузию веществ. Создаваемое ультразвуковое поле позволяет также удерживать частицы сорбента размером 5 мкм во взвешенном состоянии в суспензионных колонках, создавая таким способом взвешенную суспензию, удерживаемую в потоке жидкости. Было показано, что использование магнитного «фильтра» дает возможность применять большую массу сорбента, количественно удерживаемую даже когда акустическое поле не может полностью удержать в потоке пробы мелкие фракции сорбционного материала.

Использование суспензионных ультразвуковых колонок позволяет интенсифицировать, автоматизировать сорбционный процесс для выделения ДНК из воды и водных вытяжек почвы, также получить пригодные для ПЦР анализа образцы.

Нами были проведены эксперименты по выделению плазмидной ДНК *M.tuberculosis* из модельных образцов, где матрица была представлена в виде модельных образцов водопроводной воды (г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33) и водные вытяжки образцов почв. Образцы для анализа приготавливали путем добавления к воде и образцам почвы соответствующего количества ДНК (1000 копий/мкл). В воде и водных почвенных вытяжках проводили обработку лизирующим раствором (гуанидина тиоционат, тиоглицерол, тритон X-100). Каждый из полученных растворов вводился в систему суспензионной ультразвуковой колонки со скоростью 1 мл/мин. В системе последовательно проводили процессы сорбции ДНК на магнитном сорбенте ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , 5 мкм), отмывки сорбента, элюирования ДНК в 1 мл (для отмывки и элюирования использовали 70% раствор этанол и буферный раствор Tris-HCl 10 мМ соответственно). Для определения концентрации ДНК были отобраны по 100 мкл раствора, полученного при элюировании ДНК, затем был проведен анализ методом ПЦР-РВ с использованием калибровочных образцов на приборе АНК-32 (ИАП РАН, Россия). Ниже представлены результаты выделения ДНК из водных образцов (табл. 5).

*Выделение ДНК из водных образцов.* Для выделения ДНК из модельных растворов использовали магнитный сорбент с оболочкой силикагеля ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , 5 мкм), используемый для выделения ДНК из биологических материалов. Проведенные эксперименты по выделению ДНК показали, что количественное выделение ДНК с использованием суспензионной колонки достигается при объемной скорости потока 1 мл/мин. При увеличении скорости потока до 5 мл/мин в системе происходит резкое снижение степени выделения до 20% (впрочем, достаточное для дальнейшего определения методом ПЦР-РВ).

Снижение степени извлечения связано с уменьшением времени контакта ДНК с сорбентом, а также вымыванием частиц сорбента из объема колонки в которой действует ультразвук. Но благодаря магнитному полю вымываемые частицы удерживаются в колонке. Были проведены эксперименты по сравнению статического и динамического режимов выделения ДНК из модельных образцов водопроводной и бидистиллированной воды. Было установлено, что при использовании суспензионной ультразвуковой колонки в динамическом режиме удается сконцентрировать 90% ДНК из 10-200 мл бидистиллированной воды; при использовании статического метода удалось выделить 5% ДНК, а использование поликапиллярных колонок позволило выделить до 17% (табл. 5). Низкая степень извлечения статическими методами обусловлена потерями, возникающими на различных этапах выделения, а также

ограниченным объемом, указанным в протоколах по выделению нуклеиновых кислот из образцов (100-500 мкл).

**Таблица 5.** Сравнительные результаты выделения ДНК плазмиды *M.tuberculosis* различными методами из бидистиллированной и водопроводной воды ( $n=4$ ,  $P=0,95$ ), сорбент  $Fe_3O_4@SiO_2$

Метод (тип колонки)	Степень извлечения, %	
	Бидистиллированная вода	Водопроводная вода
Статический	5±2	3±2
Динамический (суспензионная колонка)	90±10	80±20
Поликапиллярные колонки (стекло)	15±3	10±3
Поликапиллярные колонки (-NH <sub>2</sub> )	17±3	15±2

Были проведены эксперименты по сравнению статического и динамического режимов выделения ДНК из водопроводной воды, а также опыты с использованием поликапиллярных колонок. Было показано, что из водопроводной воды при использовании суспензионных колонок в динамическом режиме удастся выделить ДНК плазмиды *M. tuberculosis* до 80%, в статическом до 3%, а с применением поликапиллярных колонок до 10-15%.

