

Раздел 1. Учебная дисциплина «Теоретические основы неорганической химии»

Ситуационные задания

1. Предложите кинетический эксперимент, который позволил бы установить, происходит ли замещение в исследуемом октаэдрическом комплексе по механизму D или I_d .

Решение

В октаэдрическом комплексе замещение может протекать либо по диссоциативному механизму (D), либо диссоциативной активации (I_d). Различие между ними будет проявляться в наличии зависимости скорости замещения от концентрации входящего лиганда. В первом случае скорость замещения не будет зависеть от концентрации входящего лиганда, а во втором – будет возрастать прямо пропорционально концентрации входящего лиганда

2. Предложите способ управления направлением замещения в октаэдрическом комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$. Какой лиганд следует поместить на место лиганда X для того, чтобы замещение осуществлялось в *транс*-положение по отношению к лиганду X ?

3. Предложите способ определения того, является ли синтезированный комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ *цис*- либо *транс*-изомером.

4. Предложите составы тетраэдрических комплексных соединений кремния, обеспечивающих при замещении протекание атаки с «фронта» и «тыла», т. е. с обращением и сохранением конфигурации.

Литература

1. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. Т. 2 . М.: Мир , 2004.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия: Строение вещества и реакционная способность (перевод 3-го издания). М; Химия, 1987.
3. Тоуб М., Берджесс Дж. Механизмы неорганических реакций. М:Бином. Лаборатория знаний, 2012.

Раздел 2. Учебная дисциплина «Физические методы исследования»

Ситуационные задания

1. Предложите метод исследования глубины диффузионного проникновения атомов никеля в образце, представляющем собой пленку никеля на кремнии, прогретую при 400 °С.

Решение

Для изучения диффузии никеля в кремний можно использовать три метода: 1) метод вторично-ионной спектроскопии в сочетании с ионным

травлением; 2) метод оже-электронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением; 3) метод обратного резерфордовского рассеяния. Первые два метода являются разрушающими и предполагают создание ионного кратера травления, достигающего границы раздела «никель-кремний». Третий метод является неразрушающим; при этом возможности получения пространственного профиля распределения концентрации никеля в образце будет определяться большим различием в величине кинематических факторов для никеля и кремния, в результате чего сигнал, связанный с никелем, будет проявляться отдельно от сигнала, связанного с кремнием.

2. Предложите метод определения доли окисленного никеля, образовавшегося при длительном хранении порошка, полученного химически осаждением из раствора.

3. Предложите неразрушающий метод определения концентрации мышьяка в образце обоев начала XIX века (музейный экземпляр).

4. Предложите метод определения концентрации дисульфидных мостиков в волосах и ее изменения под действием испытываемого косметического средства по уходу за волосами (дисульфидные мостики отвечают за прочность и структуру волос).

5. Предложите метод определения количества лигандов в сольватной оболочке для сольватированного электрона в жидком аммиаке.

Литература

1. Ярышев Н.Г., Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе : Учебное пособие / Н. Г. Ярышев, Ю. Н. Медведев, М. И. Токарев, А. В. Бурихина, Н. Н. Камкин - М. : Прометей, 2015. - 196 с.

2. Физические методы исследования в химии : учебное пособие / В.В. Луков, И.Н. Щербаков ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-дону : Издательство Южного федерального университета, 2016. – 216 с.

3. Оджаев В.Б., Свиридов Д.В., Карпович И.А., Понарядов В.В. Современные методы исследования конденсированных материалов. Минск: БГУ, 2003.

4. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М:Мир, АСТ, 2003.

Раздел 3. Учебная дисциплина «Современная аналитическая химия»

Ситуационные задания

Тема 1. Биосенсоры

1. С помощью биосенсора необходимо контролировать уровень глюкозы в крови в диапазоне концентраций 4–8 мМ. Можно ли данный моносахарид анализировать с помощью имеющегося амперометрического ферментного биосенсора, если величина константы Михаэлиса фермента составляет 4мМ.