*Выделение ДНК из водных почвенных вытяжек.* При анализе образцов почв выделение ДНК осложняется большим содержанием разнообразных органических соединений, в частности гуминовых кислот, которые являются ингибиторами полимеразной цепной реакции, используемой при специфической индикации ДНК.

Существующие в настоящее время сорбционные и экстракционные методы выделения ДНК являются статическими и многостадийными, требующими применения длительных процедур. Наиболее часто используемые экстракционные методы выделения ДНК из водных вытяжек почв не позволяют очистить образец от сложных примесей, таких как гуминовые кислоты и другие соединения, что существенно затрудняет дальнейшую идентификацию генетического материала.

Для получения почвенных вытяжек использовалась навеска почвы (0,5-10 г) с содержащейся в ней ДНК; навеска суспендировалась в дистиллированной воде объемом (10-200 мл) в течение 10 минут, затем центрифугированием твердый осадок отделялся от раствора. Полученная надосадочная жидкость использовалась в дальнейшем для выделения из нее ДНК.

Водные вытяжки были получены из почв: дерново-подзолистой супесчаной (ДПС) и чернозема типичного легкосуглинистого (ЧТЛ). В процессе сорбционного извлечения ДНК было установлено, что для почв ДПС даже из больших объемов образца извлечение составляет до 80%, а для ЧТЛ до 60%, что вполне достаточно для детектирования ДНК. Различная степень извлечения ДНК из водных вытяжек почв, по всей видимости, связана с различным содержанием органического вещества в почве, которое могло

привести к снижению сорбции для ЧТЛ (содержание органического вещества по методу Тюрина: для ДПС – 2,01%, для ЧТЛ – 7,44%). Проведенные сравнительные эксперименты по выделению ДНК из почвенных вытяжек статическим методом не позволили определить содержание ДНК в образце, что может объясняться малым объемом пробы, взятой для анализа (100-500 мкл) и наличием ингибиторов в образце. Низкие значения степеней выделения с использованием поликапиллярных колонок также обусловлены малым исходным объемом анализируемого образца (2 мл) (табл. 6).

**Таблица 6.** Сравнительные результаты выделения ДНК плазмиды *M.tuberculosis* различными методами из водных вытяжек чернозема и дерново-подзолистой почвы при использовании различных колонок ( $n=4$ ,  $P=0,95$ )

Метод (тип колонки)	Степень извлечения, %	
	чернозем	дерново- подзолистая почва
Статический	н.о.	н.о.
Динамический (суспензионная колонка)	60±15	80±10
Поликапиллярные колонки (стекло)	10±3	20±5
Поликапиллярные колонки (-NH <sub>2</sub> )	12±5	25±3

н.о. – не обнаружено

Таким образом, впервые предложен проточный способ сорбционного выделения и концентрирования ДНК из воды и водных почвенных вытяжек с последующим их элюированием и определением с помощью ПЦР-РВ.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено теоретическое описание сил, возникающих в суспензионной колонке с удерживаемыми ультразвуковым полем частицами сорбента для оптимизации условий удерживания частиц в суспензионной колонке. Определена масса сорбента, удерживаемого в суспензионных колонках в зависимости от рабочих (скорости потока, интенсивности ультразвука) и конструкционных (объем колонки, геометрические размеры) параметров.

2. На основании оптимизации условий удерживания суспензий различных мелкозернистых сорбентов в ультразвуковых проточных колонках и исследования возможностей выделения и концентрирования аналитов из растворов различной природы разработан способ их пробоподготовки с использованием сорбентов с размерами 5-6 мкм.

3. Выбраны условия концентрирования аналитов в суспензионных колонках в зависимости от скорости потока, интенсивности ультразвука, массы и степени дисперсности сорбента. Показано, что увеличение массы сорбента более 20 мг, дисперсности сорбента и скорости потока более 2 мл/мин в суспензионной колонке приводит к вымыванию сорбента, а в случае с полидисперсными сорбентами происходит их фракционирование по размеру с удерживанием ультразвуковым полем частиц размером 5-10 мкм. На основе

экспериментальных и теоретических данных предложены оптимальные параметры работы суспензионной колонки для эффективного концентрирования веществ (масса сорбента 10-50 мг с размером частиц не менее 5 мкм, объемная скорость потока в суспензионной колонке 1 мл/мин, интенсивность ультразвука 10 Вт/см<sup>2</sup>, частота ультразвука 2,65 МГц).