Решение

В качестве биологического распознающего компонента биосенсора служит фермент, который иммобилизован на поверхности электрода. Ферментативные методы анализа основаны на использовании зависимости скорости катализируемой ферментом химической реакции от концентрации реагирующих субстратов и фермента. Количественное соотношение между концентрацией субстрата и скоростью ферментативной реакции, описывается уравнением Михаэлиса–Ментен. Входящие в уравнение кинетические параметры, константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции, используют для характеристики эффективности работы фермента. Величина константы Михаэлиса (K_M) фермента определяет динамический диапазон работы биосенсора. Верхняя граница определяемых концентраций субстрата (S) ограничена величиной константы Михаэлиса–Ментен. Для определения субстрата (аналита) в пробе его концентрация должна быть меньше величины K_M фермента ($[S] \ll K_M$ в этом случае скорость реакции пропорциональна $[S]$). На практике часто используют соотношение $[S] < 0,1K_M$. В результате, фермент с K_M , равной 4 мМ, не подходит для надежного анализа указанного диапазона глюкозы, так как $[глюкоза] \geq K_M$ фермента. Для определения указанного уровня глюкозы в пробе нужно использовать фермент с более высоким значением K_M . На практике величину K_M повышают, используя конкурентный ингибитор.

2. В плазме крови необходимо контролировать уровень антибиотика (ампициллин) *в режиме реального времени*. В наличии есть флуоресцентный ДНК-аптамерный сенсор («молекулярный маяк», ММ). Подходит ли ММ для анализа в таком формате? Что является аналитическим сигналом аптосенсора, можно ли увеличить чувствительность ММ, используя наноструктуры.

3. Необходимо проверить мясную продукцию на содержание в ней генетически модифицированной сои. Какой вид ДНК-сенсора лучше для использовать для этих целей? Для изучения взаимодействия ДНК с лекарственными соединениями также широко используют ДНК-сенсоры, какие? Какие события будут происходить в измерительной ячейке каждого ДНК-сенсора при распознавании аналита в пробе.

4. Необходимо провести экспресс-анализ пестицида (карбосульфат) в органическом экстракте, полученном из апельсинового сока. В наличии есть иммунный пьезоэлектрический биосенсор, биорецептором которого являются антитела, обладающие высоким сродством к данному пестициду. Можно ли использовать данный биосенсор для анализа, если нет, то предложите другой аффинный биосенсор.

5. В комплексной биопrobe определяют очень низкие (пМ) концентрации биомаркера (антиген, Ag) с помощью иммунного оптического сенсора. Данный аналит взаимодействует с распознающими биорецепторами

– антителами (Ат), иммобилизованными на поверхности оптического трансдьюсера, образуя при этом слой Аг-Ат толщиной 50 нм. Какой из двух указанных сенсоров – сенсор на основе поверхностного плазмонного резонанса, оптоволоконный внутренний сенсор – лучше выбрать для данного анализа? Обоснуйте ответ.

Тема 2. Аналитические микрочипы. Наноразмерные структуры в биоанализе

1. Мультиплексный анализ биомаркеров. В комплексной биопробе (объем 10 мкл) необходимо одновременно определить 50 белков-биомаркеров. Какой вид биологического чипа можете предложить для данного анализа?