4. Показано, что суспензионные ультразвуковые колонки могут быть использованы для концентрирования в динамическом режиме ионов металлов из водных растворов и природных вод, а также редкоземельных металлов из вин с последующим спектрометрическим определением.

5. Установлена возможность использования колонок для выделения в динамическом режиме и последующего определения ДНК *M.tuberculosis* в сточных водах и почвах методом ПЦР-РВ. Сравнение со стандартными методами выделения ДНК (статический режим-«ручной», с применением поликапиллярных колонок) выявило, что использование суспензионных колонок позволяет сократить количество стадий выделения, увеличить объем анализируемого раствора до 200 мл, автоматизировать процесс выделения. Использование комбинированного действия ультразвукового и магнитного полей в суспензионных колонках при выделении ДНК позволяет увеличить массу магнитного сорбента, что повышает степень извлечения аналита по сравнению с существующими методами.

#### **Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:**

1. **Дженлода Р.Х.**, Князьков Н.Н., Макарова Е.Д., Шарфарец Б.П., Шкинев В.М. Теоретическое описание удерживания частиц в ультразвуковой суспензионной колонке // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. №3. С. 44-55.

2. Коншина Дж.Н., Коншин В.В., **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Данилова Т.В., Карандашев В.К. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 485-493.

3. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Данилова Т.В., Темердашев З.А., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Суспензионные колонки с удерживаемыми в ультразвуковом поле зернистыми сорбентами для выделения и определения редкоземельных элементов в винах // Журнал аналитической химии. 2015. Т.70. № 12. С. 1264-1270.

4. **Dzhenloda R.Kh.**, Petrov D.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. DNA recovery from environmental samples on suspension columns under a combined action of ultrasound and magnetic fields followed by polymerase chain reaction detection // Mendeleev Communications. 2017. V. 27. P. 302-303.

5. Аюпова В.В., **Дженлода Р.Х.**, Данилова Т.В. Разделение микро- и наночастиц в ультразвуковой суспензионной колонке // Успехи химии и химической технологии. 2018. Т.32. №10. С. 8-10.

6. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Данилова Т.В. Концентрирование веществ с использованием ультразвуковых суспензионных колонок / Тезисы докладов «Второй съезд аналитиков России», Москва, 23-27 сентября 2013 г., С.454.

7. **Дженлода Р.Х.**, Коншина Д.Н, Шкинев В.М., Коншин В.В., Данилова Т.В. Сорбционное концентрирование металлов на силикагелях модифицированных формазановыми группами / Тезисы докладов «Второй съезд аналитиков России», Москва, 23-27 сентября 2013 г., С.456.

8. Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., **Dzhenloda R.Kh.**, Danilova T.V., Knyazkov N.N., Temerdashev Z.A. Ultrasound-assisted retention of bead sorbents in columns for the recovery of trace elements from aqueous samples / Book of abstracts, 1st International conference on ultrasonic-based applications: from analysis to synthesis «ULTRASONICS-2014», Lisbon, Portugal, 15-17 September 2014, P. 65.

9. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Прудковский А.Г., Князьков Н.Н., Данилова Т.В., Спиваков Б.Я. Теоретическое описание процесса удерживания частиц сорбента в ультразвуковом поле стоячей волны при сорбции из потока раствора / Тезисы докладов IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар, 28 сентября – 04 октября 2014 г., С. 68.

10. Шкинев В.М., **Дженлода Р.Х.**, Данилова Т.В., Карандашев В.К., Темердашев З.А., Спиваков Б.Я. Сорбционное концентрирование редкоземельных элементов при анализе вин / Тезисы докладов IV Всероссийского симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар, 28 сентября – 04 октября 2014 г., С.207.