Решение

Для анализа следует использовать суспензионный биочип со спектральным кодированием. Элементом чипа является биоконъюгат, представляющий собой кодированную микросферу, на поверхности которой иммобилизованы молекулы-зонды (например, высокоспецифичные моноклональные антитела), специфичные только к одному виду аналита. Код микросферы служит для визуализации взаимодействия молекулы-зонда и аналита на ее поверхности. Спектральное кодирование заключается в том, что внутри микросферы находятся два (реже три) органических флуорофора в определенных пропорциях, интенсивность их эмиссии – идентификационный код. Каждая микросфера имеет свою уникальную флуоресценцию (цвет) и ей присваивается уникальный номер. Если код состоит из 2-х органических флуорофоров, то получают 100 типов кодированных частиц (100 цветов), т.е. можно определить 100 аналитов одновременно в одной пробе за один раз. Количественный анализ выполняется с применением молекулы-репортера, меченной флуорофором. При наличии аналита в пробе образуется комплекс: кодированная микросфера – аналит – молекула-репортер. Интенсивность сигнала метки репортера пропорциональна концентрации аналита, а флуоресценция кода свидетельствует о качестве аналита.

2. Для проведения мультиплексного анализа используют классический суспензионный чип со спектральным кодированием (код составляют два органических флуорофора), для регистрации аналитического сигнала которого необходим дорогой проточный цитофлуориметр с двумя лазерами. Предложите суспензионный чип, который позволит использовать только один лазер, что упрощает процедуру анализа и экономически выгодно.

3. Необходимо провести экспресс-анализ наркотика в биопробе. Предложите для этого суспензионный чип на основе биоконъюгатов Au-наночастиц (НЧ), и укажите, на чем основан принцип его действия?

4. Изучение поведения молекул в условиях опухоли требует

одномолекулярного детектирования. Какой плазмонный наносенсор подходит для этих целей?

5. В фармацевтике для скрининга препаратов и оптимизации дозы препарата используют градиенты концентраций химических реагентов. Классические методы создания стабильных долгосрочных концентрационных градиентов сложны и требуют много времени. Какие микроаналитические системы широко применяют в качестве градиент-форматора, на чем основано создание градиента в таких системах?

Тема 3. Масс-спектрометрия с «мягкими» методами ионизации и ее тандемы

1. Необходимо идентифицировать отпечатки пальцев на предмете (например, сумка). Какой вид масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации нужно выбрать для решения данной задачи?

Решение

Масс-спектрометрия с десорбционно-электроспрейной ионизацией (ДЭСИ МС) позволяет проводить анализ в реальном времени. При анализе отпечатков пальцев в судебно-медицинских расследованиях (на основе полученных липидных «подписей» (набор липидов индивидуума) можно определить возраст, этническую принадлежность и пол с достаточной точностью, а также обнаружить взрывчатые вещества, токсины и наркотики на одежде, кожных покровах. Для этого используют визуализирующую ДЭСИ МС. Визуализирующая масс-спектрометрия (ВМС) – это прямой неdestructивный анализ (био)органических молекул в образце. ВМС – метод визуализации пространственного распределения соединений в образце путем определения их молекулярных масс. Получают молекулярные карты: значения m/z – местоположение молекулы в образце. В ДЭСИ МС десорбция/ионизация молекул с/на поверхности образца происходит при температуре и давлении окружающей среды (комнатная температура и атмосферное давление) с помощью потока растворителя (поток заряженных микрокапель) в открытом пространстве.

2. Проведение научно-исследовательской работы требует изучение механизма реакции, в ходе которой образуются короткоживущие интермедиаты. Какой вид масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации позволит сделать это наилучшим способом в режиме реального времени?

3. Порошок казеина (фосфопротеин, в структуре содержит остатки фосфорной кислоты) широко используется для увеличения количества белка при производстве различных продуктов питания (например, сыры, йогурты, хлебобулочные изделия и др.). Предложите метод масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации для надежного доказательства того, что казеин присутствует в пробе белкового порошка без проведения предварительного химического или ферментативного гидролиза белка.

Литература

1. Юркова, И.Л. Биоаналитика : учеб. пособие для студ. учреждений высш. образования, обуч. по различным направлениям группы спец. Химия / И.Л. Юркова ; БГУ. – Минск : РИВШ, 2024. – 336 с.
2. Юркова, И.Л. Нанобиоаналитика : учеб. пособие для студ. учреждений высш. образования по спец. Фундаментальная химия, Химия лекарственных соединений, Химия (научно-производственная деятельность), Химия (фармацевтическая деятельность) / И.Л. Юркова ; БГУ. – Минск : БГУ, 2019. – 195 с.
3. Материалы на образовательном портале БГУ (видео-презентации по теме «Масс-спектрометрия с «мягкими» методами ионизации ее тандемы») в курсе «Современная аналитическая химия» (кафедра аналитической химии БГУ).

Раздел 4. Учебная дисциплина «Инструментальные и хроматографические методы анализа»

Ситуационные задания

1. С целью снижения мешающего влияния KCl , вытекающего из электрода сравнения, на потенциал ИСЭ, концентрацию KCl в электроде сравнения снизили до $0,01M$. Как повлияет подкисление исследуемого раствора соляной кислотой до $pH\ 2$, или подщелачивание раствором $NaOH$ до $pH\ 12$ на величину э. д. с., если ионы H^+ и Na^+ не оказывают влияния на потенциал K^+ -СЭ? Концентрация KCl в исследуемом растворе равна $0,001M$. Подвижности ионов K^+ , H^+ , Cl^- , Na^+ , OH^- равны (8,00; 37,6; 8,11; 5,47; 20,6) $10^{-9}cm^2c^{-1}Дж^{-1}моль$. Изменением коэффициентов активности ионов калия при подкислении (подщелачивании) раствора пренебречь.

Решение

Подкисление приведет к снижению значения э. д. с., а подщелачивание к повышению значения э. д. с. При схематической записи гальванической ячейки электрод сравнения помещается слева от раствора. Если в растворе присутствуют ионы водорода, то вследствие их аномально высокой подвижности положительная обкладка ДЭС, возникающего на границе с вытекающим из электрода хлоридом калия, будет расположена слева, а отрицательная – справа. Это соответствует потоку положительного электричества справа налево и, согласно пункту 3 Стокгольмской конвенции, возникающий потенциал будет отрицательным. При контакте с раствором щелочи наблюдается противоположная картина – левая обкладка ДЭС будет заряжена отрицательно в связи с высокой подвижностью гидроксид-ионов, а правая – положительно, т. е. поток положительного электричества направлен слева направо. Поэтому, согласно пункту 3 Стокгольмской конвенции, возникающий потенциал будет положительным.

2. Почему определение фторид-ионов с помощью LaF_3 -ИСЭ рекомендуют проводить в присутствии ацетатного буфера? Как повлияет снижение или повышение pH на результаты определения (оцените знак

погрешности). Почему в ацетатный буфер рекомендуют дополнительно вводить цитрат или трилон Б?

3. В лабораторию поступили образцы сильвинита, доломита, поваренной соли для количественного определения калия и/или натрия. Предложите самый рациональный метод для анализа этих проб.

4. Определение марганца и хрома при совместном присутствии основано на их предварительном окислении до перманганата- и дихромат-ионов с помощью персульфата аммония и их дальнейшем спектрофотометрическом определении. Однако при определении концентрации ионов методом калибровочного графика получились неверные результаты. Предложите способ одновременного определения перманганата и дихромата при совместном присутствии (подсказка: спектры поглощения перманганата и дихромата в видимом диапазоне излучения частично перекрываются).

Литература

1. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа : учебное пособие для вузов / А.А. Ганеев, И.Г. Зенкевич, Л.А. Карцова [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 332 с.

2. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : учебник для вузов / М.И. Булатов, А.А. Ганеев, А.И. Дробышев [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. – 4-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 584 с.

3. Методы и достижения современной аналитической химии: учебник для вузов / Г.К. Будников, В.И. Вершинин, Г.А. Евтюгин [и др.] ; под ред. В.И. Вершинина. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 588 с.

4. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа : учебное пособие / А.И. Жебентяев. – М. : ИНФРА-М, 2021. – 206 с.

5. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2021. – 360 с.