11. Spivakov B., **Dzhenloda R.**, Petrov D., Kurochkin V., Knyazkov N., Shkinev V. Dynamic recovery and determination of DNA in solutions using ultrasound suspension columns and magnetic sorbents. // Book of abstracts, EUROANALYSIS XVIII 18 th edition of EuroAnalysis. The European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux, France, 6-10 September 2015, P. 291.

12. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Петров Д.Г., Князьков Н.Н., Курочкин В.Е., Спиваков Б.Я. Концентрирование и определение ДНК в больших объемах растворов с использованием суспензионных колонок и комбинации ультразвукового и магнитного полей / Тезисы докладов I Всероссийской конференции с международным участием «Химический анализ и медицина», Москва, 9-12 ноября 2015 г., С. 26.

13. **Dzhenloda R.Kh.**, Petrov D.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. Ultrasound and magnetic fields in the determination of dna in soil. / Book of abstracts, ISEAC 39, Hamburg, 19 - 22 july, 2016, <http://www.iseac-conferences.org/index.php/2-uncategorised/114-poster-group-1>.

14. **Дженлода Р.Х.**, Петров Д.Г., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Спиваков Б.Я. Выделение ДНК из почвы с использованием стоячих ультразвуковых волн и магнитного поля // Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика -2016», Углич, 26 июня-2 июля 2016 г., С.48.

15. Shkinev V.M., **Dzhenloda R.Kh.**, Danilova T.V., Spivakov B.Ya. Separation and preconcentration of particles and solutes before analysis using ultrasonic standing waves. // Book of abstract, 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Application, Heraklion, Greece, 17-22 September 2017, P. 9.

16. Spivakov B.Ya., **Dzhenloda R.Kh.**, Shkinev V.M., Petrov D.G. Flow sample preparation using standing wave ultrasound and magnetic fields in the determination of nucleic acids by real-time polymerase chain reaction // Book of abstract, 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Application, Heraklion, Greece, 17-22 September 2017, p.111.

17. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Данилова Т.В. Разделение и концентрирование частиц и растворенных веществ в поле стоячей ультразвуковой волны / Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, Москва, 8-13 октября 2017 г., <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf>. С. 247.

18. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М. Разделение и концентрирование частиц и растворимых веществ в ультразвуковых стоячих волнах / Тезисы докладов V Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар, 07–13 октября 2018 г., С. 120.

19. Шкинев В.М., **Дженлода Р.Х.**, Данилова Т.В., Аюпова В.В., Спиваков Б.Я. Разделение и концентрирование частиц в ультразвуковых стоячих волнах / Тезисы докладов V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар, 07–13 октября 2018 г., С. 134.

20. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Петров Д.Г., Спиваков Б.Я. Ультразвуковая суспензионная колонка для анализа *Mycobacterium tuberculosis* с использованием наноструктурированного магнитного сорбента / Тезисы докладов XIII Международной научной конференции «Актуальные вопросы биологической физики и химии БФФХ – 2018», Севастополь, 17 - 21 сентября 2018 г. С.43-45.

21. **Дженлода Р.Х.**, Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. Ультразвуковые стоячие волны в анализе различных объектов / VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, 26 сентября по 2 октября 2021 г., г. Краснодар, Россия, [https://www.analytconf.ru/files/2021/analytconf2021-nauchnaya-programma-simpoziuma\\_v4.pdf](https://www.analytconf.ru/files/2021/analytconf2021-nauchnaya-programma-simpoziuma_v4.pdf) С. 8

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научным руководителям д.х.н. Шкиневу В.М. и чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Спивакову Б.Я. за неоценимую помощь, внимание и поддержку на протяжении всех этапов работы, участие в обсуждении результатов и получение ценных рекомендаций; Даниловой Т.В. за помощь в проведении исследований; д.х.н., чл.-корр. РАН Колотову В.П., д.х.н., чл.-корр. РАН Хамизову Р.Х., д.х.н. Федотову П.С., д.х.н. Марютиной Т.А. за участие в обсуждении полученных результатов; сотрудникам Института аналитического приборостроения РАН д.т.н. Курочкину В.Е., к.т.н. Князькову Н.Н., Петрову Д.Г., Антифееву И.Е.; к.х.н. Карандашеву В.К. за вклад в экспериментальную работу в части проведения анализа исследуемых образцов; всем сотрудникам лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН.