

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С. Курнакова РАН  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН по АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
МГУ имени М.В.Ломоносова  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЗАО НТЦ «БиАСеп»**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ  
И  
КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ**

**Материалы  
Всероссийской конференции**

**Краснодар 2013**

**Всероссийская конференция  
«Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»  
Краснодар, 26 мая - 31 мая 2013 г.**

**Организационный комитет**

Шпигун О.А., член-корр. РАН – председатель  
Темердашев З.А., д.х.н. – зам. председателя  
Буряк А.К., д.х.н. – зам. председателя  
Татаурова О.Г., к.х.н. – ученый секретарь  
Барам Г.И., д.х.н.  
Варламов В.П., д.х.н.  
Карцова Л.А., д.х.н.  
Киселева Н.В., к.х.н.  
Красиков В.Д., д.х.н.  
Курганов А.А., д.х.н.  
Лобачев А.Л., д.х.н.  
Пирогов А.В., д.х.н.  
Рыбальченко И.В., д.х.н.  
Селеменев В.Ф., д.х.н.  
Смоленков А.Д., к.х.н.  
Спиваков Б.Я., член.-корр. РАН  
Яшин Я.И., д.х.н.

**Конференция проводится при финансовой поддержке**

Российского фонда фундаментальных исследований,  
Российской академии наук,  
организаций и фирм:

ФГУП "Антидопинговый Центр"  
ООО "Аджилент Текнолоджиз"  
ЗАО "МС-АНАЛИТИКА"  
ООО "БРУКЕР"  
ООО "Интераналит-регион"  
ООО НЦ "Ленхром"  
Абакус Аналитические Системы ГмбХ  
ЗАО "Экрос-Инжиниринг"  
ООО "Спектроника"  
ООО "Агентство Химэксперт"  
ООО "Бекмен Культер"  
ООО "АГ Аналитэксперт"  
ЗАО "БиоХимМак СТ"  
ООО "Люмэкс Маркетинг"  
ООО "Галахим"  
ООО "МС Сервис"

# 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ И ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Яшин Я.И., Яшин А.Я.

ООО «Интерлаб», г.Москва

[yashinchrom@mail.ru](mailto:yashinchrom@mail.ru), [yashin@interlab.ru](mailto:yashin@interlab.ru)

В докладе рассмотрены новые хроматографические методы, новые приборы и их применения.

Основные усилия направлены на повышение разделительной способности колонок, уменьшению времени разделения и снижения пределов детектирования. В последние годы развивается новый метод – ультра высокоэффективная жидкостная хроматография (УВЭЖХ). В этом методе используются колонки, заполненные зернами сорбента менее 2 мкм, что позволяет получить высокую эффективность, высокую скорость разделения и большую чувствительность. Однако плата за эти характеристики высокая – необходимость применения насосов высокого давления (от 500 атм до 1200 атм), специальных дозирующих устройств и детекторов с микроячейками, т.е. необходима разработка новых приборов. Ведущие фирмы уже серийно выпускают подобную хроматографическую аппаратуру. Вызывает большой интерес гидрофильная ВЭЖХ, которая расширяет аналитические возможности жидкостных хроматографов при разделении и анализе полярных соединений.

Масс-спектрометрические детекторы выходят на первое место по частоте применения как в газовой хроматографии, так и в ВЭЖХ. Особенно большие успехи в развитии МС-ВЭЖХ в идентификации новых активных соединений в биологических жидкостях, экстрактах лекарственных трав, в исследованиях в метаболомике.

Есть достижения в развитии флуориметрических, электрохимических детекторов и детектора по светорассеиванию. Достижимы пределы детектирования на уровне пико, фемто и даже атто граммов. В течение последних пяти лет разработаны новые модели газовых, жидкостных и ионных хроматографов, причем как лабораторных, портативных, так и промышленных. В докладе дан анализ этих разработок. Большая активность в нашей стране в разработке промышленных потоковых газовых хроматографов, выпускается уже 6 типов таких хроматографов. Все чаще хроматографы стали применяться как анализаторы конкретных смесей.

Десятки новых сорбентов и колонок предложены для разных методов хроматографии, больше всего для метода ВЭЖХ. Новые сорбенты чаще всего более селективны и более стабильны. Постоянно совершенствуются монолитные колонки. В газовой хроматографии в качестве неподвижных фаз применяются ионные жидкости. Для концентрирования предложен новый быстрый, эффективный, надежный способ с использованием высаливающего эффекта.

Описано много новых применений хроматографических приборов в жизненно важных областях: медицина, пища, экология, фармацевтика, судебная медицина. Огромные успехи в биоаналитической ВЭЖХ, бионанотехнологии, молекулярной медицине, экспрессной диагностике болезней по анализам биомаркеров хроматографией, в определениях биоантиоксидантов в растениях.

Проблема терроризма ставит новые вызовы хроматографии – это анализ взрывчатых и отравляющих веществ.

Разработаны и совершенствуются портативные газовые хроматографы для анализа выдыхаемого воздуха. В сложных анализах многокомпонентных смесей методом ВЭЖХ часто используется хемометрика.

## HOW TO UNDERSTAND SELECTIVITY AND EFFICIENCY OF MODERN HIGH PERFORMANCE ION EXCHANGERS

*Hessel, M., Köhler, E., Lungfiel, K., Riess, A., Teiz, A., Windhaus, J., and Seubert, A.*

*Philipps-Universität, Chemistry Department, Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg, Germany, [seubert@staff.uni-marburg.de](mailto:seubert@staff.uni-marburg.de)*

The development of high performance ion exchangers started more than 90 years ago when the first polymer based ion exchangers appeared. Some of today's most efficient ion exchange columns use very small derivatives of these materials as so called "latex" particles. In the meanwhile there are numerous attempts to create high performance ion exchangers with varying success with regard to the observed efficiency and the manipulation of the selectivity. This talk will try to summarize and to discuss the major concepts to explain the observed behavior of today's ion exchange columns.

Main goal of today's development are the increase of the efficiency and the manipulation of the selectivity to meet the requirements of upcoming analytical challenges. The efficiency goal is set by typical values observed for partition chromatography, e.g. reduced plate heights around 2. The key factors ruling efficiency are mass transfer kinetics, flow dynamics in the packed bed, the construction principle of the ion exchanger and the equivalence of all exchange sites inside a column. A specific problem of ion exchangers is peak tailing for some analytes on some materials. A look at the fundamentals will clarify why the ion exchange mechanism will be always behind partitioning when looking at efficiencies.

The selectivity issue must be discussed for anion and cation exchange chromatography separately. The cation story is rather short as the main application separates mono- and divalent inorganic cations together with amines. The miracle in this separation is the small gap between alkaline and alkaline earth metal ions. We will present several suggestions how it might work. A cation specific option is the eluent composition with complexation/chelation as selectivity tool.

Anion separations are the big business in ion exchange chromatography. The anions span from inorganic ions over organic acids, sugars and small or medium sized biomolecules. The observed selectivity generates from the local ion exchange capacity, the functional group and its surrounding, the non-ionic interactions and not at least from electroselectivity using small and big differences between analytes to be separated. The main discussion can be attributed to some key analytes such as fluoride, bromate or sulfate, which can be used as diagnostic tool to learn more about the construction principle of an ion exchange column.

## **ВЭЖХ ГИБРИДНЫХ СОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

*Красиков В.Д.<sup>1,2</sup>, Горшков Н.И.<sup>1,2</sup>, Похвоцев Ю.В.<sup>1</sup>, Мурко А.Ю.<sup>2</sup>, Малахова И.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31*

<sup>2</sup>*Научный центр БиаХром, г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31, e-mail: lenchrom@hq.macro.ru*

Водорастворимые физиологически активные полимеры (ФАП) находят в настоящее время все более широкое применение в биохимии, медицине и биотехнологиях. Из синтетических высокомолекулярных соединений используют карбоновые и гетерогенные полимеры – полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, поливинилоалкоголь и некоторые другие. Интерес к ФАП вызван тем, что они представляют собой уникальный класс соединений, позволяющий осуществлять целевой транспорт низкомолекулярных терапевтических или диагностических векторов в определённые органы и ткани и, в известной степени, представляют собой мимические аналоги природных макромолекул.

Перспективным путем модификации ФАП биологически активными веществами - векторами с получением гибридных полимерных систем с полифункциональной активностью является использование в качестве полимера носителя поли-N-винилпирролидона (ПВП) и других водорастворимых поли-N-виниламидов. ПВП хорошо изучен с фармакологической точки зрения и практически безвреден. Однако в структуре таких поли-N-виниламидов отсутствуют высокореакционные химические группы, позволяющие присоединять биологически активных веществ к синтетическому полимеру носителю ковалентными или ван-дер-ваальсовыми связями.

С этой точки зрения, для разработки методов целевого транспорта радиоизотопов и противоопухолевых препаратов, создания радиофармацевтических средств нового поколения для диагностики и лечения опухолей предложен подход, заключающийся в использовании систем, состоящих из водорастворимых сополимеров с введёнными активными группами в полимерную матрицу, целевого вектора, радиоизотопа и/или цитостатика. При этом все компоненты системы должны обладать собственной биологической активностью, а их суммарное действие – синергическим эффектом, приводящим к усилению общей противоопухолевой активности.

В качестве водорастворимых физиологически активных полимеров были синтезированы сополимеры N-винилпирролидона с N-аллиламином (VP-co-AA) и сополимеры винилформамида с N-виниламингидрохлоридом (VP-co-VAГ) различного состава и молекулярной массы. На их основе получены полимерные комплексы, содержащие в качестве лигандов остатки N-аллилиминодиуксусной кислоты (ИДУК) или 1,4,7,10-тетраазоциклодекан-1,4,7,10 тетрауксусной кислоты (ДОТА), способные образовывать металлполимерные конъюгаты, в том числе и с радионуклидами.

Указанные полимерные комплексы с ДОТА были получены впервые для ФАП. Разработаны методы введения в сополимеры виниламидов пептидных векторов – аналогов люлиберина, которые обеспечивают проникновение полимерного носителя с радиофармпрепаратом в опухолевые клетки, поскольку подобные гибридные сополимерные системы проявляют высокую аффинность к соответствующим рецепторам, локализованным на мембране опухолевых клеток с образованием соответствующих гидразонов или оксимов.

Работа поддержана грантами РФФИ №12-03-0068 и №12-08-01-016.

## **МИКРОЭМУЛЬСИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ - НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТ АНАЛИТИКА**

*Пирогов А.В., Штигун О.А.*

*Химический факультет Московского государственного университета имени*

*М.В. Ломоносова*

*119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.*

В современной ВЭЖХ актуальной является задача экспрессного, одновременного изократического определения веществ, сильно отличающихся по своей полярности. Другой проблемой является определение следовых количеств самых разнообразных соединений в объектах со сложной многокомпонентной матрицей. В большинстве случаев предлагается использование масс-селективных детекторов (что позволяет для ряда объектов отказаться от пробоподготовки), либо проведение хроматографического разделения на колонке с уникальной неподвижной фазой, специально предназначенной для определенного набора веществ. Минусы таких подходов очевидны: они являются сильно специфичными, а также требуют дорогостоящего оборудования и расходных материалов.

В 1992 году было предложено использовать микроэмульсии в качестве подвижной фазы для жидкостной хроматографии. Микроэмульсии используют в вариантах капиллярной электрокинетической хроматографии, но метод микроэмульсионной жидкостной хроматографии (МЭЖХ) должного развития не получил. Однако, представляется интересным изучение поведения микроэмульсий в качестве подвижных фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Состав микроэмульсии, используемой в качестве подвижной фазы, можно варьировать в широких пределах и, таким образом, изменять элюирующую силу, что, например, позволит одновременно в изократическом режиме определять гидрофильные и гидрофобные соединения.

Будут обсуждены:

- Типы микроэмульсий и способы их получения;
- Зависимости между составом микроэмульсии и ее элюирующей силой, давлением в хроматографической системе.
- Совместимость микроэмульсий с различными вариантами детекторов (спектрофотометрический, флуоресцентный, электрохимический и др.).
- Возможности применения микроэмульсий для пробоподготовки объектов со сложной матрицей (лекарственные средства в кремовой и мазевой формах, биологические жидкости, продукты питания).
- Варианты использования микроэмульсий в качестве реактора для предколоночной дериватизации.

Продемонстрированы преимущества микроэмульсий для пробоподготовки лекарственных препаратов и биологических жидкостей. Разбавление образца микроэмульсией позволяет экспрессно и количественно извлекать определяемые вещества из анализируемой пробы, кроме того, это позволяет избежать метаболизма определяемых соединений в процессе пробоподготовки.

## BIOSENSORS AS DETECTORS IN HIGH PERFORMANCE SEPARATION TECHNIQUES

Trojanowicz, M.

Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland  
[trojan@chem.uw.edu.pl](mailto:trojan@chem.uw.edu.pl)

Biosensors are analytical devices incorporating a biological material or a bio-mimic e.g. tissue, microorganisms organelles, cell receptors, enzymes, antibodies, nucleic acids etc. intimately associated with or integrated with a physicochemical transducers using optical, electrochemical, thermometric, piezoelectric or magnetic properties [1]. They have a solid place in contemporary analytical chemistry, as this is evident from their very strong position on the market of analytical instruments, mass production of many of them, uncounted applications in various fields, number of patents, books and papers, and a very large research potential directed for this field in academia and industry. This is field of modern science and technology, which immediately adapts current achievements and discoveries in various branches of science, electronics, material science and mechanics. In numerous routine analytical applications sensors successfully compete with other analytical instrumentation and methods, and their one of the most significant feature is orientation of its progress towards design of instruments for direct use by, so called, end-users e.g. for personal and field monitoring. Limitations in their applications result mostly from limited selectivity of transducers, interfering effects in complex matrices and limited stability of isolated biological systems of molecular recognition.

Hyphenation of biosensing with separation methods can be realized practically with all types of biosensors, and many different electromigration and column chromatographic methods [2]. This can be a very efficient way of the improvement of selectivity of biosensing, and with suitable design of the flow-through cell and whole measuring setup with on-line sample processing it allows also to improve sensitivity of whole analytical procedure. In such determinations the molecular recognition can be based on the use of enzymes, antibodies, but also a single cells of plant tissues. Another especially valuable application of this concept is design of multi-analyte detection systems with application of enzymes that catalyze reactions of a group of products, or are inhibited by a group of similar compounds. Similar application may find also polyclonal antibodies as molecular recognition elements. The application of biosensors as detectors, due to their selectivity allows also to simplify the sample processing steps in case of a heavy loaded matrices. Especially interesting examples of such systems include, for instance electroantennographic detection in liquid chromatography [3], the olfactory detection in gas chromatography [4], or single-cell based detection in capillary electrophoresis [5].

- [1] M. Trojanowicz, Main concepts of chemical sensing, Chapter in R. Potyrailo, V. Mirsky (Eds.) *Combinatorial methods for chemical and biological sensors*, Springer, 2009, 25-60.
- [2] M. Trojanowicz, M. Szewczyńska, Biosensing in high-performance chemical separations, *Trends Anal. Chem.*, 24 (2005) 92-106.
- [3] G. Benelli, S. Revadi, A. Carpita, G. Giunti, A. Raspi, G. Anfora, A. Canale, Behavioral and electrophysiological responses of the parasitic wasp *Psytalia concolor* (Szepligetii)(Hymenoptera: Braconidae) to *Ceratitidis capitata*-induced fruit volatiles. *Biol. Control* 64 (2013) 116-124.
- [4] X. Shi, X. Zhang, S. Song, C. Tan, C. Jia, S. Xia, Identification of characteristic flavor precursors from enzymatic hydrolysis-mild thermal oxidation tallow by descriptive sensory analysis and gas chromatography-olfactometry and partial least squares regression. *J Chromatogr. B, Anal. Techn. Biomed. Life Sci.*, 913-914 (2013) 69-76.
- [5] H. Matsunaga, T. Anazawa, E.S. Yeung, Integrated on-capillary instrumentation for gene expression measurement directly from cells. *Electrophoresis* 24 (2003) 458-465.

## МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ В АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ

*Курганов А.А.*

*Институт нефтехимического синтеза РАН*

*119991 Москва, Ленинский проспект 29*

[kurganov@ips.ac.ru](mailto:kurganov@ips.ac.ru)

Монолитные колонки были предложены для использования в жидкостной хроматографии (ЖХ) более 20 лет назад сразу тремя, независимыми группами исследователей. С тех пор круг приложений для этого типа колонок сильно расширился и охватывает сегодня практически все области анализа и пробоподготовки жидкостной хроматографии. Единственная область анализа ЖХ, где монолитные колонки не нашли еще применения, - это анализ полимеров не адсорбционными хроматографическими методами. Среди этих методов анализа наиболее широко известна эксклюзионная хроматография (ЭХ), называемая также гель-проникающей или гель-фильтрующей хроматографией. Основная причина отсутствия интереса у ЭХ к монолитным колонкам заключается в низкой разрешающей способности монолитных колонок при разделении полимеров в режиме ЭХ. Это обстоятельство особенно необычно тем, что свободный объем у монолитных колонок (а этот параметр является ключевым в ЭХ) не только сравним, но и во многих случаях превосходит свободный объем традиционных гранульных колонок для ЭХ. Однако у монолитных колонок из этого свободного объема только небольшая часть используется для разделения полимеров по механизму ЭХ. Привлечение других хроматографических методов анализа полимеров, и в первую очередь гидродинамической хроматографии (ГХ) позволяет значительно повысить разрешающую способность монолитных колонок и сделать их привлекательными для использования в рутинном анализе. Более того, широкий диапазон молекулярных масс полимеров доступный для анализа на монолитных колонках позволяет проводить анализ полимеров сверхвысокой молекулярной массы, которые демонстрируют нетрадиционное поведение в условиях ЭХ и ГХ. Механизм разделения таких соединений зависит от скорости потока элюента и может включать не только ЭХ и ГХ, но и слалом хроматографию. Применение монолитных колонок позволило получить новую информацию о поведении полимеров сверхвысокой молекулярной массы в процессе хроматографического анализа и продвинуться дальше в понимании происходящих при этом процессов.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОАДСОРБЦИОННЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ И МИКРОНАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК

*Платонов И.А., Платонов В.И. \*, Никитченко Н.В., Павельев В.С.*

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)»,  
443086, г. Самара, Московское шоссе, д.34, [pia@ssau.ru](mailto:pia@ssau.ru)*

*\* ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»,  
443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1*

Одним из основных достижений в области газовой хроматографии является получение открытых капиллярных газоадсорбционных (или твердофазных) колонок, которые позволяют эффективно и экспрессно решать широкий круг аналитических задач, для которых использование капиллярных газожидкостных колонок не является результативным.

Основными преимуществами газоадсорбционной хроматографии по сравнению с газожидкостной хроматографией является:

1. Более высокая термическая стабильность адсорбентов, что позволяет значительно расширить круг анализируемых веществ, особенно высококипящих.

2. Высокая сорбционная ёмкость адсорбентов обуславливает их селективность по отношению к органическим и неорганическим соединениям с близкими физико-химическими характеристиками.

3. Более высокая эффективность разделения, за счет ускоренного процесса массообмена.

4. Повышение предела детектирования, за счет более низкого уровня флуктуационного «шума», поскольку адсорбенты, как правило, нелетучие соединения.

5. Возможность разделения газов и летучих соединений при относительно низких температурах.

К недостаткам данного варианта хроматографии можно отнести определённую невоспроизводимость сорбционных характеристик адсорбентов, возможность необратимой адсорбции, наличие асимметрии хроматографических зон.

Однако преимущества этого варианта имеют существенно большее значение, чем его недостатки.

На сегодняшний день широкий интерес представляет направление, связанное с миниатюризацией аналитического оборудования, в том числе и хроматографического. Логическим развитием миниатюризации, гибридизации и автоматизации хроматографического оборудования является создание новых систем, которые получили название микрохроматографические системы.

Одну из основных позиций в микрохроматографических системах занимают колонки, обеспечивающие разделение компонентов анализируемой смеси и представляющие из себя колонки на плоскости. Технология изготовления которых предполагает: подготовку подходящей подложки из различных материалов (пластик, стекло, кварц, кремний и др.), изготовление шаблона по заданной схеме, формирование микрорельефа, герметизацию каналов. Выбор технологической схемы операций может быть предложен с использованием большого количества МЭМС-технологий.

В представленной работе приводятся данные по использованию наиболее интересных и перспективных способов и методик изготовления и заполнения капиллярных микронасадочных хроматографических, капиллярных PLOT-колонок, выполненных как на плоскости, так и в традиционном виде.

## КАРТА РАЗДЕЛЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Дейнека В.И., Чулков А.Н., Саенко И.И., Лапинова М.С., Дейнека Л.А.*

*Национальный исследовательский белгородский государственный университет, Белгород, 308015 ул. Победы 85. Биолого-химический факультет. E-mail: [deineka@bsu.edu.ru](mailto:deineka@bsu.edu.ru)*

Известно, что свойства стационарных фаз различаются не только для различных марок (порой очень значительно), но даже в пределах различных партий одной и той же марки (в меньшей степени). А поскольку хроматография относится не к абсолютным, а к относительным методам, то указанное свойство требует обязательного использования стандартных веществ для качественной идентификации аналитов (для определения подлинности в фармации). Поэтому результаты порой сложных и обстоятельных исследований, выполненных в одной лаборатории, оказываются практически бесполезными для работы в другой лаборатории. Это приводит к тому, что в научной литературе можно обнаружить большое количество работ, в которых одни и те же объекты исследуются с использованием новейшего оборудования с практически однотипным результатом. Технический прогресс в области конструирования и усовершенствования оборудования для хроматографии привел к ее широкому распространению. Однако анализ публикаций с использованием хроматографии показывает их утилитарный характер: как правило, указываются некие условия для разделения десятка-двух стандартных веществ, примененные затем для исследования сложных объектов. Специалисту хорошо известно, что в реальных объектах в рабочем диапазоне времен удерживания может элюироваться еще большая группа заведомо неизвестных (либо не использованных исследователем известных) веществ. Отсутствие сведений по изменению хроматографического профиля исследуемых объектов обедняет исследование, не позволяет оценить возможность соэлюирования компонентов смеси – термин «гомогенность пика» в настоящее время практически не востребован. И если по каким-то причинам необходимо сменить колонку (которая всегда не вечна) то всю работу необходимо начинать заново.

В этом отношении альтернатива – построение карт разделения для выбранной хроматографической системы (стационарной фазы и компонентов подвижной фазы). По методу относительного анализа удерживания такая карта может быть построена достаточно быстро и информация, содержащаяся в ней, является важной для оценки всех возможных хроматографических профилей даже при наличии множественных инверсий удерживания аналитов. При этом легко решается проблема воспроизведения нужного хроматографического профиля даже при замене стационарной фазы. Опыт использования таких карт в течение нескольких лет на различных классах аналитов показал, что подход позволяет использовать результаты хроматографических исследований, выполненных в других лабораториях. Карты разделения показывают, что убеждение об одинаковом изменении удерживания при одинаковом структурном изменении различных пар аналитов в общем случае неверно. И причина тому – различие в координатах точек конвергенции. По этой же причине проблематична индексация удерживания в ВЭЖХ.

Карты разделения в случае обращенно-фазовой ВЭЖХ неполярных соединений могут быть построены на одних стационарных фазах и затем напрямую использованы при обработке результатов, полученных на стационарных фазах иных марок. Различная активность остаточных силанольных групп различных марок обращенных стационарных фаз не позволят напрямую производить такой перенос для полярных аналитов, но ряд закономерностей остается если не тем же, то весьма близким.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК В БЕТОН В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Гончарова И. С.<sup>1</sup>, Худяков С.А.<sup>2</sup>, Буряк А. К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.

4; e-mail: gis8801@yandex.ru;

<sup>2</sup> ЗАО «Инвестстрой», г. Москва

Бетон – важнейший строительный материал, получивший широкое распространение при строительстве жилых и производственных помещений. Введение в бетонную смесь сложных пластификаторов, детальный химический состав которых зачастую неизвестен, позволяет значительно улучшать ряд его свойств и современное производство бетона немислимо без их использования. Вместе с тем, присутствие органических компонентов в бетоне имеет и отрицательные последствия – выделение в газовую или жидкую среду продуктов деструкции. Такие процессы накладывают ограничения на применение пластификаторов и добавок различного типа для бетонов, используемых в жилых и некоторых производственных помещениях.

В настоящей работе проведено исследование по определению вымываемых водой и/или органическими растворителями пластификаторов, противоморозных добавок и продуктов их трансформации. На основании анализа газовой фазы над образцами реального бетона сделан вывод о возможном присутствии в бетоне аммиакосодержащих противоморозных добавок. С целью качественного и количественного определения карбамида (мочевины), а также содержания продуктов трансформации пластификаторов исследовались водные и водно-органические смывы с исследуемых образцов реального бетона методом ВЭЖХ. Эксперимент проводился на жидкостном хроматографе «Agilent 1200» с диодно- матричным детектированием, на колонках Eclipse XDB C18 и Hypercarb в изократическом режиме. Для повышения надежности идентификации использовали метод МАЛДИ/ПАЛДИ (времяпролётный масс-спектрометр с поверхностно- и матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonics Ultraflex II, оборудованный азотным лазером).

**Таблица 1.** Содержание органических добавок в исследуемых образцах бетона на примере карбамида.

Тип образца бетона и его смыва	Масса навески бетона, г	Содержание мочевины в смыве с бетона, мг	Содержание мочевины в 1 г бетона, мг/г
Реальный образец бетона, <b>водный</b> смыв 10 мл	4,41	Менее $6 \cdot 10^{-4}$	Менее $1,36 \cdot 10^{-4}$ *
Реальный образец бетона, <b>метанольный</b> смыв 10 мл	4,46	1,68	0,38*

\*- при условии 100% экстракции.

Полученные в ходе исследования данные свидетельствуют о присутствии в составе бетона карбамида, а также ряда других органических примесей сложного состава и предположительных продуктов деструкции пластификатора. Выяснено, что метанольный смыв позволяет извлекать карбамид из бетона в  $10^3$  раз более эффективно, чем вода. Остаточное содержание карбамида в 1 г. бетона составляет 0,38 мг, что соответствует 0,038%.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АМИНО-СОЕДИНЕНИЙ

*Азарова И.Н., Барам Г.И.*

*ЗАО Институт хроматографии "ЭкоНова",*

*ул. Николаева, д. 8, Новосибирск, Россия, 630090, [www.econova.ru](http://www.econova.ru)*

*azarova@econova.nsk.su baram@econova.nsk.su*

Метод обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ является ведущим хроматографическим методом. Он позволяет анализировать вещества в широком диапазоне полярности молекул, включая органические катионы и анионы, что исключительно важно для проведения скрининговых исследований. Такие исследования требуют унификации условий анализа. Современные ОФ адсорбенты являются в большой степени универсальными, поэтому решение конкретной аналитической задачи сводится, главным образом, к выбору состава подвижной фазы (ПФ).

Для неионогенных веществ-аналитов пригодны нейтральные водно-органические ПФ; соединения с карбоксильными группами хроматографируют при pH 2-3; протонированные аминокислоты чаще анализируют в режиме ион-парной ОФ ВЭЖХ. Ион-парными агентами при хроматографии аминов традиционно служат анионы карбоновых кислот, алкилсульфатов или алкилсульфонатов. В таком варианте метод имеет ограничения, важнейшее из которых – неприменимость градиентного элюирования. Менее гидрофобные ион-парные модификаторы – например, анионы  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{F}_3\text{CCOO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  – позволяют варьировать состав ПФ в широких пределах. Перхлорат в виде  $\text{LiClO}_4$  представляет наибольший интерес, поскольку обладает уникальным комплексом свойств: высокой растворимостью в воде и органических растворителях, отсутствием буферной емкости и хаотропным действием; он не поглощает УФ-излучение, термо- и фотостабилен, нелетуч, не вызывает коррозии аппаратуры, образования кристаллов в жидкостной системе хроматографа и роста колоний микроорганизмов в растворах.

Целью данной работы было исследование влияния перхлората лития в составе ПФ на хроматографическое поведение аминокислот в условиях ОФ ВЭЖХ и разработка подхода к созданию "унифицированной" подвижной фазы, пригодной для хроматографии веществ разной химической природы, в том числе при их одновременном присутствии в исследуемом образце.

Эксперименты проводили на хроматографе "Милихром А-02" (ЗАО Институт хроматографии "ЭкоНова", г. Новосибирск, Россия) с колонкой  $\varnothing 2 \times 75$  мм (ProntoSIL 120-5-C18 AQ, "Bischoff Analysentechnik und Geräte GmbH", Германия), градиентным двухшприцевым насосом и УФ-детектором.

На примерах ряда аминокислот разной гидрофобности показано, что как в изократическом, так и в градиентном режимах элюирования добавка  $\text{LiClO}_4$  в ПФ состава [(5 mM  $\text{HClO}_4$  в воде, pH 2,3) – ацетонитрил] обеспечивает увеличение удерживания, уменьшение ширины и асимметрии пиков. Стабильный максимальный эффект наблюдается при концентрации  $\text{LiClO}_4 \geq 0,2$  M.

В отличие от сложившейся практики, продемонстрирована возможность работы в градиентном режиме с добавкой 0,2 M  $\text{LiClO}_4$  только в элюент "А"; при этом элюент "Б" – чистый ацетонитрил. Несмотря на формирующийся в ПФ обратный градиент соли, хроматографические результаты не отличаются от соответствующих хроматограмм, полученных с добавкой перхлората лития в оба элюента.

Исследованная перхлоратсодержащая элюирующая система положена в основу скринингового ВЭЖХ метода (№ ФР.1.31.2003.00950; № ФР.1.31.2006.02966).

## **ПРИМЕНЕНИЕ СОЧЕТАНИЯ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИИ И КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ**

*Чепелянский Д.А., Бескорвайная Д.А., Разважная О.В., Ревельский И.А.*

*Химический факультет Московского государственного университета имени*

*М.В. Ломоносова*

*119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.*

*E-mail: [chepelyansky@environment.chem.msu.ru](mailto:chepelyansky@environment.chem.msu.ru)*

В настоящее время актуальной проблемой является определение чистоты летучих органических соединений в связи с их широким использованием в качестве стандартов и растворителей в аналитических целях. Анализ чистых и высокочистых летучих органических веществ представляет собой сложную задачу для газовой хроматографии, так как определение примесей (содержание 0,01 – 1%) необходимо проводить в присутствии основного компонента, физико-химические свойства которого схожи с их свойствами, а его количество значительно превышает содержание примесей. Для решения данной задачи предложено использовать сочетание капиллярной хромадистилляции [1] с капиллярной газовой хроматографией. Хромадистилляция – метод разделения веществ в результате многократных актов перераспределения разделяемых компонентов между насыщенным паром и пленкой конденсированной жидкости при испарении этой жидкости потоком газ-носителя.

Для осуществления предложенного подхода применяли хромадистилляционную колонку (полый капилляр без неподвижной фазы, 1 м×0,32 мм), соединенную с капиллярной колонкой газового хроматографа. Хромадистилляционный эффект достигался при низкой температуре термостата (5 – 20°C), для создания которой использовали специальную охлаждающую установку. Также для создания хромадистилляционного эффекта использовали программирование скорости потока газа-носителя от 0,5 до 2 мл/мин. Ввод жидкой пробы осуществляли в испаритель хроматографа в режимах с делением потока и без деления потока при температуре 200 – 250°C. За счет выхода основного компонента в виде хромадистилляционной ступени возможна регистрация полной хроматограммы методом ГХ/МС без выключения катода и электронного умножителя на момент выхода основного компонента при вводе 0,1 – 2 мкл пробы в режиме без деления потока.

За счет дополнительного хромадистилляционного разделения перед хроматографической колонкой предложенный подход позволяет анализировать пробу, количество которой приводит в обычных ГХ условиях к превышению емкости колонки, сохраняя при этом степень разделения, приемлемую для детектирования как более летучих, так и менее летучих, чем основной компонент, примесей. Сочетание хромадистилляции в предложенном варианте с ГХ/МС и ГХ/ПВД расширяет возможности как качественного, так и количественного определения примесей в чистых летучих органических веществах, и повышает правильность определения чистоты летучих веществ за счет одновременной регистрации примесей в широком диапазоне содержаний (0,001 – 1%).

Литература:

1. Гуляев И.В., Чепелянский Д.А., Ревельский А.И., Ревельский И.А. Капиллярная хромадистилляция - масс-спектрометрия для концентрирования и определения примесей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 1. С. 66-73.

## **ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРАВИЛЬНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА, МЕТИЛ- И ЭТИЛМЕРКАПТАНОВ В НЕФТИ В СООТВЕТСТВИИ С ГОСТ Р 50802-95**

*Фомина Н.В., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.  
ФГБОУ ВПО Самарский государственный университет  
443011. Россия, Самарская обл., г.о. Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1  
[lobachev@samsu.ru](mailto:lobachev@samsu.ru)*

Методика определения содержания сероводорода и меркаптанов в нефти с использованием метода газовой хроматографии в соответствии с ГОСТ Р 50802-95 достаточно сложна и имеет много «подводных камней». Основные трудности заключаются в следующем:

1. Определение проводится в точечных пробах, отобранных по ГОСТ 2517.
2. Стандартизация оборудования (построение градуировочной зависимости) в связи с отсутствием стандартного образца материала «нефть» проводится по градуировочным газовым смесям, в то время как анализируемой является жидкая нефть.
3. Ввод в хроматограф для анализа пробы нефти предполагает обязательное использование предколонки.
4. Анализ проводится с использованием пламенно-фотометрического детектора, в то время как надежные результаты определения малых количеств серы возможно только при использовании хемилюминесцентного либо амперометрического детектора.
5. Используемое в обработке полученных в ходе анализа результатов программное обеспечение предполагает достаточно высокую квалификацию оператора.

ГОСТ Р 50802-95 в какой-то степени учитывает перечисленные выше трудности определения содержания сероводорода и меркаптанов в нефти, нормируя допустимую относительную ошибку методики на уровне 11-20% отн. Однако принципиальным является не только формальное попадание в рекомендованный интервал ошибок, но и обеспечение фактической правильности получаемых при определении результатов, особенно в условиях приема - сдачи нефти.

Нами на примере анализа 30 проб нефти одного из месторождений Самарской области проведена проверка правильности получаемых результатов определения содержания сероводорода и меркаптанов с использованием статистических методов в условиях коррекции процедуры определения, включающей ежедневную калибровку оборудования и замену предколонки; работу со свежееотобранной пробой и обработку результатов одним и тем же оператором. Во всех случаях проводился внутрिलाбораторный контроль правильности получаемых результатов путем построения контрольных карт. Было сделано предположение о возможном присутствии постоянной систематической ошибки. Анализировались две серии проб, двукратно различающихся по массе. Расчет величины ошибки проводился по формуле:

$$a = 2x_2 - x_1 ;$$

где  $x_2$  - содержание аналитов в пробе, имеющей меньшую массу.

Для полученных значений  $a$  были рассчитаны величины критерия Стьюдента, после чего проводилось их сравнение с табличными значениям ( для вероятности 0,95). Как показали результаты расчета, табличное значение критерия Стьюдента не было превышено. Это позволяет утверждать, что при соблюдении указанных выше рекомендаций надежно обеспечивается фактическая правильность определения содержания сероводорода и меркаптанов в нефти по ГОСТ Р 50802-95.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСПРЕССНЫХ ИММУНОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНОВ

*Еремин С.А.<sup>1</sup>, Шанин И.А.<sup>1</sup>, van der Westhuizen L.<sup>2</sup>, Ndube-Tsolekile N.<sup>2</sup>, Shephard G.S.<sup>2</sup>, Петракова А.В.<sup>3</sup>, Урусов А.Е.<sup>3</sup>, Жердев А.В.<sup>3</sup>, Дзантуев Б.Б.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Москва, Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова ([www.msu.ru](http://www.msu.ru))

<sup>2</sup> Cape Town, South Africa; South African Medical Research Council ([www.mrc.ac.za](http://www.mrc.ac.za))

<sup>3</sup> Москва, Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН ([www.inbi.ras.ru](http://www.inbi.ras.ru))

В современной аналитической практике востребованы иммунохимические методы анализа, характеризующиеся простотой пробоподготовки, малой трудоемкостью и низкой стоимостью. Но сочетание экспрессности и чувствительности является сложной задачей для иммуноанализа – традиционный иммуноферментный анализ проводится в течение 2-3 часов, а экспрессные кинетические методы характеризуются недостаточной чувствительностью. Проведенные нами работы были направлены на создание иммуноаналитических систем для контроля микотоксинов, сочетающих малую продолжительность и низкий предел обнаружения.

Для экспрессного иммуноферментного анализа было использовано сочетание кинетического режима, олигомерного маркера и высокоаффинных усиливающих реагентов. Метод характеризовался продолжительностью 25 минут, и пределами обнаружения от 0,03 нг/мл (алфатоксин В1) до 1 нг/мл (охратоксин А).

Поляризационный флуоресцентный иммуноанализ позволяет проводить иммунохимические взаимодействия в гомогенном режиме и непосредственно после этого без разделения компонентов и развития сигнала детектировать образовавшиеся иммунные комплексы. Нами была создана иммуноаналитическая система для определения зеараленона с пределом обнаружения 10 нг/мл и продолжительностью анализа 10 минут.

Альтернативным решением является иммунохроматографическое определение, при котором все реагенты нанесены на аналитическую тест-полоску, а добавление жидкого образца инициирует необходимые реакции, позволяя проводить детекцию по интенсивности образующихся окрашенных зон. Созданные нами тест-системы с использованием коллоидного золота в качестве метки позволяют проводить детекцию микотоксинов (афлатоксин В1, охратоксин А, зеараленон) с пределами обнаружения менее 1 нг/мл при продолжительности анализа до 15 минут. Проведено сравнение полученных данных с результатами хроматографического определения микотоксинов в образцах кукурузы. Показан высокий уровень корреляции результатов, свидетельствующих о возможности использования созданных тест-систем для мониторинга сельскохозяйственного сырья и продуктов питания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-00990-а, РФФИ 11-08-93968-ЮАР\_а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 8464.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА ПРИ ХАРАКТЕРИСТИКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ КАК СРЕДСТВ ДЕТЕКЦИИ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Сафенкова И.В. \*, Берлина А.Н. \*, Жердев А.В. \*, Дзантиев Б.Б. \*, Гаур М.С. \*\*

\*Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.33, e-mail: [berlina.anna@gmail.com](mailto:berlina.anna@gmail.com)

\*\* Индийский колледж науки и технологии, Индия, г. Фарах

Оптические свойства металлических наночастиц изменяются в зависимости от размера и поверхностной модификации, что позволяет использовать их в качестве средств детектирования различных соединений. Задачей данного исследования была характеристика частиц коллоидного золота, отличающихся по размеру, структуре и спектральным свойствам, и оценка возможности определения катионов тяжелых металлов при их адсорбции на поверхность коллоидного золота на основании изменения этих свойств.

Коллоидное золото разного размера было синтезировано путем варьирования концентрации цитрата натрия в качестве восстанавливающего агента. Для комплексной характеристики полученных коллоидов использовались методы электронной микроскопии, динамического светорассеяния, флуоресценции, а также спектрофотометрии. Средний размер частиц по данным просвечивающей электронной микроскопии в пяти препаратах составляет  $6,88 \pm 1,16$ ;  $13,3 \pm 1,9$ ;  $25,7 \pm 5,8$ ;  $37,2 \pm 7,9$ ;  $58,7 \pm 6,8$  нм. Параметр эллиптичности для полученных наночастиц не превышает 1,30, что свидетельствует о форме частиц, близкой к сферической. Значение гидродинамического радиуса частиц (по данным динамического светорассеяния) выше радиуса, определенного методом микроскопии. Максимум поглощения коллоидного золота составляет 524, 523, 525, 526 и 533 нм для препаратов 1-5, соответственно.

Показано, что наночастицы коллоидного золота, обладающие наименьшим размером (до 7 нм), способны при облучении светом длины волны 350 нм флуоресцировать при 460 нм. Добавление в среду катионов свинца ( $Pb^{2+}$ ) приводит к увеличению интенсивности свечения, а при концентрации нитрата свинца выше 800 нг/мл – к изменению спектра флуоресценции. Кроме того, при добавлении катионов  $Pb^{2+}$  к этим же наночастицам происходит изменение спектра поглощения. Благодаря этому с возрастанием концентрации нитрата свинца в диапазоне 0,4-33 мкг/мл наблюдается линейная зависимость увеличения поглощения при 595 нм ( $R^2=0,9823$ ).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования наночастиц коллоидного золота как средств определения катионов свинца при контроле качества воды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-03-92707-ИНД\_а.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРИ СОРБЦИОННО-ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФЕНОЛОВ

*Борисова Д.Р., Цизин Г.И., Статкус М.А.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва*

*E-mail: [mordinka@gmail.com](mailto:mordinka@gmail.com)*

Чувствительность и селективность обращенно-фазной ВЭЖХ могут быть повышены за счет проведения предварительного сорбционного концентрирования. В проточной системе сорбция, десорбция и ВЭЖХ определение объединены в одном цикле анализа: поток десорбирующего раствора доставляет вещества в хроматографическую колонку, где происходит их разделение. Однако вместе с увеличением чувствительности определения за счет концентрирования часто происходит уширение пиков на хроматограмме и ухудшение разрешения за счет «несовместимости» растворителей, использующихся для десорбции и разделения.

Нами предложено использование так называемой субкритической воды (нагретой свыше 100°С под давлением в несколько десятков атмосфер) в качестве десорбирующего раствора. Температура и давление при этом существенно ниже критических параметров воды, поэтому она остается в жидком состоянии. При таких условиях резко снижается вязкость и диэлектрическая проницаемость воды, что позволяет использовать ее в качестве альтернативы органическим растворителям при проведении ВЭЖХ разделения, экстрагирования и сорбционного концентрирования.

Для определения фенолов в водах предложена проточная система, включающая концентрирование фенола и его производных на колонке с пористым графитированным углеродным сорбентом, десорбцию веществ субкритической водой в динамическом режиме при температурах 150 – 200°С и давлениях 30 – 60 атм., фокусирование аналитов на начальном участке хроматографической колонки с октадецилсиликагелем, элюирование смесью ацетонитрил-вода и спектрофотометрическое детектирование (длина волны 275 нм).

Выбраны условия десорбции фенола и его производных субкритической водой: минимальный необходимый объем (3 – 5 мл), скорость потока (0,5 мл/мин) и температура воды (150 – 200°С). Предложена схема соединения гидравлических магистралей для проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов. Рассчитаны ширины хроматографических пиков в двух системах: с прямым вводом фенолов, а также после десорбции аналитов субкритической водой с хроматофокусированием и последующим разделением веществ водно-ацетонитрильной смесью. Показано, что пики на хроматограммах, полученных при использовании субкритической воды, в 1,5 – 2 раза уже пиков, полученных при прямом вводе.

Разработана методика проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенола и шести его производных (4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-хлор-3-метилфенола) в водах. Пределы обнаружения фенолов при использовании спектрофотометрического детектора составили от 0,6 до 2 мкг/л, правильность определения фенолов в водопроводной и минеральной воде подтверждена методом «введено-найденно».

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ТРИМЕТИЛГИДРАЗИНИЯ ПРОПИОНАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

*Брежнева Ю.С.\**, *Хомушук Г.М.\**, *Калинина Т.А.\**, *Дьяченко А.С\*.*, *Пучнин В.С\*\*.*,  
*Эпштейн Н.Б\*.*

*\*Обнинский институт атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 249040, г.Обнинск, Калужская обл., Студгородок, 1.  
e-mail khotushku@yandex.ru*

*\*\*Обнинская химико-фармацевтическая компания, 249036, г. Обнинск, Калужская обл.,  
ул.Королева 4 .  
e-mail pivlas@yandex.ru*

3-(2,2,2- триметилгидразиний) пропионат (ТМГ) в последние годы нашел широкое применение в здравоохранении как препарат, улучшающий метаболизм и энергообеспечение тканей; оказывающий кардиопротективное, антиангинальное, антигипоксическое, ангиопротективное, тонизирующее действие. Разработка эффективных методов контроля содержания ТМГ в лекарственных средствах является актуальной задачей. Применение традиционного варианта метода обращенно-фазовой (ОБФ) ВЭЖХ, широко используемого для определения как основного вещества, так и примесей во многих лекарственных средствах, в случае ТМГ требует подбора определенных условий, поскольку молекула ТМГ содержит несколько полярных групп и имеет сравнительно небольшой неполярный фрагмент, что приводит к уширению и асимметрии хроматографических пиков, а также к малому удерживанию. Исследование сорбции ионогенных соединений в условиях ОБФ ВЭЖХ позволяет получить информацию о механизмах сорбции, которая может быть использована как при синтезе сорбентов, так и при разработке методик анализа лекарственных средств.

В настоящей работе изучена сорбция триметилгидразиний пропионата в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием классических обращенно-фазовых сорбентов на основе октадецилсиликагеля, наиболее доступных и широко распространенных в практике рутинных хроматографических анализов, а также сорбентов с полярным эндкеппингом (polar endcapping) и полярными привитыми группами (polar embedded group).

Рассмотрено влияние различных факторов - состава подвижной фазы: типа и количества органического растворителя ( метанол, ацетонитрил), добавок ион-парных агентов и модификаторов ( лаурилсульфат натрия и триэтиламин), температуры и скорости подвижной фазы на величину удерживания и эффективность хроматографического разделения. Получены изотермы сорбции ТМГ на сорбентах разных типов . Вычислены физико-химические параметры сорбции – константы сорбционно-десорбционного равновесия, величины предельной адсорбции, энергии Гиббса, энтропии и энтальпии процессов сорбции на различных сорбентах. Исследовано влияние добавок хаотропных анионов на форму хроматографического пика. Предложен метод анализа ТМГ в лекарственных средствах.

## НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

*Васильева А.И., Гагарина Л.Н., Кантор Л.И.*

*МУП «Уфаводоканал», 450098, г. Уфа, ул. Российская, 157/2, [uwc@uwc.ufanet.ru](mailto:uwc@uwc.ufanet.ru)*

Контроль качества питьевой воды и воды водоисточников включает определение летучих органических соединений (ЛОС), в частности галогенсодержащих и ароматических углеводородов. В связи с канцерогенной и тератогенной активностью многих ЛОС нормативы по их содержанию в питьевой воде постоянно ужесточаются и составляют от 0,001 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Сложность анализа ЛОС в воде обусловлена их многообразием при близких физико-химических свойствах, а также необходимостью идентификации и количественной оценки низких концентраций этих веществ. Определение компонентов на уровне *ppb* невозможно без концентрирования пробы. Общеизвестным методом определения ЛОС в воде является парофазный газохроматографический анализ, основанный на сочетании газовой экстракции (в статическом или динамическом режимах) и хроматографии с различными способами детектирования (пламенно-ионизационного, фотоионизационного, электрозахватного, электролитической проводимости). В последние годы все большее распространение получает метод хромато-масс-спектрометрического (ГХ-МС) анализа ЛОС разных классов, подтверждающего правильность идентификации компонентов. Однако при этом чувствительность методик не всегда отвечает целям аналитической задачи.

С использованием нового эффективного оборудования нами разработана методика статического парофазного анализа (СПА) с масс-селективным детектированием, позволяющая одновременно определять 54 показателя, входящих в перечень приоритетных ЛОС Агентства по охране окружающей среды (США) и ЕС. Анализ проводился на комплексе оборудования, состоящего из автоматизированного устройства подготовки пробы «Текмар НТЗ<sup>TM</sup>» с петлевым дозатором, газового хроматографа Agilent Technologies 7890А и масс-селективного детектора (МСД) Agilent 5975С, оборудованного трехосевым регистратором (triple axis detector), повышающим чувствительность.

На основе экспериментальных исследований выявлены оптимальные параметры статической газовой экстракции ЛОС из питьевых и природных вод, исключающие или снижающие мешающее влияние сопутствующих примесей. Сбор данных с МСД осуществлялся в режиме параллельной регистрации ионов в SIM и Scan, для снижения шума и получения более точных спектрограмм использовали алгоритм анализа следовых количеств ионов (trace ion detection). Разделение компонентов пробы проводили на колонке DB-624 (20м x 0.18мм x 1мкм) за 25 минут при программировании температуры. Сочетание малого внутреннего диаметра и небольшой длины колонки позволили увеличить скорость анализов при удовлетворительном разрешении. В случаях совместного элюирования компоненты количественно анализировались с использованием уникальных МС-ионов. Только *p*-ксилол и *m*-ксилол определялись в сумме. Идентификация целевых аналитов в пробе проводилась по масс-спектрам и временам удерживания. Содержание ЛОС определяли по данным ионных масс-хроматограмм методом внутреннего стандарта (1,2-дихлорэтан-*d*<sub>4</sub>, толуол-*d*<sub>8</sub>, хлорбензол-*d*<sub>5</sub>). Показатель точности для всех анализируемых ЛОС не превысил 30%. Нижняя граница диапазона определяемых концентраций для каждого соединения – 0,0002 мг/дм<sup>3</sup>, что практически соответствует уровню чувствительности динамического парофазного анализа.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при оптимизации условий газовой экстракции и использовании высокочувствительной ГХ-МС системы возможно создание эффективной методики СПА для контроля низких концентраций всех нормируемых ЛОС в питьевой и природной воде.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТЕНОЛОЛА, БИСОПРОЛОЛА, КАРВЕДИЛОЛА И МЕТОПРОЛОЛА МЕТОДОМ ВЭЖХ**

*Васильева М.В., Онучак Л.А., Кураева Ю.Г.  
Самарский государственный университет,  
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1, www.samsu.ru*

Проблемы с сердечно-сосудистой системой в настоящее время являются одними из самых распространенных как в Российской Федерации, так и в мировой клинической практике. Среди заболеваний, от которых страдает вся сердечно-сосудистая система в целом, следует отметить артериальную гипертензию, которая в свою очередь является первопричиной гипертонической болезни. Вследствие этого самыми продаваемыми в мире являются антигипертензивные препараты. Адреноблокаторы – класс широко используемых в настоящее время антигипертензивных препаратов. Они представляют собой весьма гетерогенную в фармакологическом отношении группу препаратов, единственным общим свойством которых является способность к конкурентной обратимой блокаде адренорецепторов. В список современных адреноблокаторов входят такие лекарственные препараты, как атенолол, бисопролол, карведилол и метопролол. В связи с этим контроль качества субстанций и готовых лекарственных форм этих препаратов является на сегодняшний день актуальной задачей.

Целью настоящей работы является выбор оптимальных условий для определения основного компонента и примесей в субстанциях и таблетках атенолола, бисопролола, карведилола и метопролола методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Исследования проводили с использованием хроматографа «Орлант 122», колонок «Диасфер С18», 120 x 2,0 мм. В качестве подвижной фазы в ОФ ВЭЖХ применяли смеси ацетонитрил : фосфатный буфер с различным содержанием органического модификатора, а также трехкомпонентные смеси ацетонитрил : фосфатный буфер : метанол. Рассмотрено влияние количества органического модификатора и режима подачи элюента на удерживание и разделение основных компонентов исследуемых лекарственных препаратов от примесей.

Показано, что сорбция рассматриваемых лекарственных препаратов согласуется с моделями вытеснительной адсорбции Снайдера-Сочевинского и Скотта-Кучеры. Определены эмпирические уравнения сорбции и коэффициенты в линейных зависимостях, полученных согласно рассматриваемым моделям.

Выбраны универсальные условия хроматографирования, включая способ подачи (изократический или градиентный) и состав элюента, позволяющие определять количественное содержание, подлинность и чистоту лекарственных препаратов в форме субстанций и таблеток на основе любого из четырех рассматриваемых веществ методом ВЭЖХ.

Некоторые из разработанных методик включены в фармацевтические статьи предприятия ООО «ПРАНАФАРМ», г. Самара.

## МОНИТОРИНГ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНООБМЕННОЙ МОНОЛИТНОЙ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Волокитина М.В.<sup>а,б</sup>, Влах Е.Г.<sup>а,б</sup>, Платонова Г.А.<sup>а</sup>, Тенникова Т.Б.<sup>а,б</sup>*

<sup>а</sup> *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Россия, Санкт-Петербург, Большой пр-т, 31*

<sup>б</sup> *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26*

<sup>б</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: [volokitinamariya@yandex.ru](mailto:volokitinamariya@yandex.ru)*

В настоящее время макропористые монолитные материалы становятся все более популярными стационарными фазами для различных видов хроматографических анализов. Повышенный интерес к данным носителям обусловлен их высокой эффективностью, механической и химической устойчивостью, возможностью вариации реакционных групп поверхности и, что немаловажно, простотой синтеза. Кроме того, одним из основных преимуществ монолитов является их высокая проницаемость и как следствие доминирование конвективного механизма массопереноса над диффузионным, что в свою очередь позволяет проводить разделение при экстремально высоких скоростях потока. Все эти преимущества оказались очень полезными для реализации не только задач биосепарации, но и биоконверсии.

Ранее нами были получены высокопроточные гетерогенные биокатализаторы на основе рибонуклеазы А, иммобилизованной на поверхности макропористых полиметакрилатных монолитных колонок. Исследование свойств полученных биокатализаторов проводилось с использованием специфических для рибонуклеазы А субстратов: низкомолекулярного – цитидин-(2)3-циклофосфата и высокомолекулярных – полицитидиловая кислота и тРНК.

Целью данной работы являлась разработка процедуры анализа продуктов каталитической реакции (олигонуклеотидов) методом анионообменной высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием в качестве стационарных фаз ультракоротких полиметакрилатных монолитных колонок (дисков). Используемые в работе монолитные ультракороткие аналитические колонки с привитыми положительно заряженными группами разной силы, а именно DEAE и QA, являлись коммерческим продуктом фирмы VIA Separations (Ljubljana, Slovenia). С целью наилучшего разделения олигонуклеотидов были оптимизированы условия хроматографического анализа. В частности, варьировались такие параметры, как время проведения анализа, концентрация соли, состав подвижной фазы, скорость потока подвижной фазы и наклон градиента. Адсорбция продуктов каталитической реакции осуществлялась при использовании буферного раствора Трис-HCl, pH 7.5. Компоненты смеси разделялись по длине цепи с помощью элюирования в линейном градиенте 1M NaCl. Результаты, полученные с использованием анионообменной ВЭЖХ на монолитных дисках хорошо согласовались с данными, полученными методом капиллярного электрофореза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-00829-а и гранта СПбГУ на проведение прикладных НИР №12.39.1048.2012.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОЙ ДЕСОРБЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РЕКУПЕРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

*Булавина Д.А., Гладышев П.П., Моржухина С.В., Мухина И.В.*

*Международный университет природы, общества и человека "Дубна".*

*141980 Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, 19, pglad@yandex.ru*

Органические растворители и нефтепродукты широко применяются в промышленности, строительстве, транспорте, быту, и т.д. Пары органических растворителей и легких нефтепродуктов отрицательно действуют на здоровье людей и оказывают необратимые воздействия на биосферу. Понизить их вредное влияние на окружающую среду можно с помощью рекуперации с возвращением в производство.

Хорошие возможности для исследования процессов рекуперации растворителей дают методы термокинетической спектрометрии [1] и в частности температурно-программируемой десорбции [2]. Используемый в исследовании ТК-спектрометр производства ООО «Нанохим» [3] регистрирует процессы газовой выделенности в системах содержащих органические соединения при их температурно-программируемом нагреве в инертной газовой среде. Основы газопоточной ТК-спектрометрии рассмотрены в [1]. В ТК-спектрометре происходит формирование последовательных молекулярных потоков десорбируемых компонентов и продуктов их деструкции, которые регистрируются в виде набора пиков. В этом смысле термограммы подобны хроматограммам, хотя физические принципы формирования пиков иные. Площади пиков на термограммах определяют количество выделяемых летучих компонентов, что служит основой для количественного анализа исследуемых образцов.

В докладе приводятся результаты исследования температурно-программируемой десорбции и пиролиза растворителей и нефтепродуктов с использованием газопоточной термокинетической спектрометрии (ТК-спектрометрии). Объектами исследования являлись применяемые в красках растворители, а также моторные масла. Исследовались процессы десорбции этих материалов с углей,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ряда полимерных сорбентов.

Полученные в работе данные подтверждают перспективность ТК-спектрометрии для решения различных задач, в том числе для определения активных центров сорбентов и катализаторов, разделения и анализа сорбатов и ковалентно связанных с поверхностью носителей соединений. Она может использоваться для исследования традиционных объектов термического анализа: полимеров, продуктов нефтепереработки, лекарственных и других органических веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-03-13539-офи-ц, 12-03-01045-а) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (грант 9206р/14936).

[1] Гладышев П.П., Гладышев Д.П., Вакштейн М.С., Щербакова А.В. Термокинетическая спектрометрия – метод анализа и исследования химических процессов // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2009, № 4, с. 29-32.

[2] M. Popescu, J.P. Joly, J. Carre, C. Danatoiu, Dynamical adsorption and temperature programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons, France: CARBON, (2002).

[3] Гладышев П.П., Гуцин А.П., Гуцин С.П., Артошина О.В., Булавина Д.А., Смирнов Е.А. Термокинетический спектрометр для анализа органических и полимерных систем // 4 Всероссийская конференция «Аналитические приборы», 26-30 июня 2012 г. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, с. 158.

## UPLC VS. HPLC: РЕАЛЬНОЕ УСКОРЕНИЕ

*Голубицкий Г.Б., Куликов А.Л.*

*ОАО «Фармстандарт-Лексредства», 305022, г. Курск, ул. 2-я Агрегатная, 1а/18,  
[iirogirg@narod.ru](mailto:iirogirg@narod.ru)*

Уменьшение диаметра частиц сорбента – проверенный временем метод ускорения анализа. Более мелкие частицы обеспечивают более высокую скорость определения компонентов без потери селективности и эффективности разделения. Преимущество мелких частиц еще и в том, что зависимость эффективности колонки от скорости потока элюента выражена слабее, и можно использовать большие скорости потока при незначительном снижении эффективности. Способ хроматографического анализа при размере частиц сорбента менее 2,5 мкм и давлении в системе выше 400 атм. получил название ультраэффективной жидкостной хроматографии (UPLC – УЭЖХ). Для практического использования УВЭЖХ фирма Waters серийно выпускает хроматографы Acquity и колонки с размером частиц 1,7 мкм (например, ACQUITY VEN C18), позволяющие проводить разделение при давлении в системе до 1000 атм. [1, С. 777,778]. Такой режим называется ультраэффективной жидкостной хроматографией (УЭЖХ) и позволяет при сохранении высокого разрешения в несколько раз сократить продолжительность разделения. Так, смесь биологически активных веществ растительного происхождения анализировали в условиях ВЭЖХ (сорбент 5,0 мкм) и УЭЖХ (1,7 мкм), причем для разделения потребовалось соответственно 55 и 16 мин [2].

Проведенные нами работы показали, что такое ускорение анализа – не предел. При использовании хроматографа Waters Acquity H Class на колонке с сорбентом VEN C 18 с размером частиц 1,7 мкм размером 2,1×50 мм мы анализировали субстанцию азитромицина по показателю «Посторонние примеси». Общая продолжительность разделения основного вещества и примесей (из них 15 идентифицированы) с учетом уравнивания колонки составила 12 минут. Согласно Британской Фармакопее (BP) 2012 г. издания для оценки азитромицина по данному показателю используют метод градиентной ВЭЖХ, при котором для одного анализа требуется 93 минуты. Достоинством предлагаемой нами методики является также использование летучей подвижной фазы на основе триэтиламина и трифторуксусной кислоты, что в дальнейшем позволит применить масс-спектрометрическое детектирование (в методике BP используется раствор гидрофосфата калия).

Мы внедрили УЭЖХ при анализе новых лекарственных форм Арбидола® для одновременного определения действующего вещества и примесей. Полученные результаты показали, что по сравнению с ВЭЖХ время хроматографического анализа сокращается почти в десять раз.

УЭЖХ перспективна и при анализе таких сложных систем, как поливитаминные препараты. Даже при определении одного действующего вещества для обеспечения непрерывного анализа при каждой инъекции полностью необходимо элюировать с колонки все относительно сильно сорбирующиеся вещества. В связи с этим, при использовании ВЭЖХ для определения фолиевой кислоты в поливитаминной смеси по нашим данным требуется 40 мин, а УЭЖХ позволила решить данную задачу за 8 мин.

1. HPLC for pharmaceutical scientists / Y. Kazakevich, R. LoBrutto Y. Liu et al. // Edited by Y. Kazakevich, R. LoBrutto. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 1136 p.

2. A rapid ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometric method for the qualitative and quantitative analysis of ten compounds in *Eucommia ulmoides* Oliv. / X. Chai, Y. Wang, Y. Sua et al // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2012. V. 57. – P. 52–61.

## СОЧЕТАНИЕ МОНОЛИТНОЙ И ПОЛОЙ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК В УСЛОВИЯХ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Дианов М., Королев А.А., Канатьева А.Ю., Курганов А.А.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)*

*119999, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29*

[dianov@ips.ac.ru](mailto:dianov@ips.ac.ru)

Монолитные колонки, благодаря высокой удельной эффективности, представляют потенциальный интерес как колонки второго измерения в двумерной газовой хроматографии (ДГХ), но их применение осложняется тем, что разделение на монолитных колонках, вследствие их низкой проницаемости, приходится проводить при высоком давлении газа-носителя, что затрудняет перенос пробы с колонки первого измерения на колонку второго измерения. В предлагаемой работе разработана схема соединения колнок, позволяющая производить переключение потоков в ДГХ в условиях высокого давления (порядка 100 атм.) Проверка работоспособности предлагаемой системы выполнялась на газовом хроматографе "ЛХМ-8М" с двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД), модернизированном для работы в режиме ДГХ. В термостате прибора перед первой колонкой был установлен делитель потока, а конец первой колонки соединен с переключающим двухходовым термостойким 6-портовым краном фирмы «Valco» (Швейцария). В переключающий кран была установлена петля в виде пустого стального капилляра, с помощью которой выходящие из первой колонки зоны компонентов переносятся во вторую колонку. В качестве колонки первого измерения была использована колонка с неполярной полиметилсилоксановой фазой RTX-1, а в качестве колонки второго измерения была испытана монолитная колонка на основе дивинилбензола. Время переключения крана для вырезания неразделенных пиков подбирали экспериментально. Полученные результаты показывают возможность эффективного сочетания полый капиллярной и монолитной колонки в условиях двумерной газовой хроматографии при использовании высокого давления во втором измерении и делителя потока при переносе пробы, а также, что монолитные колонки благодаря высокой удельной эффективности и селективности могут служить альтернативой традиционным полым капиллярным колонкам в ДГХ.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ТСХ

*Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Глебова М.А., Дуванова О.В., Калач А.В.\*, Климов А.А., Хальзова С.А.*

*Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, [alex-n-z@yandex.ru](mailto:alex-n-z@yandex.ru)*

*\*Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, д. 231*

Синтетические красители в настоящее время широко применяются во всех отраслях промышленности, фармакологии и т.д. В пищевой технологии они применяются как в виде индивидуальных продуктов и соединений с содержанием основного продукта не ниже 70-85%, так и в смеси друг с другом разбавленными наполнителями (поваренная соль, сульфат натрия, глюкоза, сахароза, лактоза, крахмал, пищевые жиры и др.).

В настоящее время идентификацию синтетических красителей осуществляют с помощью ВЭЖХ, спектрофотометрическим методом. Разработаны и практически реализованы процессы выделения и разделения синтетических красителей методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), отличающейся простотой аппаратного оформления, достаточной точностью.

Целью данной работы явилась идентификация пищевых красителей в продуктах питания методом ТСХ. Объектом исследования был выбран синтетический краситель Понсо 4R (E124), который входит в состав слабоалкогольного газированного напитка «Блэк джек вишня (Black Jack Cherry)».

E-124 - потенциальный канцероген, который способен вызывать аллергические реакции, провоцирует приступы астмы, может вызвать онкологические заболевания.

На первом этапе работы осуществляли экстракцию синтетического красителя из анализируемой алкогольной продукции по ГОСТу 52470-2005, включающую в себя: приготовление анализируемого раствора алкогольной продукции; подготовка патрона для твердофазной экстракции; сорбция синтетических красителей из анализируемой алкогольной продукции; десорбция синтетических красителей из патронов водным аммиаком.

На следующем этапе была проведена работа по подбору элюентов. Установлено, что наилучшее разделение и качество зон получается в элюирующей системе бутанол – пропионовая кислота – вода в соотношении 50:12:38. Обнаружение на пластинке пятен, соответствующих по хроматографической подвижности пятнам стандартов, свидетельствует о присутствии красителей в продукте. Предел обнаружения массовой доли синтетических красителей составляет 0,005%.

Таким образом, разработана методика идентификации синтетического красителя E124 с помощью ТСХ, который не требует дорогостоящего оборудования и длительной пробоподготовки.

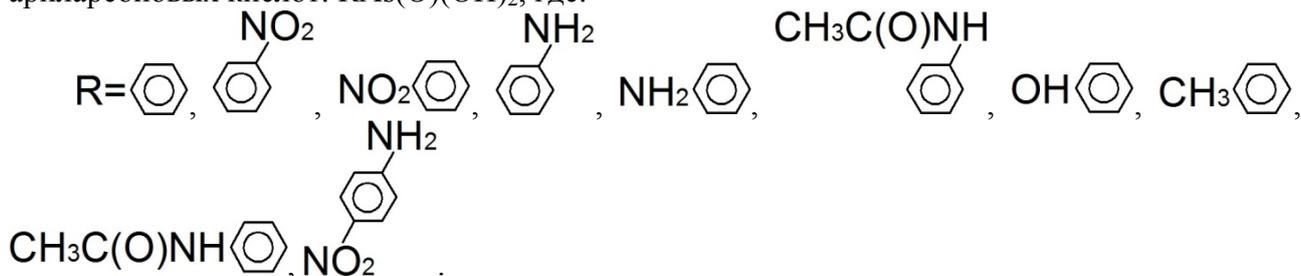
## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ПОЛЯРНОСТИ АРИЛАРСОНОВЫХ КИСЛОТ

Карташова А.А., Новиков В.Ф.

Казанский государственный энергетический университет

г. Казань, ул. Красносельская, д. 51

Ариларсоновые кислоты применяются в газовой хроматографии в качестве сорбентов, обладающих гидроксильной селективностью, которая зависит от природы функциональных заместителей у атома мышьяка. В качестве объектов исследования был выбран ряд ариларсоновых кислот:  $RAs(O)(OH)_2$ , где:



В указанном ряду соединений были определены хроматографические факторы полярности Роршнайдера, на основе которых оценивали вклад различных составляющих в общую величину хроматографического удерживания. Найдено, что высокий вклад в удерживание этанола наблюдается для параметилфениларсоновой кислоты, что объясняется высокими электроннодонорными свойствами метильного радикала.

Все исследуемые соединения выстраиваются в ряд симбатного уменьшения вклада ориентационного взаимодействия. Установлено, что ариларсиновые кислоты в условиях газовой хроматографии могут проявлять как донорные, так и акцепторные свойства, конкурирующее влияние которых определяется наличием в звеньях их цепи функциональных заместителей различной природы.

Наиболее высокие значения хроматографического фактора полярности ( $\gamma$ ), равное 8,21, который определяется по этанолу, характерен для  $CH_3-C_6H_4-As(O)(OH)_2$ , т.е. для этого соединения наблюдается наиболее высокая способность к образованию межмолекулярной водородной связи. В случае замены  $CH_3$  группы на  $NH_2$  радикал хроматографический фактор полярности ( $\gamma$ ) уменьшается до значения 5,12, но в то же время повышается значение хроматографического фактора полярности ( $s$ ), который определяется по пиридину, сильному донору электронов.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТВЁРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПРОБЫ В ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Климина И.П., Фатьянова Е.В., Сафарова В.И.*

*Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан*

*Управление государственного аналитического контроля,*

*450104 г.Уфа, ул. Российская, 21*

*guugak@mail.ru*

Донные осадки рек являются конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, депонирующим загрязняющие примеси из воды. Качественный и количественный состав загрязняющих соединений в донных отложениях определяется характером сбрасываемых сточных вод. Так, донные отложения рек, протекающих в зонах влияния горнорудных предприятий, обогащены тяжёлыми металлами и сульфатами, свойственными для этих сточных вод. Сброс в водотоки нехарактерных для природных вод количеств сульфатов не только меняет гидрохимический состав воды, но и способствует протеканию различных геохимических процессов, приводящих к образованию других форм серы, более токсичных для гидробионтов. В связи с этим определение разных форм серы в донных отложениях является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты определения молекулярной серы в пробах донных отложений р.Таналык, отобранных ниже поступления сточных вод горно-обогатительного комбината.

Для извлечения молекулярной серы из проб донных осадков применяли твёрдофазную микроэкстракцию, при которой определяемые соединения адсорбировались непосредственно из пробы на полидиметилсилоксановый фибер с толщиной сорбционного покрытия 100  $\mu\text{m}$ . Время экстракции составляло 25 минут. Затем следовала десорбция определяемых соединений с фибера в капиллярную колонку газового хроматографа. Данный метод позволяет достаточно быстро извлечь малолетучие органические соединения из проб воды и донных отложений без предварительной экстракции растворителями.

Идентификацию соединений проводили на хромато-масс-спектрометрической системе GCMS-QP2010 (Shimadzu), включающей капиллярный газовый хроматограф GS-2010, квадрупольный масс-спектрометрический детектор MS-QP2010, автосамплер AOC-5000, систему управления приборным комплексом и обработки данных на базе персонального компьютера с программным управлением «GCMSsolution». Разделение примесей осуществляли на неполярной капиллярной колонке SPB-1 (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ ) фирмы Supelco в режиме сканирования полного ионного тока. Разделение и детектирование проводили при следующих условиях: режим ввода с делением потока (коэффициент деления – 1:15); температура инжектора – 250°C; программирование температуры хроматографа: 40°C в течение 4 мин, нагрев до 140°C со скоростью 15°C/мин, затем нагрев до 280°C со скоростью 5°C/мин; 280°C в течение 5 мин; температура ионного источника – 200 °C; температура интерфейса – 270 °C; диапазон регистрируемых масс – 40 – 300 а.е.м.

Таким образом, метод хромато-масс-спектрометрии в сочетании с твёрдофазной микроэкстракцией позволяет обнаружить молекулярную серу в пробах донных отложений.

## СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ХРОМА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Климова О.В., Филатова Е.Г., Дударев В.И.*

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет  
Кафедра общеобразовательных дисциплин*

*664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, e-mail: [kcud@mail.ru](mailto:kcud@mail.ru)*

Хром является одним из биогенных элементов, постоянно входящих в состав тканей растений и животных. Однако в чистом виде хром довольно токсичен, он оказывает негативное влияние на здоровье человека. В промышленных водах химических, машиностроительных, текстильных, предприятиях кожяного дубления и других производств концентрация хрома превышает предельно допустимую. В связи с этим проблема извлечения ионов хрома (VI) является актуальной на сегодняшний день. Стандартными приемами являются восстановление ионов хрома (VI) до ионов хрома (III) и их последующее осаждение и выделение [1]. Нами установлено, что явление сорбции может использоваться для концентрирования и извлечения хрома (VI) из промышленных сточных вод. Также выявлено, что ионы хрома (VI) проявляют по отношению к углеродным сорбентам сорбционную активность при создании специальных условий [2]. В представленной работе приведены результаты изучения адсорбционного процесса для ионов хрома (VI) на углеродном адсорбенте марки АД-05-2, синтезированном на основе длиннопламенных каменных углей.

Важнейшими критериями применимости сорбента на практике являются его кинетические свойства и адсорбционная емкость [3]. Изучение адсорбционной способности сорбента по отношению к ионам хрома (VI) проводили с помощью изотерм и кинетических кривых адсорбции. В работе использованы методы переменных навесок и постоянных концентраций. Адсорбцию из растворов выполняли в статических условиях. При изучении влияния кислотности среды на величину сорбции хрома (VI) установлено, что максимальная сорбция происходит в сильноокислой среде при  $pH=1.25$ .

Кинетическими опытами определяли время установления равновесия в системе углеродный адсорбент-раствор соли металла. В качестве основной кинетической зависимости служило изменение величины адсорбции во времени:  $A=f(t)$ , где  $A$ -величина адсорбции, достигнутая к моменту времени  $t$ . Исследования показали, что изучаемая реакция имеет первый порядок. Константы скорости изменяются от  $0,389 \cdot 10^{-3}$  до  $0,622 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Особым фактором, определяющим адсорбционное равновесие, является температура. Изотермы адсорбции при температурах 294, 314 и 334 К свидетельствуют о том, что с повышением температуры наблюдается необычное увеличение сорбции. Максимальная величина сорбции наблюдается при температуре 334 К.

Список используемой литературы:

1. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения. - М.:Москва, 1986.
2. Житова О.В. Сорбционное извлечение и определение хрома в сточных производственных водах // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. С. 69-70.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1984. – С. 592.

## ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В АНАЛИЗЕ НАНО КОЛЛОИДОВ «ХОЛОДНОГО» РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ-99М, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Горшков Н. И.<sup>3</sup>, Фирсин Н. Г.<sup>3</sup>, Костылев А. И.<sup>1</sup>, Малахова И. И.<sup>2</sup>, Красиков В. Д.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-производственное объединение "Радиевый институт имени В.Г. Хлопина", 194021, С.-Петербург, 2-й Мурунский проспект, д. 28

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Россия, г.Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31

<sup>3</sup>Научный центр «БиАХром», 199004, Россия, г.Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31  
[lenschrom@hq.macro.ru](mailto:lenschrom@hq.macro.ru)

Коллоидные растворы наночастиц гептасульфида рения и технеция-99m находят применение в медицинских целях – для диагностики и для терапии онкологических заболеваний, лимфосистемы, поражений печени, почек и легких. В первом случае такие растворы метят <sup>99m</sup>Tc, во втором вводят изотоп <sup>188</sup>Re. Получение ультрадисперсных сульфидов многих тяжелых металлов (таких как Cd, Pb, Hg, Mo, Nb, W и др.) отработано достаточно хорошо. Во многих случаях помимо традиционных методик с химическим осаждением из растворов предлагаются методы с использованием мицелл, в первую очередь обратных, микроэмульсий и пр. Прямое копирование таких методов для рения осложняется, а зачастую просто невозможно в силу того, что рений, в отличие от большинства металлов, в растворах находится в анионном виде, как правило, в виде перренат-иона. Поэтому для рения большое хождение имеют методы химического осаждения его сульфидов из растворов.

В данной работе для получения наночастиц гептасульфида рения был использован метод осаждения раствором гипосульфита. Фракции сульфида рения выделяли центрифугированием. Полученные фракции обрабатывались толуолом и ацетоном для отделения от выпадающей элементарной серы. Полученные нано-коллоиды не оседали полностью в течение нескольких часов, их размеры были определены методом сканирующей электронной микроскопии и составляли 5-150 нм, что вполне соответствует требованиям современной медицинской химии. Для получения устойчивых в течение нескольких суток растворов нано-коллоидов «холодного» рения и технеция-99m был применен метод их стабилизации поливинилпирролидоном в широком диапазоне молекулярных масс (9 -1 600 кДа). Эффективный заряд коллоидных нано-частиц, размер и стабильность в растворе был определен методом Дзета-сайзера. Было показано, что размер получаемых частиц зависит от молекулярной массы полимера.

Основным методом анализа полученных сложных нано-мицеллярных систем был метод высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) с УФ детектированием и проявлением иодом для «холодного» рения и радио ВЭТСХ в случае технеция-99m (на безносительном уровне). В качестве сорбента была выбрана целлюлоза. ВЭТСХ позволяет эффективно разделять целевой сложный нано-коллоид, стабилизированный поливинилпирролидоном, непрореагировавший пертехнетат-ион и серный коллоид гептасульфида технеция. В качестве элюента использовали водно-метанольные системы. Данным методом было показано, что радиоактивные нано-коллоиды стабильны в растворе в течение, как минимум, суток. Радиохимическая чистота полученных полимер-металлических препаратов составляла 95%.

Работа поддержана фондом РФФИ № 12-08-01016-а

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ АНИОНОВ НА РАЗЛИЧНЫХ АНИОНИТАХ МАЛОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ

*Куликов П.Н., Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М.  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
Химический факультет  
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23  
eclipse\_rsx@mail.ru*

Несмотря на широкое использование в ионной хроматографии (ИХ) селективных спектроскопических и масс-спектрометрических способов детектирования актуальными остаются вопросы исследования механизмов удерживания анионов и выяснения причин селективности.

Следует отметить многообразие факторов, влияющих на селективность «анионитовой» колонки. Среди них: природа функциональных групп, матричный эффект и обменная емкость анионита, особенности сольватации сорбента и аналитов. Последние из вышеуказанных причин малоизученны и требуют детального исследования, что представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Изучены характеристики удерживания анионов  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HS^-$ ,  $Br^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$  в ИХ с карбонатными элюентами различного состава и высокогидрофильным анионитом на основе геля поливинилового спирта, используя кондуктометрическое и УФ-детектирование. На примере ионохроматографического разделения с аминокислотным элюентом оксоанионов хлора ( $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ), а также моно-, ди- и трихлоруксусных кислот в присутствии матричных ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) и примесных ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) ионов сформулированы новые теоретические подходы к вопросу селективности анионного обмена на гидрофильных и гидрофобных сорбентах различной обменной емкости.

Для всех изученных хроматографических систем установлены корреляционные зависимости фактора удерживания от молярной массы, энтальпии и энтропии гидратации, ионного радиуса и поляризуемости структурообразующих и структуроразрушающих ионов. Устойчивость ионных пар «ионогенная группа ионита – анион» зависит от степени гидратации последних. Изучено влияние температуры на процессы сорбции и элюирования анионов. В ряде случаев наблюдается «обращение» селективности, что объясняется пересольватацией сорбатов и «модификацией» поверхности анионита ранее вышедшими ионами, изменившими гидратную структуру сорбента.

Таким образом, показана существенная роль специфических эффектов гидратации, влияющих на сорбционную «активность» ионов. Представляется возможным прогнозируемое использование различных «приемов» варьирования условий хроматографирования для решения прикладных задач.

## **ОПЫТ УЧАСТИЯ ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА РОССИИ В МЕЖДУНАРОДНОМ ТЕСТЕ ПО АНАЛИЗУ МЕТАБОЛИТОВ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИМЕДИЦИНСКИХ ПРОБАХ**

*Морозова Т.Е., Каракашев Г.В., Корягина Н.Л., Уколова Е.С.*

*ФГУП "Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека" Федерального медико-биологического агентства (ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России), 188663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корп. №93*

[t-morozova07@yandex.ru](mailto:t-morozova07@yandex.ru)

Установление факта воздействия на организм малых доз фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), а также обнаружение и идентификация продуктов их метаболизма до сих пор остается актуальной задачей.

При попадании ФОВ в организм происходит их гидролиз с образованием промежуточных метаболитов – О-алкиловых эфиров метилфосфоновой кислоты: О-этилметилфосфонат (ЭМФК) – метаболит VX, О- изопропилметилфосфонат (ИМФК) – метаболит зарина, О- изобутилметилфосфонат (и-БМФК) – метаболит российского аналога VX – RVX, О-пинаколилметилфосфонат (ПМФК) – метаболит зомана. Конечным продуктом метаболизма ФОВ является метилфосфоновая кислота, существенно менее перспективная в качестве биомаркера воздействия ФОВ в сравнении с О-алкил-метилфосфоновыми кислотами .

Определение О-алкил-метилфосфоновых кислот в моче являлось одной из основных задач международных тренировочных тестов по анализу биомедицинских проб, целью которых являлось определение круга лабораторий, способных анализировать метаболиты ОВ в биоматрицах, выявить ключевые проблемы анализа и выработать оптимальные подходы к решению подобных задач. К настоящему времени наша лаборатория имеет опыт участия в трех международных тестах, задачи которых непрерывно усложнялись. Тестовые пробы для определения О-алкилметилфосфоновых кислот представляли собой образцы мочи, содержащие искусственные добавки этих соединений в неизвестных, в том числе и следовых концентрациях. По условиям теста заранее не было известно, в каких пробах какие метаболиты ОВ могут быть обнаружены, в связи, с чем каждую пробу необходимо было проверять на содержание полного набора аналитов.

Идентификация обнаруженных аналитов считается достоверной при подтверждении результатов двумя независимыми инструментальными методами.

Для анализа проб мочи на содержание метаболитов ФОВ оптимален метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) в режиме высокого разрешения. Для количественного анализа методом внутреннего стандарта использовали изотопно-меченые формы анализируемых соединений. В качестве второго независимого метода может быть использована газовая хроматография с тем или иным типом детектирования летучих производных О-алкил-метилфосфоновых кислот.

Разработанные подходы были положены в основу аттестованных методик количественного определения О-алкил-метилфосфонатов в моче, которые рекомендованы к применению в целях установления факта воздействия ОВ на организм человека и животных. Для оценки тяжести воздействия (полученной дозы) необходимо накопление экспериментальных данных по результатам количественного определения метаболитов ФОВ в биопробах в экспериментах на лабораторных животных, экспонированных в различных сценариях различными дозами ФОВ.

# КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС В УСЛОВИЯХ НЕЛИНЕЙНОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

*Морозова Т.Е.<sup>1</sup>, Зенкевич И.Г.<sup>2</sup>,*

*1. ФГУП "Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека" Федерального медико-биологического агентства (ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России), Санкт-Петербург.*

*2. Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург.*

Определение гидрофильных органических соединений в разбавленных водных растворах представляет собой сложную задачу. К подобным соединениям относится моноэтаноламин ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , МЭА). Отсутствие хромофоров в молекуле МЭА объясняет необходимость масс-спектрометрического детектирования в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ-МС).

При использовании электроспрея в качестве метода ионизации для количественного анализа часто возникают проблемы невысокой воспроизводимости результатов определений и недостаточной линейности детектирования (особенно «day-to-day»).

Для определения соединений в матрицах, обладающих сорбционными свойствами, часто применяют метод последовательных стандартных добавок, основанный на соотношении (1) с последующей экстраполяцией результатов на «нулевую» величину добавки (соотношение 2):

$$M_{xi} = \frac{\sum m_{добi}}{\frac{S_{x+добi}}{S_x} - 1}, \quad (1)$$

$$M_{xi} = am_{доб} + b \quad (2)$$

где  $M_{xi}$  – определяемое количество аналита,  $\sum m_{добi}$  – суммарное количество стандартной добавки на  $i$ -й стадии,  $S_{x+добi}$  и  $S_x$  – площади пиков определяемого компонента после и до  $i$ -й добавки, соответственно,  $a$  и  $b$  – коэффициенты уравнения линейной регрессии.

## Результаты количественного определения МЭА в водных растворах методом последовательных стандартных добавок

Параметр определений	МЭА (серия 1)	Пиридин	МЭА (серия 2)
Заданное количество (мкг/мл)	0,125	0,125	2.0
$m_{доб1}$ , мкг	0,375	0,125	1.0
$m_{доб2}$ , мкг	0,875	0,25	1.0
$m_{доб3}$ , мкг	-	0,5	-
$C_{x1}$ , мкг/мл*	0,23	0,15	1,88
$C_{x2}$ , мкг/мл*	0,35	0,18	1,84
$C_{x3}$ , мкг/мл*	-	0,27	-
$a$	0,24	$0,17 \pm 0,02$	-0,03
$b$	0,14	$0,13 \pm 0,01$	1,91
$C_{x,0} \pm$ станд. откл.	$0,14 \pm 0,12$	$0,13 \pm 0,01$	$1,92 \pm 0,13$
$r$	-	0,998	-

\*) – промежуточные результаты приведены без погрешностей

При сравнении данных, приведенных в таблице 1, видно, что зависимости определяемого количества МЭА в образце от массы добавки, характеризуемые уравнением линейной регрессии  $M_{xi} = am_{доб} + b$  (2) для разных диапазонов концентраций аналита, отличаются знаком коэффициента  $a$ .

Преобладающей причиной разброса данных в разных диапазонах концентраций в данном случае является нелинейность детектирования, однако использование метода последовательных стандартных добавок с экстраполяцией результатов на нулевую величину добавки позволяет компенсировать этот эффект и добиться приемлемых по точности результатов.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ СВЕРХВЫСОКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Орехов В.А., Королева Е.Н., Канатьева А.Ю., Курганов А.А.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)*

*119999, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29*

[orekhov@ips.ac.ru](mailto:orekhov@ips.ac.ru)

Хроматографические методы анализа находят широкое применение для изучения молекулярно-массовых характеристик полимеров. Из всех хроматографических методов наибольшее распространение сегодня имеет эксклюзионная хроматография (ЭХ), также называемая гель-фильтрующей или гель-проникающей хроматографией. Применение ЭХ хорошо отработано и обосновано как теоретически, так и практически для полимеров с молекулярной массой до ~1 миллион дальтон. Но в последнее время, благодаря целому комплексу ценных свойств, все больший практический интерес приобретают полимеры более высокой молекулярной массы. Анализ таких полимеров в условиях стандартной ЭХ приводит к получению трудно интерпретируемых артефактов, таких как зависимость объема элюирования от скорости подвижной фазы, расщепление пиков и т.д. Причину этих аномалий обычно связывают с конформационными изменениями макромолекул. Как известно, в свободном растворе синтетические полимеры обычно имеют конформацию клубка. Когда полимерная молекула попадает в поток подвижной фазы, то при достижении определенного градиента скорости, этот клубок разматывается, что вызывает изменение профиля элюирования, в частности – расщепление пика [1, 2]. Одновременно происходит изменение механизма удерживания полимера с эксклюзионного (на стадии клубка) к слаломному (на стадии распутанной молекулы) [3]. Недавно этот эффект был исследован в условиях ВЭЖХ сверхвысокого давления [4]. В данной работе поведение полистирольных стандартов сверхвысокой молекулярной массы исследовано на монолитных капиллярных колонках, пористая структура которых была установлена методом обратно эксклюзионно-гидродинамической хроматографии. Обнаруженные изменения профилей элюирования полимеров подобны изменениям профиля элюирования сорбатов, описанным в “реакционной хроматографии” [5]. Используя математические модели, разработанные для “реакционной хроматографии” [5], была предпринята попытка оценить константы равновесия и термодинамические параметры перехода клубок - вытянутая конформация для полистирольных стандартов сверхвысокой молекулярной массы.

1. DeGennes P.G., J. Chem. Physics 60, 5030 (1974)
2. Liu Y., Radke W., Pasch H., Macromolecules 38, 7476 (2005)
3. Uliyanchenko E., Schoenmakers P.J., Van der Wal S., J. Chromatogr. A 1218, 1509–1518 (2011)
4. Uliyanchenko E., Van der Wal S., Schoenmakers P.J., J. Chromatogr. A 1218, 6930 (2011)
5. Trapp O., Electrophoresis 31, 786 (2010)

## ИНДИКАЦИЯ АНТИДЕТОНАТОРОВ РЯДА ШЕСТИ ИЗОМЕРОВ КСИЛИДИНА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА КРЕМНЕЗЕМНЫХ НОСИТЕЛЯХ

*Островская В. М.<sup>1,2</sup>, Прокопенко О. А.<sup>1</sup>, Сергеев С. М.<sup>1</sup>, Малыхин В. Д.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Минобороны Российской Федерации". 121467 Москва, ул. Молодогвардейская, 10.

<sup>2</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН. E-mail: [ostr@igic.ras.ru](mailto:ostr@igic.ras.ru)

Ксилидины, как и N-метиланилин (ММА), выпускаемые промышленностью, применяются в качестве высокооктановых добавок (ВАД) к углеводородным топливам, в том числе с металлосодержащими антидетонаторами; кроме того 2,4-ксилидин применяется в производстве красителей, 2,6-ксилидин – пестицидов, 3,4-ксилидин – лекарств. Нами показано, что все изомеры ксилидина отличаются между собой по антидетонационным свойствам (табл.). Задача работы: найти условия для получения их индивидуальных хроматографических характеристик и экспресс-индикации.

Нами была разработана индикаторная трубка с носителем из диоксида кремния ос. ч. с сорбированным периодатом натрия (ПН) для определения обобщенного показателя на сумму шести изомеров ксилидинов и ММА, с последующей проверкой хроматографическим методом с ацетоном возможного присутствия в трубке тест-продуктов металлосодержащих присадок, например, цимантрена, продуктами которого с ПН являются оксиды марганца  $MnO_2$  и  $Mn_2O_3$ . При этом тест-продукты производных анилинов двигались по фронту растворителя до конца трубки, а тест-продукты цимантрена оставались на старте, в результате чего окрашенная зона трубки делилась на две зоны. Диапазон определяемых содержаний суммы ксилидина составляет 0.05–2 %, что соответствует длине окрашенной зоны трубки 1–30 мм при ее высоте 100 мм.

Для определения индивидуального состава суммы ксилидинов разработан метод ТСХ на кремнеземных пластинках Силуфол и Силикагель СТХ-18Э. Используются два проявителя: диазотированная антраниловая кислота (ДАК) и ПН. При проявлении хроматограммы с помощью ДАК 2,4- и 3,4-ксилидины, в молекулах которых *para*-положение занято метилрадикалом, в реакцию с ДАК не вступают, остальные ксилидины и ММА, в молекулах которых активное *para*-положение свободно, вступают в реакцию азосочетания с образованием азокрасителей красных оттенков. При проявлении тонкослойных хроматограмм с помощью ПН в реакцию окислительной конденсации вступают все ксилидины и ММА, с разной окраской образующихся на хроматограмме (ХР) продуктов окислительной конденсации (табл.).

Таблица. Октановые числа (ОЧ) (ММ) 2%-ых масс. растворов ВАД в прямоугольном бензине с ОЧ (ММ) 64.5 и данные по их ТСХ на Силуфоле; этанол: хлороформ=1:13 об.

№	Ксилидин	ОЧ ММ	R <sub>f</sub>	Цвет пятна на ХР
I	2,3-Диметиланилин ( <i>орто</i> -ксилидин)	71.5	0.54	фиолетовый
II	2,4-Диметиланилин (несим. <i>мета</i> -ксилидин)	75.7	0.47	Серо-оранжевый
III	2,5-Диметиланилин ( <i>пара</i> -ксилидин)	74.0	0.44	Фиолетовый
IV	2,6-Диметиланилин ( <i>мета</i> -ксилидин)	73.5	0.51	Сиреневый
V	3,4-Диметиланилин (несим. <i>орто</i> -ксилидин)	74.7	0.25	Розовый
VI	3,5-Диметиланилин (сим. <i>мета</i> -ксилидин)	73.8	0.40	Темно-оранжевый
	Сумма равных масс. частей ксилидинов	72.5		
	N-Метил анилин	70.5	0.75	Темно-фиолетовый

Способ хроматографического определения ксилидинов опробован на образцах технического ксилидина и бензинов.

## ОЦЕНКА КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

<sup>1,2</sup>Попова О.В., <sup>1</sup> Сурсякова В.В., <sup>1,2</sup>Бурмакина Г.В., <sup>1,2</sup>Рубайло А.И.

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 г. Красноярск, Академгородок, д.50, стр.24

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660041 г. Красноярск, пр.Свободный, 79  
popova-olesya25@yandex.ru

В настоящее время изучение процессов взаимодействия переходных металлов с органическими соединениями является актуальной задачей при решении многих вопросов в экологии, медицине, промышленности. Для изучения этих процессов применяются классические электрохимические и спектрофотометрические методы. В последнее время появились работы, в которых при решении физико-химических задач используется метод капиллярного электрофореза (КЭ) [1, 2].

Константа устойчивости комплекса, образующегося по реакции  $M + jL \leftrightarrow ML_j$ , согласно закону действующих масс при заданной ионной силе равна:

$$\beta_j = \frac{[ML_j]}{[M]_{free} \cdot [L]^j},$$

где  $\beta_j$  – общая константа устойчивости комплекса  $ML_j$ ;  $[ML_j]$ ,  $[M]_{free}$  и  $[L]$  – равновесные концентрации комплекса  $j$ , свободного лиганда и свободного металла, соответственно.

Для лабильных систем всем ионным формам комплексов соответствует один пик, электрофоретическая подвижность которого  $\mu_{ep}(M)$  является средневзвешенной всех отдельных видов электрофоретической подвижности:

$$\mu_{ep}(M) = \sum_{j=0}^n \alpha_j \cdot \mu \cdot (ML_j),$$

где  $\alpha_j$  – мольная доля комплекса  $ML_j$ ;  $\mu(ML_j)$  – электрофоретическая подвижность комплекса  $ML_j$  (или свободного металла  $M$  для  $j=0$ ).

Учитывая, что мольная доля для каждой ионной формы комплексов  $\alpha_j$  выражается как

$$\alpha_j = \frac{[ML_j]}{[M]_{tot}} = \frac{[ML_j]}{\sum_{i=0}^n [ML_i]},$$

связь измеряемого значения электрофоретической подвижности пика, отвечающего всем ионным формам комплексов, с константами устойчивости и концентрацией лиганда описывается уравнением:

$$\mu_{ep}(M) = \frac{\sum_{j=0}^n \beta_j \cdot [L]^j \cdot \mu(ML_j)}{\sum_{j=0}^n \beta_j \cdot [L]^j}.$$

С использованием этого уравнения проведена оценка констант устойчивости комплексов переходных металлов (железа, меди и др.) с рядом органических соединений (сульфосалициловой кислотой, производными арабиногалактана, бетулина и др.). Все измерения проводились на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany).

1. Ehala S., Kasicka V., Marlik E. //Electrophoresis. 2008. V. 29. P. 652-657.
2. Tewari B. B. //Journal of Chromatography A. 2006. V. 1103. P. 139-144.

## ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ ФОСФОЛИПИДОВ

*Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>, Попов В.Н.<sup>1</sup>, Синяева Л.А.<sup>1</sup>, Назарова А.А.<sup>1</sup>*

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Университетская пл. 1,*

*E-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)*

С усовершенствованием хроматографических методов и приборов открылись возможности для тонкого разделения и анализа ФЛ, понимания новых (до сих пор неизвестных) функций, выполняемых в организме этим классом органических веществ. В каждом ФЛ присутствуют остатки жирных кислот (гидрофобная составляющая) и различные полярные (гидрофильные) группы.

Объектами исследования были выбраны следующие фосфолипиды: фосфатидные кислоты (ФК) -  $pK_i$  (1.8  $PO_2H_2$ ; 6.2  $PO_2H^-$ ), фосфатидилхолин (ФХ) -  $pK_i$  (1.5 P-OH; 13.0  $^+N(CH_3)_3OH$ ), фосфатидилэтаноламин (ФЭА) -  $pK_i$  (1.5 P-OH; 10.0  $^+NH_3$ ); фосфатидилглицерин (ФГ) -  $pK_i$  (1.6 P-OH), фосфатидилинозитол (ФИ) -  $pK_i$  (1.6 P-OH), фосфатидилсерин (ФС) -  $pK_i$  (1.5 P-OH 3.0  $-COOH$  10.0  $^+NH_3$ ), сфингомиелин (СМ\*) -  $pK_i$  (1.5 P-OH 12.8  $-^+N(CH_3)_3$ ).

\* Сфингомиелин в гидрофильной части наряду с четвертичным аммониевым основанием и остатком фосфорной кислоты имеет амидную и спиртовую группы.

In-vivo фосфолипиды и гликофинголипиды имеют тенденцию образовывать липидные биослои, в которых углеводородные «хвосты» прекрасно подогнаны друг к другу. Липидный слой обычно имеет толщину около 5-7 нм. Молекулы фосфолипидов внутри бислоя ориентированы их гидрофобными «хвостами» во внутреннюю часть, а гидрофильные головки контактируют с водной средой. Следует заметить, что между гидрофобными составляющими ФЛ преимущественно проявляются слабые дисперсионные межмолекулярные взаимодействия.

Заряженные головки липидных молекул формируют по его границам ионизированную поверхность, прочно связанный с каркасом (матрицей) внутреннего непрерывного углеводородного двойного слоя. В этом случае проявляются межмолекулярные взаимодействия (ориентационный и индукционный эффекты), образование водородных связей, обмен ионов с внутренним и внешним растворами. Фактически мы имеем структуры характерные для истинных ионообменников, которые можно моделировать и сравнивать с синтетическими ионообменниками известной структуры.

По механизму взаимодействий ФК, ФГ, кардиолипин (КЛ), ФИ, фосфатидилинозитол-4-фосфат, имеющие в составе в качестве ионогенных групп только остатки фосфорной кислоты будут соответствовать фосфорсодержащим катионообменникам. ФХ, ФЭА, ФС, СМ, фосфатидил-О-аминоацетилглицин (с остатком глицина) (ФААГ) можно соотносить с синтетическими полиамфолитами, которые помимо остатков фосфорной кислоты содержит группы различных азотсодержащих оснований или остатков аминокислот.

Таким образом, фосфолипиды могут образовывать межмолекулярные, водородные связи, проявлять ионообменные свойства и способность образовывать хелаты (с участием молекул воды) с ионами переходных металлов.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ВЫСОКОГИДРОФИЛЬНОГО АНИОНИТА И ДВУХКАНАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

*Куликов П.Н., Сергеев Г.М., Елипашева Е.В., Наянова Е.В.  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
Химический факультет  
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23  
GenMich@rambler.ru*

В случае ионохроматографического анализа питьевой воды различных источников имеются проблемы, связанные с недостаточной чувствительностью применяемых методик и влиянием матричных компонентов на результаты определения токсичных примесей. Нами разработана унифицированная методика, позволяющая за один хроматографический цикл с достаточной чувствительностью и избирательностью выполнить анализ анионного состава природных и питьевых вод ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $HS^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

Предлагается использовать жидкостный хроматограф «LC-20 AD SP» (фирмы «Shimadzu»), снабженный колонкой с высокогидрофильным анионитом («IC SI-90 4E», 250×4 мм), мембранной системой подавления фонового сигнала карбонатного элюента, вакуумного дегазатора и двухканальной системой детектирования (кондуктометрический и УФ-детекторы). Максимальные факторы разрешения ( $R_s$ ) наблюдаются для следующих пар ионов:  $ClO_2^-/Cl^-$  (1,7);  $Cl^-/NO_2^-$  (1,9);  $Br^-/NO_3^-$  (2,5);  $NO_3^-/HPO_4^{2-}$  (2,8) раздельное определение которых представляет особую сложность.

Использование УФ-светодиодной матрицы позволяет увеличить избирательность анализа, поскольку наблюдается различие в величинах молярных коэффициентов светопоглощения ионов, хроматографические зоны которых не полностью разрешены.

Значения  $S_{мин}$  (мг/л) составляют для КД и УФ (194 нм) детектирования соответственно:  $F^-$  ( $3 \cdot 10^{-3}$ );  $CH_3COO^-$  (1 и 1);  $HCOO^-$  (2 и 1),  $ClO_2^-$  ( $3 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$ ),  $Cl^-$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$ ),  $NO_2^-$  ( $7 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$ ),  $HS^-$  ( $3 \cdot 10^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{-1}$ ),  $Br^-$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$ ),  $NO_3^-$  ( $1 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-1}$ ),  $HPO_4^{2-}$  ( $1 \cdot 10^{-1}$ ),  $SO_3^{2-}$  ( $1 \cdot 10^{-1}$ ),  $HCO_3^-$  ( $3 \cdot 10^{-1}$ );  $SO_4^{2-}$  ( $2 \cdot 10^{-2}$ ). Приведенные величины получены без предварительного концентрирования при объеме пробы 20 мкл.

На протяжении нескольких лет проводился экологический мониторинг большого числа источников природных и питьевых вод (артезианские скважины, родники, поверхностные воды) в различные времена года на городских и сельскохозяйственных территориях Нижегородского региона, а также воды централизованных систем питьевого водоснабжения.

Установлено, что не для всех питьевых вод выполняется требование по нитратам. В «зоне действия» торфяных вод выявлено присутствие формиат-ионов. На уровне ПДК (2 мг/л) обнаружены хлорит-ионы в разводящих сетях питьевой воды в весенний период, когда увеличивают дозы хлорирующих реагентов. Благоприятный «фторидный индекс» питьевых вод (0,5 – 1,5 мг/л) для всех объектов анализа не выполняется. Выявлена динамика изменения содержания большого числа анионных форм токсичных элементов от фоновых значений до наступления критической ситуации. Относительная погрешность при определении анионов на уровне ( $5 \cdot 10^{-3}$  –  $5 \cdot 10^{-2}$ ) мг/л составляла 20-25%; в диапазоне ( $1 \cdot 10^{-1}$  – 20) мг/л: 5-10%. Время анализа 30 мин.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ НФ ТСХ

*Синяева Л.А.<sup>1</sup>, Назарова А.А.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>*

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Университетская пл. 1,*

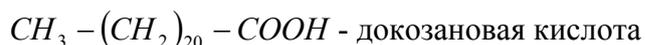
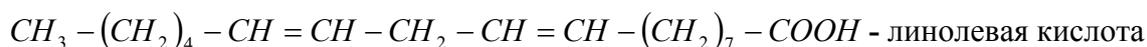
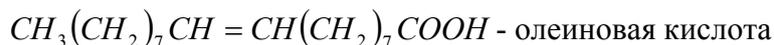
*E-mail: [liliya.sinyaevavsu@mail.ru](mailto:liliya.sinyaevavsu@mail.ru)*

Жирные кислоты - структурные компоненты различных липидов. В составе триацилглицеролов жирные кислоты выполняют функцию депонирования энергии, так как их радикалы содержат богатые энергией  $\text{CH}_2$  – группы. В составе фосфолипидов и сфинголипидов жирные кислоты образуют внутренний гидрофобный слой мембран, определяя его свойства.

Если говорить об употреблении фосфолипидов в качестве биологически активных веществ, то жирные кислоты в их составе определяют фармакокинетику поглощения и распределения.

Однако в литературе не встречается информации о содержании различных ЖК в фосфолипидах различного класса, лишь общее содержание ЖК в фосфолипидном концентрате. Таким образом, представляется интересным определить состав жирных кислот для каждого из типов фосфолипидов.

Целью данной работы явилась разработка системы для определения и разделения жирных кислот методом нормально-фазовой тонкослойной хроматографии. Объектами исследования были выбраны следующие жирные кислоты: олеиновая, линолевая, эруковая и докозановая кислоты.



Для определения жирных кислот в фосфолипидах обращено-фазовая ТСХ не подходит, так как липиды – сильнополярные соединения. Для анализа методом ТСХ нами использовались пластины марки Sorbfil с немодифицированным силикагелем. При данном варианте ТСХ особое внимание необходимо уделить составу подвижной фазы, так как разность между полярностью сорбента и анализируемого вещества довольно велика. На следующем этапе была проведена работа по подбору элюентов. Основным критерием выбора растворителя являлась низкая полярность.

Установлено, что наилучшее разделение и качество зон достигнуты в элюирующей системе:  $\text{CCl}_4$  – Диэтиловый эфир –  $\text{CHCl}_3$  (10:1:1).

Все жирные кислоты можно в данных условиях удовлетворительно разделить и определить. Наиболее эффективно в данной системе определяется олеиновая кислота, наименее – докозановая, что следует из сравнения значений высоты, эквивалентной теоретической тарелке. Однако следует отметить, что значения  $R_f$  всех жирных кислот находятся в интервале оптимальных значений, который составляет 0,3 – 0,7.

Таким образом, создана система для определения и разделения жирных кислот (ЖК) методом нормально-фазовой (НФ) ТСХ.

## РАЗДЕЛЕНИЕ КВЕРЦЕТИНА И РУТИНА МЕТОДОМ ПЛАНАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

<sup>1</sup>Сумина Е.Г., <sup>2</sup>Сорокина О.Н., <sup>1</sup>Углова В.З.

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83, Институт химии, SuminaEG@yandex.ru

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,  
410012, г.Саратов, Театральная пл.,1, Sorokina-O-N@yandex.ru

Методом планарной жидкостной хроматографии изучено хроматографическое поведение некоторых антиоксидантов полифенольной природы (кверцетина и рутина) в циклодекстриновых подвижных фазах.

В качестве подвижных фаз (ПФ) использовали водные растворы молекул-рецепторов ( $\beta$ -циклодекстрин,  $\beta$ -ЦД, 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин, 2-ГП- $\beta$ -ЦД). В варианте тонкослойной хроматографии (ТСХ) неподвижными фазами (НФ) служили полярные (Сорбфил), слабополярные (Полиамид) и неполярные (RP-18) сорбенты. Для сравнения эффективности и селективности разделения исследуемых соединений в циклодекстриновых и водно-органических ПФ использовали: число теоретических тарелок (N), высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) и разрешение ( $R_s$ ).

Установлено, что хроматографические зоны на полярных неподвижных фазах (Сорбфил (ПП) и Сорбфил (Al)), а также неполярных (RP – 18), либо сильно размыты, либо имеют очень маленькие значения  $R_f$ , т.е. оба типа НФ не пригодны для разделения анализируемых веществ в ПФ на основе циклодекстринов. Хроматографические зоны сорбатов на сорбентах средней полярности (Полиамиде-6) более компактны. Поэтому в дальнейшей работе использовали преимущественно эти неподвижные фазы.

Показано, что присутствие в ПФ низких концентраций циклодекстринов ( $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$  М), независимо от их природы, как правило, не изменяет подвижность сорбатов и она равна нулю. Поэтому, вследствие лучшей растворимости 2-ГП- $\beta$ -ЦД в воде по сравнению с  $\beta$ -ЦД и возможностью приготовления более концентрированных растворов (до  $9.0 \cdot 10^{-2}$  М), для дальнейших исследований был выбран именно 2-ГП- $\beta$ -ЦД. Установлено, что введение добавочного органического растворителя (ацетонитрил, этилацетат, бутанол-1, бутанол-2, пропанол-2) или сильного электролита (хлорид калия,  $\mu=0.25-1.25$ ) улучшает хроматографические характеристики сорбатов в циклодекстриновых ПФ. Установлено, что введение органического растворителя повышает подвижность и рутина и кверцетина, что особенно ярко выражено при добавках бутанола, сначала наблюдается резкое уменьшение подвижности зоны рутина практически до 0, а затем ее постепенное увеличение с ростом концентрации органического растворителя в ПФ. Подвижность кверцетина возрастает незначительно.

Введение сильного электролита незначительно повышает подвижность рутина, а кверцетин, по-прежнему остается на линии старта Основным положительным результатом введения электролита в циклодекстриновые ПФ является существенное улучшение формы зон сорбируемых веществ.

Таким образом, методом ТСХ изучено хроматографическое поведение кверцетина и рутина в циклодекстриновых подвижных фазах при варьировании природы и концентрации ЦД, модифицированных органическим растворителем и электролитом, найдены оптимальные условия для разделения зон кверцетина и рутина.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ФТАЛАТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ИНФУЗИОННЫХ И ТРАНСФУЗИОННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Сурсякова В.В.<sup>1</sup>, Бурмакина Г.В.<sup>1,2</sup>, Рубайло А.И.<sup>1,2</sup>, Юрьева М.Ю.<sup>3</sup>, Теплякова О.В.<sup>3</sup>, Винник Ю.С.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН. 660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

<sup>2</sup>*Сибирский федеральный университет. 660041 Красноярск, пр. Свободный, д. 79*

<sup>3</sup>*Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого. 660022 Красноярск, ул. П. Железняка, 1*

*viktoria\_vs@list.ru*

Фталаты – сложные эфиры о-фталевой кислоты - являются продуктами крупнотоннажного органического синтеза и используются в многих областях промышленности. Одно из основных областей - использование фталатов в качестве пластификаторов в изделиях из поливинилхлорида при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения. Так как фталаты не связаны химически с материалом полимера, они легко мигрируют на поверхность полимерных изделий и далее в контактирующие среды. В случае пищевых продуктов и изделий медицинского назначения особое значение приобретает оценка и измерение концентрации мигрирующих фталатов, не являющимися полностью безопасными. Фталаты способны накапливаться в организме и оказывать негативное влияние на эндокринную систему человека, увеличивать риск развития сосудистых и раковых заболеваний [1]. В последние десятилетия проблеме миграции фталатов из инфузионных систем уделяется много внимания, в некоторых странах законодательно запрещено использование полимерных инфузионных систем, содержащих ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ, ДЕНР).

Официальные методики определения фталатов в водных растворах в основном основаны на использовании газовой хроматографии с различными детекторами, в том числе и масс-спектрометрическими [2]. В данной работе нами исследована миграция фталатов из полимерного материала инфузионных и трансфузионных систем в физиологический раствор методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для концентрирования рассмотрены варианты жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции.

Все измерения проводили на приборах КРЦКП СО РАН: высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent HPLC 1200 Series с масс-спектрометрическим детектором LC/MSD VL (Agilent Technologies, USA). Использовали колонку Zorbax eclipse XDB-C18, 4,6\*150 мм, 5 мкм. Колонку термостатировали при 30°C. В качестве подвижных фаз использовали ацетонитрил для градиентного ВЭЖХ (Panreac, Spain) и деионизованную воду, полученную с использованием системы очистки воды Direct – Q3 (Millipore, France). Стандарты фталатов были приобретены в Sigma-Aldrich (Москва). Для определения концентрации фталатов моделировались реальные условия эксплуатации изделий медицинского назначения: через инфузионные и трансфузионные системы пропускали 200 мл 0,9 % раствора хлорида натрия (ОАО «Биохимик», РФ, г. Саранск) со скоростью 30-180 капель/мин.

1. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
2. Васильева И.А., Михеева А.Ю. // Масс-спектрометрия. 2008. Т.5. № 2. С. 133-137.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

*Тишаева В.В., Шигабаева Г.Н.*

*Тюменский Государственный Университет, кафедра органической химии  
tishaeva91@mail.ru*

Молекулярная масса (ММ) - фундаментальная характеристика любого химического вещества, в том числе и гумусовых кислот. ММ определяет растворимость гумусовых кислот, их способность к миграции в природных экосистемах, возможность поглощения микроорганизмами и высшими растениями. В отличие от простых органических веществ, характеризующихся единственным значением ММ, гумусовые кислоты полидисперсны, то есть обладают набором молекулярных масс. Поэтому их характеризуют молекулярно-массовым распределением (ММР), на основании которого рассчитывают среднюю ММ.

Для определения ММР был использован метод эксклюзионной ВЭЖХ.

В качестве элюентов для растворения проб препаратов гуминовых кислот использовали бидистиллят, 3%-ный раствор  $\text{CH}_3\text{CN}$  и фосфатный буфер. В виалу с пробой гуминовых кислот вводили по 1500 мкг.

Используя стандарты декстрана Т-серии с молекулярной массой от 1000 до 50000 Да, получили калибровочную зависимость, определяющую зависимость объема удерживания стандартов декстрана от их молекулярной массы (ММ).

На основе полученной таким образом калибровочной зависимости и хроматограммы рассчитали ММР молекул гуминовых кислот, на основании которого рассчитали среднюю ММ.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫМ ШЛАМОМ

*Филатова Е.Г., Дударев В.И*

*Иркутский государственный технический университет,*

*664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,*

*efila@list.ru*

В процессе электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства с использованием алюминиевых анодов образуется значительное количество шлама, содержащего гидроксид алюминия с сорбированными ионами тяжелых металлов [1]. Полноценное извлечение ионов тяжелых металлов из электрокоагуляционного шлама объясняется не только необходимостью защиты окружающей среды, но и ценностью самих металлов. В связи с этим все более пристальное внимание обращают на себя технологии, позволяющие эффективно использовать отходы гальванопроизводства.

В качестве объектов исследования использовали сточные воды цеха гальванопокрытий машиностроительного предприятия и электрокоагуляционный шлам, полученный при электрохимической обработке гальваносток, с использованием растворимых алюминиевых анодов. Наиболее токсичными загрязняющими вещества, содержащимися в сточной воде, являлись ионы тяжелых металлов, а именно ионы никеля, меди, цинка, железа.

Полученный электрокоагуляционный шлам, по данным атомно-абсорбционного анализа содержит значительное количество алюминия и железа, более 12 % от общей массы шлама. Известно, что соединения этих металлов обладают хорошими коагулирующими свойствами. Поэтому одним из направлений переработки полученного электрокоагуляционного шлама стала разработка технологии получения смешанных алюможелезистых коагулятов, используемых для очистки сточных вод гальванического производства. При определении оптимальной дозы электрокоагуляционного шлама для извлечения ионов никеля и меди из стоков постоянными величинами являлись: продолжительность перемешивания жидкости в смесителе 2 мин; интенсивность перемешивания 100 об/мин; продолжительность перемешивания в камере хлопьеобразования 20 мин; интенсивность перемешивания 20 об/мин. Доза электрокоагуляционного шлама изменялась от 5 до 25 мг/л.

По результатам проведенного исследования оптимальная доза коагулянта для извлечения ионов никеля составила 10 мг/л, для ионов меди – 15 мг/л. Используя полученные результаты, изучали возможность дальнейшего снижения концентрации ионов тяжелых металлов в стоках с использованием оптимальной дозы шлама. С целью повышения эффективности очистки, а также для лучшего хлопьеобразования в обрабатываемые сточные воды добавляли водный раствор щелочи, для достижения рН сточной воды 7,6. В результате установлено, что электрокоагуляционный шлам наиболее эффективен при извлечении ионов никеля из стоков. При оптимальной дозе шлама возможно снижение концентрации никеля в стоках не менее чем на 55 %, меди на 31 %. При этом содержание никеля в шламе составляет 30 мг на 1 г твердого осадка, для извлечения никеля как наиболее ценного компонента шлама можно в дальнейшем применять метод катодного восстановления.

### Литература

1. Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Анциферов Е.А. Электрохимическая коагуляция ионов тяжелых металлов в связи с проблемой загрязнения и очистки сточных вод. // Водоочистка. 2012. № 8. С. 22-28.

## **МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «СИЛАСОРБ-С<sub>18</sub> - ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ВИТАМИН - ЭЛЮЭНТ» : ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДАННЫМ ОФ ВЭЖХ**

*Филимонов В.Н., Сирицо С.И.*

*Институт РХТУ имени Д.И.Менделеева, 301670, г.Новомосковск, Тульской обл., ул. Дружбы, д.8,*

*E-mail: vladfilimonov@rambler.ru*

Водорастворимые витамины-полярными веществами, разделение которых возможно на неполярных сорбентах с полярными элюентами в режиме обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ. Удержание сорбатов в ОФ ВЭЖХ определяется межмолекулярными взаимодействиями как на поверхности сорбента, так и в объеме подвижной фазы. Регулирование этих взаимодействий позволяет достигать хроматографической системе требуемых оптимальных параметров: критерия разделения  $R_s \geq 1,0$ , фактора емкости  $0,5 < k' < 20$  и коэффициента асимметрии  $0,7 \leq A_s \leq 1,5$ .

Цель работы - изучение влияния межмолекулярных взаимодействий в системе «сорбат - сорбент -элюент» при хроматографировании водорастворимых витаминов в режиме ОФ ВЭЖХ с изократическим элюированием.

Хроматографические исследования выполняли на отечественном жидкостном хроматографе «Цвет» со спектрофотометрическим детектором с фиксированной длиной волны ( $\lambda=254\text{nm}$ ). Изократическое элюирование подвижной фазы (ПФ), с объемным расходом ( $1,18 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), осуществляли через колонку ( $100 \times 5,4 \text{ мм}$ ) заполненную суспензионным способом Silasorb – С<sub>18</sub> (5 мкм). В качестве объектов исследования были взяты растворы водорастворимых витаминов фармакопейной чистоты: хлорид тиамин (В<sub>1</sub>), рибофлавин (В<sub>2</sub>), гидрохлорид пиридоксина (В<sub>6</sub>), цианкобаламин (В<sub>12</sub>), никотинамид (РР-амид), никотиновая (РР), фолиевая (Вс), аскорбиновая (С) кислоты. Перед элюированием подвижную фазу фильтровали. Кислотность подвижной фазы регулировали добавлением концентрированных  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , а так же буферными растворами. Контроль pH растворов осуществляли pH-метром типа pH-673М.

Для оценки межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе были проведены квантовохимические расчеты молекул ВРВ. Квантовохимические расчеты осуществляли при помощи полуэмперического метода РМЗ. Наиболее поляризованными участками в молекулах аналита являются атомы кислорода и их ближайшее окружение, которые выполняют роль «активных центров» в межмолекулярных взаимодействиях.

Характеристика структурных параметров аналитов и оценка баланса их гидрофобных и гидрофильных свойств осуществлялась по критерию гидрофобности Шатца (Н) и логарифму коэффициента распределения в системе октанол – вода ( $\log P$ ), введенный Ганчем и Лео. Сравнение критериев гидрофобности Н и  $\log P$  водорастворимых витаминов показало отсутствие корреляции между ними для изучаемых аналитов, что препятствует сравнительному описанию ВРВ, относящихся к разным классам.

Расчеты энергетических характеристик позволяют оценить преобладающие межмолекулярные взаимодействия в простейших системах и сопоставить их с критериями гидрофобности.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ**

*Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф.  
ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный университет”  
394006, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1,  
E-mail: irn55@mail.ru*

Выделение ферментов из нативных или производственных растворов является сложной технологической и дорогостоящей задачей, так как белковые макромолекулы характеризуются высокой лабильностью. Применяемые на практике многостадийные методы очистки белков, включающие высаливание, диализ, осаждение органическими растворителями с последующим обессоливанием, часто являются малоэффективными и не обеспечивают получения препаратов высокой чистоты. Ужесточение требований к качеству ферментных препаратов требует создания новых подходов к технологии их выделения и очистки. Одним из перспективных направлений в этой области считается использование метода ионообменной хроматографии.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей сорбции глюкоамилазы ( $\alpha$ -1,4-глюкангидролаза, КФ 3.2.1.3) на аминокарбоксильных волокнистых полиэлектролитах ФИБАН АК-22, X-1. Глюкоамилаза катализирует гидролиз  $\alpha$ -D-гликозидных связей в амилозе, амилопектине, мальтоолигосахаридах, гликогене. Данный ферментативный процесс применяется в пищевой, спиртовой промышленности, медицине.

При разработке эффективных технологий сорбционного метода одним из условий является определение его кинетических закономерностей. Проведенные исследования показали, что время установления равновесия при сорбции фермента составляет 6 часов. Коэффициенты диффузии рассчитывали по методу моментов и методу Бойда. Значения, полученные по методу моментов, оказались ниже, чем определенные по методу Бойда. Поскольку в первом случае расчет проводили для всей кинетической кривой, а скорость в начальный момент времени превышала усредненную скорость сорбции.

В работе проанализирована зависимость количества связанного с полиэлектролитами фермента от значений pH среды извлекаемых растворов. Установлено, что выделение фермента следует проводить при pH 4,5-5,0. Полученные изотермы сорбции при pH 4,7 имеют сложный вид, что свидетельствует о протекании нескольких процессов: ионного обмена, сорбат-сорбатных взаимодействий, а также взаимодействий сорбата с элементами матрицы ионообменников. Вероятно, в начале процесса происходит модификация ионообменника молекулами глюкоамилазы, сорбируемыми по ионообменному механизму, а затем обменное и неионообменное поглощение осуществляется параллельно. Количество сорбированной глюкоамилазы для X-1 составляет 31 мг/г, для АК-22 – 18 мг/г. Установлено, что адсорбция белка сопровождается дегидратацией сорбента. На начальных этапах сорбции при превалировании ионного обмена происходит более резкое уменьшение количества воды, чем на последующих этапах сорбции с преобладающим вкладом необменного поглощения.

Десорбцию глюкоамилазы с рассматриваемых сорбентов проводили в динамических условиях этиловым спиртом различной концентрации. Установлено, что выход фермента составляет 73-92%. Полученные результаты могут быть использованы для разработки хроматографических методов выделения и очистки глюкоамилазы из культуральной жидкости.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ "СОРБАТ-МАКРОЦИКЛ" НА УДЕРЖИВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

*Яшкин С.Н., Агеева Ю.А., Светлов Д.А.*

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, [physchem@samgtu.ru](mailto:physchem@samgtu.ru)*

Конформационно жесткие каркасные молекулы адамантана и его производных по своим геометрическим параметрам идеально подходят для исследования природы межмолекулярных взаимодействий в молекулярной полости разных по размеру макроциклических лигандов. Как и большинство супрамолекулярных агентов, производные адамантана характеризуются гидрофильно-липофильной двойственностью и поэтому изучение термодинамической устойчивости их ассоциатов с макроциклами позволяет более полно характеризовать природу межмолекулярных взаимодействий в так называемых комплексах "гость-хозяин". Настоящая работа продолжает цикл наших исследований по изучению спектра сорбционно-хроматографических свойств адамантана и его производных в условиях газовой хроматографии на различных по физико-химической природе сорбентах [1]. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных различным экспериментальным и теоретическим вопросам комплексообразования молекул производных адамантана с макроциклическими лигандами, в том числе и циклодекстринами, результаты газохроматографических исследований практически отсутствуют в литературе.

В настоящей работе методом равновесной газовой хроматографии определены термодинамические характеристики сорбции адамантана и его производных на смешанной неподвижной фазе, состоящей из графитоподобного твердого носителя, полиэтиленгликоля и  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД). Введение в состав полярной полимерной матрицы (полиэтиленгликоля), нанесенной на углеродный носитель, добавок  $\beta$ -ЦД обуславливает значительное снижение хроматографического удерживания адамантана и его производных, что свидетельствует о проявлении макроциклического эффекта, связанного с возрастанием изменения энтропии сорбции за счет включения адамантанного фрагмента молекул сорбатов в полость  $\beta$ -ЦД. Это приводит к дополнительному ограничению подвижности молекул исследованных сорбатов и является причиной уменьшения констант сорбционного равновесия. Показано, что численные значения энтропийного вклада в суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия для различных функциональных производных адамантана оказываются близки между собой. Это свидетельствует об образовании комплексов сферических молекул производных адамантана с гидрофобной полостью  $\beta$ -ЦД, состав и строение которых во всех случаях одинаковые: неполярный высоколипофильный адамантаный фрагмент одной молекулы сорбата включен в полость одной молекулы  $\beta$ -ЦД. Интересно отметить, что добавка  $\beta$ -ЦД в НФ практически не сказывается на значениях энтальпийного фактора, что позволяет сделать вывод об отсутствии дополнительного выделения теплоты при образовании комплексов включения "сорбат-  $\beta$ -ЦД" (атермическое комплексообразование). Установлено, что иммобилизация молекул  $\beta$ -ЦД в слой полиэтиленгликоля, нанесенного на углеродный носитель, приводит к изменению отрицательного характера отклонений от идеальности в растворах "каркасная молекула-полиэтиленгликоль" на положительный, при этом доминирующим оказывается энтальпийный вклад в избыточную свободную энергию смешения. В работе определены значения факторов разделения близких по свойствам структурных и пространственных изомеров производных адамантана. Показано, что селективные свойства НФ Carbowax 20M+ $\beta$ -ЦД+Carbowax B-DA в отношении структурных изомеров производных адамантана выше по сравнению с НФ Carbowax 20M+Carbowax B-DA. Полученные данные могут быть использованы для разработки методик разделения и концентрирования производных адамантана в условиях газовой хроматографии с макроциклическими неподвижными фазами.

[1] С.Н. Яшкин, Ю.А. Агеева. // Журн. физ. химии, 2013, Т.87. (в печати)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97002-р\_поволжье\_a)

## ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИОННОЙ МОДЕЛИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АДАМАНТАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*Коротеева А.М., Яшкин С.Н.*

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, physchem@samgtu.ru*

Сольватационная модель межмолекулярных взаимодействий, предложенная и развитая в работах Абрахама и сотр. [1], нашла большое практическое применение при описании закономерностей удерживания различных органических соединений в условиях газовой и жидкостной хроматографии. Основанная на дифференцировании вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий в суммарную энергию сорбции эта модель является удобным инструментом, позволяющим исследовать и классифицировать компоненты хроматографических систем по типу взаимодействий и механизму разделения.

В работе впервые определены сольватационные параметры для представителей большой группы производных адамантана (алкил-, галоген-, гидроксид-, кето-, нитро- и др.). Показано влияние природы и положения функциональной группы в адамантановом фрагменте на численное значение каждого из параметров, отвечающего за конкретный тип межмолекулярного взаимодействия. Полученные физико-химические константы использованы для построения регрессионных полипараметрических зависимостей "свойство-удерживание" для различных вариантов газовой и жидкостной хроматографии. Установлено, что применение сольватационных параметров позволяет значительно повысить прогнозирующую способность регрессионных уравнений по сравнению с обычно применяемыми в QSSR зависимостями на основе других молекулярных дескрипторов. Важным достоинством использования сольватационных параметров также является возможность непосредственного определения типа межмолекулярного взаимодействия, являющимся доминирующим при хроматографическом разделении. Сделанный вывод нашел подтверждение при сопоставлении величин удерживания большой выборки производных адамантана в условиях газовой хроматографии на неподвижных фазах различной природы (неспецифические (ГТС и её аналоги) и полярные адсорбенты ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ), различающиеся по полярности изотропные жидкие фазы, макроциклические сорбенты (циклодекстрины, краун-эфир), супрамолекулярные среды (тиомочевина и др.)). Для каждой из перечисленных фаз также были определены параметры регрессионных уравнений, позволившие классифицировать рассмотренные сорбенты по типу реализующихся на них межмолекулярных взаимодействий.

Модель сольватационных параметров впервые была использована нами в жидкостной хроматографии производных адамантана. Получен большой массив сорбционно-структурных корреляций, позволивших предсказать удерживание отдельных представителей структурных и пространственных изомеров различных производных адамантана в ВЭЖХ. Показано, что в случае ВЭЖХ регрессионные уравнения должны также включать параметры, отвечающие за межмолекулярные взаимодействия "сорбат-элюент", в значительной степени отвечающие за селективность разделения из жидкой фазы. Предложен алгоритм дифференцирования вкладов подвижной и неподвижной фаз в суммарную энергию сорбции в условиях ВЭЖХ. Обсуждается возможность применения сольватационных параметров в анализе термодинамических параметров сорбции (теплот, энтропий, констант распределения), что позволяет делать вывод о доминирующем вкладе различных дескрипторов в конкретный термодинамический параметр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97001-р\_поволжье\_a)

## ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АМИНОВ ЦИКЛИЧЕСКОГО И КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ

*Яшкина Е.А., Светлов Д.А., Васильева Е.Н., Яшкин С.Н.*

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д.244, главный корпус, dasvetlov@mail.ru*

В работе в условиях ВЭЖХ на графитоподобном углеродном адсорбенте *Hypercarb* исследовано хроматографическое поведение аминов циклического и каркасного строения из среды  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что хроматографическое удерживание изученных соединений из среды использованных бинарных элюентов определяется главным образом неспецифическими дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями, поскольку параметры удерживания исследованных аминов хорошо коррелируют с величинами их молекулярной поляризуемости. Полученные в работе корреляционные зависимости описывающие энтальпийно-энтропийную компенсацию показали доминирующий вклад энергетического фактора в общую энергию адсорбции исследованных аминов на поверхности *Hypercarb*. Сравнительный анализ термодинамических характеристик удерживания (ТХУ) на колонке с *Hypercarb* полученных из водно-метанольной и водно-ацетонитрильной подвижных фаз рассмотренных в работе соединений показал, что характеристики удерживания (константа Генри адсорбционного равновесия, стандартные молярные изменения внутренней энергии и энтропии) из подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  значительно превышают соответствующие величины из фазы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ . Данный факт свидетельствует о меньшем сродстве компонентов бинарного элюента с плоской поверхностью углеродного адсорбента *Hypercarb* в случае системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с системой  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ . Также в работе оценены вклады различных функциональных групп ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ , и др.) в энергию адсорбции на *Hypercarb*. Следует отметить, что полученные значения вкладов в теплоту адсорбции из жидкой бинарной фазы в случае системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  практически совпадают с аналогичными вкладами в теплоту адсорбции на графитированной термической саже в условиях газо-адсорбционной хроматографии, причем разность между  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}|$  для, например, изученных производных анилина, постоянна и составляет  $\approx 32 \pm 2$  кДж/моль. Кроме этого при снижении доли  $\text{CH}_3\text{OH}$  в подвижной фазе наблюдается уменьшение разности между  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}|$ . Стоит отметить, что в случае подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  подобные закономерности не наблюдаются.

Полученные в настоящей работе ТХУ исследованных аминов позволяют говорить о возможности применения колонок с графитоподобным адсорбентом *Hypercarb* для хроматографического разделения их смесей в аналитической практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97002-р\_поволжье\_a)

## ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА НЕФТИ

*Прокуда Н.А.<sup>1,2</sup>, Суховерхов С.В.<sup>1</sup>, Кондриков Н.Б.<sup>2</sup>, Маркин А.Н.<sup>3</sup>*

*1. Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток nataprokuda@gmail.com*

*2. Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток*

*3. Филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.», г. Южно-Сахалинск*

В настоящее время наиболее точно и подробно исследовать состав нефти позволяет газовая хроматография. Но при этом сама нефть является достаточно сложной смесью, что вызывает значительные трудности на разных стадиях анализа. Одной из основных сложностей состоит в том, что на одной колонке невозможно провести полное разделение всех компонентов, поэтому в одном пике могут содержаться сразу несколько веществ. Для решения этой проблемы применяется метод многомерной газовой хроматографии (comprehensive gc×gc). В результате использования двух колонок и специального переключающего модулятора наблюдается более эффективное разделение пиков.

Для исследования образцов нефти Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин, Россия) был применен метод комплексной многомерной ГЖХ. Анализ проводили при помощи хроматографа Shimadzu GCMS-QP2010Ultra, оснащенного многофункциональным инжектором OPTIC 4 и системой криомодуляции Zoex ZX2. Использовались две последовательно соединенные колонки различной полярности – Ultra ALLOY-5 (30 м x 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм) и ВРХ-50 (2,7 м x 0,1 мм, толщина пленки фазы 0,1 мкм). Температурная программа термостата колонок: 50 °С (3 мин), затем нагрев со скоростью 10 °С/с до 320 °С. Температура «размораживания» перед второй колонкой - 330 °С. Температура МС-детектора 280 °С, скорость сканирования 10000 ед/с. Время анализа – 40 минут.

В результате использования системы модуляции и высокой скорости сканирования детектора были получены многомерные хроматограммы, содержащие множество пиков с хорошим разрешением (см. рис.). Среди них с использованием стандарта n-алканов ASTM D5442 удалось идентифицировать ряд углеводородов с числом атомов углерода до 20. Наблюдается разделение алифатических, циклических, ароматических соединений (сходимость спектров выше 80%), Одним из существенных недостатков является высокий уровень шума при нагреве колонки выше температуры 300 °С.

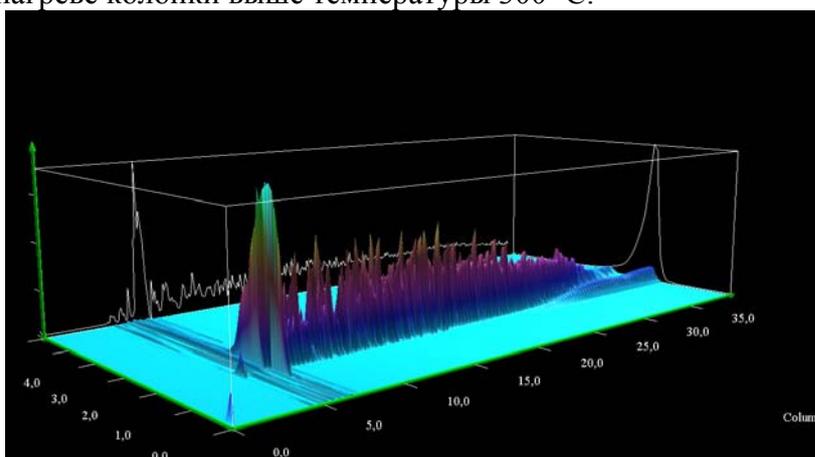


Рис. Многомерная хроматограмма образца нефти платформы ПА-А

## 2. ТЕНДЕНЦИИ И ПОДХОДЫ В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И РОДСТВЕННЫХ МЕТОДАХ

### КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ В БИОТЕХНОЛОГИИ

Окунь В.М.

*Группа компаний ЛЮМЭКС, 192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, дом 70, корп. 2.*

[V.Okun@lumexanalytics.de](mailto:V.Okun@lumexanalytics.de)

Электрофоретические методы, основанные на дифференцированном движении ионов в электрическом поле, чрезвычайно важны в биотехнологических исследованиях, так как большинство биоаналитов, такие как пептиды, белки, нуклеиновые кислоты и т.д., либо заряжены, либо могут быть заряжены при определённых условиях. За 20 лет своего существования капиллярный электрофорез (КЭ), как гомогенный сепарационный метод анализа, по праву занял в этой области одну из лидирующих позиций. Одно из крупнейших достижений последнего времени в генетике – расшифровка генома человека – немыслимо без капиллярного гель электрофореза. Бурно развивающаяся метаболомика активно использует КЭ для изучения максимально возможного числа метаболитов клетки. Наконец, очень важная область использования капиллярного электрофореза в биотехнологии – изучение аффинных взаимодействий в природе – не только раздвигает горизонт наших познаний о функционировании живых систем, но и активно способствует созданию лекарств нового поколения, основанных на биоспецифическом распознавании мишени *in vivo*.

В докладе повышенное внимание будет уделено особенностям функционирования метода КЭ при анализе белковых соединений и нуклеиновых кислот, освещены некоторые теоретические закономерности при исследовании аффинных взаимодействий, а также предложены к обсуждению наиболее перспективные, на взгляд автора, области будущего применения КЭ.

## БИМЕДИЦИНСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский просп., 26

kartsova@gmail.com

В последние годы одним из основных направлений в практике клинической медицины становится экспресс-диагностика разнообразных заболеваний по характеристическим хроматографическим и электрофоретическим профилям (*metabolic and biochemical profiles; proteomic profiles; urinary profiles; primary pattern; electrophoretic and chromatographic profiles; chromatographic pattern*) биологически активных соединений. Исследования в данной области объединены в новое направление под названием «*метабономика*». На долю КЭ приходится основное число публикаций, посвященных в области диагностики различных заболеваний и поиска и биомаркеров с использованием метаболических профилей, характеристичных для различных патологий: болезнь двигательных нейронов, болезнь Альцгеймера, заболевания сердечно-сосудистой системы, гипертензия, сахарный диабет 2-го типа и др.

Для решения подобных задач в докладе рассматриваются новые варианты сочетания техники on-line концентрирования с факторами концентрирования 5000; использование новых материалов в качестве стационарных и *псевдостационарных* фаз для МЭКХ, МЭЭКХ и КЭХ, хиральных мицелл и микроэмульсий, позволяющих контролировать селективность разделения в биологических пробах, энантиомерную чистоту лекарственных препаратов.

## КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

*Шпак А. В.*

*ООО «АГ Аналитэксперт», 117246, г. Москва, Научный проезд, д. 20, стр. 3*

*shpak@analytexpert.ru*

Капиллярный электрофорез (КЭ) на сегодняшний день, такой же общепризнанный сепарационный метод, занявший свою нишу, как газовая хроматография (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Основными достоинствами КЭ считаются: чрезвычайно высокая эффективность разделения, возможность варьирования условий разделения в широких пределах, реализация нескольких вариантов капиллярного электрофореза на стандартном капилляре и оборудовании, чрезвычайно малый расход реактивов и пробы, низкая стоимость капилляра и высокая экспрессность анализа.

В свою очередь, масс-спектрометрическое (МС) детектирование является одним из наиболее мощных и многоцелевых вариантов детектирования, ни один физико-химический метод получения аналитического сигнала не обладает такой чувствительностью, экспрессностью, информативностью, точностью и надежностью. Очень высокая достоверность и возможность идентификации неизвестного соединения без его стандарта, обеспечивается тем, что масс-спектр является характеристикой конкретного вещества, отражающей его молекулярную массу и структурные особенности.

Теоритически, объединение воедино достоинств капиллярного электрофореза, как сепарационного метода для разделения, и возможностей последующего масс-спектрометрического детектирования должно приводить к получению чрезвычайно мощного исследовательского инструмента, объединившего в себе преимущества обоих методов - метода капиллярного электрофореза с масс-спектрометрическим детектированием (КЭ/МС).

Реальные результаты и практические возможности, области применения, ограничения и сравнения с другими методами, метода капиллярного электрофореза с масс-спектрометрическим детектированием (КЭ/МС), представлены в работе.

## КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ С БИОМОЛЕКУЛАМИ: ВОЗМОЖНОСТИ, ДОСТИЖЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ

*Алексенко С.С.,<sup>1</sup> Тимербаев А.Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет, Институт химии, Саратов,  
aleksenko\_s@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

Одно из многообещающих направлений диагностики и лечения различных заболеваний связано с внедрением наноматериалов в биомедицинские исследования и практику, что обусловлено уникальными физико-химическими свойствами наночастиц. Так, различные металлосодержащие наночастицы благодаря фотолюминесцентным, суперпарамагнитным свойствам или поверхностному плазмонному резонансу перспективны для локализации и визуализации очага болезни и терапии, в том числе раковых опухолей. Помимо этого, наночастицы можно использовать с целью совершенствования адресной доставки и повышения эффективности проникновения лекарств через мембранный барьер клеток, а также для снижения токсичности применяемых препаратов посредством получения конъюгатов, например, с противораковыми средствами. Выяснение биологических функций наночастиц и их конъюгатов с лекарствами подразумевает изучение механизмов взаимодействия с биомолекулами, которое, в свою очередь, определяет такие важные свойства, как биодоступность, устойчивость, токсичность и скорость вывода наночастиц из организма.

Эффективность оценки биовзаимодействий в значительной степени зависит от совершенства используемой аналитической методологии. Для этого требуются методы, с помощью которых можно идентифицировать и определять различные формы, которые могут содержаться в той или иной системе организма, включая исходные наночастицы и их конъюгаты с биомолекулами. Капиллярный электрофорез (КЭ) является одним из немногих методов, позволяющих разделять формы существования наночастиц и изучать их взаимодействие с биомолекулами, причем с минимальным влиянием на их исходное распределение [1,2].

В настоящем докладе будут кратко обсуждены возможности и последние достижения КЭ при изучении взаимодействий квантовых точек, наночастиц золота и оксида железа с биомолекулами, преимущественно транспортными белками крови. Будут также затронуты вопросы применения наночастиц в качестве неподвижных и псевдонеподвижных фаз в КЭ для разделения биомолекул. На основании анализа накопленных данных делаются выводы о дальнейших перспективах КЭ для изучения наночастиц, применяемых, в частности, в химиотерапии и диагностике раковых заболеваний.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку.

[1] A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Trends Anal. Chem. 30 (2011) 58.

[2] S.S. Aleksenko, A.Yu. Shmykov, S. Oszałdowski, A.R. Timerbaev, Metallomics 4 (2012) 1141.

## **ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ИССЛЕДОВАНИИ СУСПЕНЗИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА, СОДЕРЖАЩИХ СУБМИКРО-И НАНОЧАСТИЦЫ.**

*Руднев А.В.<sup>1</sup>, Ванифатова Н.Г.<sup>1</sup>, Джераян Т.Г.<sup>1</sup>, Лазарева Е.В.<sup>2</sup>, Стиваков Б.Я.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 19, rudalex@mail.ru*

<sup>2</sup> *МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва Ленинские горы д.1*

Суспензии гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП) в настоящее время широко применяются в биологии, медицине и косметологии. В связи с этим все больший интерес для многих областей медицины, связанных с проблемами регенерации костных и мягких тканей организма, представляют биологически активные кальций-фосфорные соединения в гелеобразном и коллоидном состояниях. Биологическая активность ГАП в значительной степени зависит от размера его частиц и проявляется тем больше, чем выше дисперсность вещества. Поэтому в коллоидах, где размер частиц не превышает 1 мкм, и суспензиях, где размер частиц не превышает 10 мкм, полезные свойства ГАП проявляются наиболее полно. Таким образом, получение ГАП в высокодисперсном состоянии в виде стабильной во времени суспензии является актуальной практической задачей.

С целью получения устойчивых суспензий методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) изучено влияние концентрации ПАВ (олеат натрия, сорбитали) и условий ультразвуковой (УЗ) обработки на дисперсионный состав суспензии и поверхностные свойства частиц ГАП. Показано, что на электрофореграммах (ЭФГ) исходных седиментационно нестабильных суспензий ГАП регистрируется в виде ряда узких пиков. На ЭФГ суспензий, содержащих ПАВ, после УЗ - обработки наблюдается новый симметричный широкий пик гауссовой формы, при этом площадь узких пиков существенно уменьшается, а суспензия становится более устойчивой. На основе полученных данных и сопоставления их с результатами исследований суспензий ГАП методами динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии сделан вывод о присутствии в суспензиях, содержащих ПАВ, относительно крупных субмикрочастиц (300-1000 нм) с низкими абсолютными электрофоретическими подвижностями и дзета-потенциалами, которые не обеспечивают условий для стабилизации суспензии. Эти частицы регистрируются на ЭФГ в виде нескольких узких пиков. УЗ обработка суспензий, содержащих ПАВ, приводит к их стабилизации благодаря разрушению агрегатов с образованием более мелких частиц (50-500 нм), обладающих более высокой абсолютной электрофоретической подвижностью и, следовательно, более высокой абсолютной величиной дзета-потенциала. На ЭФГ эти частицы регистрируются в виде симметричного широкого пика. Зависимость нормированной площади этих пиков ( $S$ ) от концентрации ГАП в суспензии ( $c$ ) удовлетворительно описывается линейным уравнением  $S=13,69c+2,79$  с коэффициентом корреляции 0,99. Полученные данные указывают на возможность определения концентрации наночастиц ГАП в водных суспензиях. Проведённые исследования показали, что КЗЭ является эффективным методом анализа суспензий, позволяющим оценивать влияние размеров и физико-химических свойств частиц, а также ПАВ на их устойчивость.

## **ЧИП-АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

*Николаев А.В. \*, Карцова Л.А. \*, Филимонов В.В*

*\* Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский просп., 26*

*\*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
ah-doc@yandex.ru*

Микрофлюидные аналитические системы позволяют объединять все стадии химического анализа: ввод анализируемой пробы, дериватизацию, разделение и детектирование в одном портативном устройстве; объемы реагентов — несколько мкл; разделение на микрочипе осуществляется за считанные минуты, немаловажным обстоятельством является и то, что сами приборы можно доставить непосредственно к объекту анализа.

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) явился одним из первых методов анализа, переведенных в микроформат, чему способствовали высокая скорость разделения определяемых соединений, малый расход реагентов, простота аппаратного оформления и возможность проведения большого количества параллельных определений.

Известно, что традиционными вариантами детектирования в капиллярном электрофорезе (КЭ) на микрочипах являются ультрафиолетовое, флуориметрическое, масс-спектрометрическое и электрохимическое (ЭХ). К достоинствам последнего следует отнести высокую чувствительность, селективность и низкую стоимость.

В работе обсуждаются процессы создания чип-анализатора и оптимизация рабочих параметров микрофлюидной системы для определения электроактивных компонентов, варианты модификации каналов микрочипа.

В качестве аналитов в работе испытаны катехоламины, фенолы, полифенольные антиоксиданты.

Чип-анализатор представляет собой стеклянную подложку с нанесенными на нее золотыми микроэлектродами и «крышку» из полидиметилсилоксана (ПДМС) с системой каналов и резервуаров. Использовался полностью интегрированный электрохимический детектор. ПДМС часто применяют в качестве материала для микрофлюидных устройств благодаря его низкой стоимости, простоте изготовления, крепкому сцеплению со стеклом и другими полимерами. Тем не менее, гидрофобность ПДМС ограничивает его применимость в капиллярном электрофорезе и требует использования поверхностных модификаций для увеличения гидрофильности и скорости электроосмотического потока.

Нами установлены пути увеличения чувствительности электрохимической ячейки и выявлены возможности on-line концентрирования аналитов в чип-формате. Исходные электроактивные компоненты определены референтными методами: ВЭЖХ с УФ- и амперометрическим детектированием, а также капиллярным зонным электрофорезом с УФ-детектированием. Обсуждаются преимущества и недостатки разработанной системы в сравнении с традиционными методами.

## **ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ (ВЭЖХ, ВЭТСХ) И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ (МЭКХ) ПРОФИЛИ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ ЭНДОКРИННЫХ ПАТОЛОГИЙ**

*Объедкова Е.В., Карцова Л.А., Кирсанов Д.О.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет*

*198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26*

[obedkovaev@gmail.com](mailto:obedkovaev@gmail.com)

Одним из направлений современной аналитической химии в применении к медицине является разработка новых диагностических критериев на основе характеристических хроматографических или электрофоретических профилей биологически активных соединений с последующей хеометрической обработкой. Нарушение стероидогенеза свидетельствует о различных эндокринных заболеваниях, проявляющихся в увеличении или уменьшении количества стероидов, а также изменении их соотношения.

В отличие от традиционного способа получения информации, при котором исследователь ориентируется на индивидуальные аналитические сигналы и факторы удерживания конкретных веществ, при хеометрическом подходе к обработке хроматографических данных учитывается вся хроматограмма.

В работе проводится выявление возможностей трех аналитических методов – высокоэффективной жидкостной хроматографии, высокоэффективной тонкослойной хроматографии и мицеллярной электрокинетической хроматографии – для получения характеристических профилей стероидных гормонов и формирования на их основе дополнительного диагностического критерия эндокринных заболеваний (*синдром Иценко-Кушинга, первичный гиперальдостеронизм*).

Предложена процедура пробоподготовки биологических образцов (*сыворотка крови, моча*), что решает проблему низкого содержания выбранных аналитов в указанных объектах. Опробованы различные элюирующие системы и сорбционные материалы (*силикагель, С18, сверхсшитый полистирол Purosep 270*) для проведения жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракций. Определены пределы обнаружения аналитов. Проведена оптимизация условий хроматографического и электрофоретического анализа с использованием разнообразных модификаторов систем (*макроциклические агенты, поверхностно-активные вещества*). Получены метаболические стероидные профили каждой группы пациентов в условиях ВЭЖХ, ВЭТСХ и МЭКХ. Хеометрическая обработка включала применение метода главных компонент (МГК) с последующим анализом данных методом формального независимого моделирования аналогий классов (СИМКА).

## ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ, АМИНОКИСЛОТ И БЕЛКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ГЛИКОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Королева В.Ю., Бессонова Е.А., Карцова Л.А., Потолицына В.Е.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26

[bessonova.elena.a@gmail.com](mailto:bessonova.elena.a@gmail.com), [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com)

Несмотря на очевидные достоинства метода капиллярного электрофореза (КЭ) при разделении биологически активных веществ в сложных матрицах природного происхождения, возможности его применения ограничены недостаточной селективностью разделения и низкой концентрационной чувствительностью УФ-детектирования. Перспективным решением данной проблемы является использование модификаторов электрофоретических систем, способных к селективному комплексообразованию с аналитами, и различных вариантов *on-line* концентрирования.

В работе изучены возможности использования новых водорастворимых сверхразветвленных гликополимеров на основе полиэтиленimina, модифицированных ди- и олигосахаридами (мальтоза, лактоза, мальтотриоза) в качестве компонентов подвижных фаз в условиях мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) при разделении гидрофильных биологически активных веществ (*водорастворимых витаминов группы В, аминокислот и белков*). Исследуемые полимеры имеют различную массу дендритного ядра (5 и 25 kDa) и степень модификации, что влияет на их гидрофильность. Оптимизированы условия разделения и установлены факторы, влияющие на электрофоретическое разделение аналитов (концентрация полимера, рН буферного электролита, степень модификации).

Показано, что регулируя значение рН электролита можно влиять на характер взаимодействий в системе «*полимер-аналит*» и, соответственно, на селективность разделения аналитов и эффективность. Так, в кислой среде (рН 2,5) в условиях МЭКХ с добавлением мальтозилированных полимеров в состав буферного электролита поверхность кварцевого капилляра модифицируется и реализуются условия стэкинга с большим объемом вводимой пробы: достигнуто концентрирование в 50-70 раз. При ковалентной модификации стенок капилляра этими полимерами факторы концентрирования достигли 1000. Получены сравнительные характеристики по пределам обнаружения, эффективности и селективности разделения аналитов в условиях МЭКХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект ННИО 11-03-91331-а.

## СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.*

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51  
swan-24@mail.ru*

Электрофоретическое определение ионов тяжёлых металлов в виде комплексов с органическими реагентами при совместном присутствии в пробе часто затрудняется недостаточной селективностью разделения из-за близости электрофоретических подвижностей комплексных ионов. Нами показана возможность определения ионов тяжёлых металлов в виде комплексов с ЭДТА: в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения возможно селективное определение ионов Cu(II), но комплексы Fe(III), Zn(II) и Pb(II); Co(II) и Ni(II); а также Cd(II) и Mn(II) мигрируют совместно. Проведение анализа в кислой среде при отрицательной полярности позволяет определять ионы Fe(III) и Bi(III), но в этих условиях не удаётся разделить комплексы Cu(II) и Pb(II).

Одним из способов дифференциации электрофоретических подвижностей комплексных ионов может служить применение реагентов, способных селективно взаимодействовать с комплексами по типу «гость-хозяин». Взаимодействия такого рода широко применяются в методах капиллярного зонного электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии для разделения хиральных изомеров.

В настоящем исследовании показано, что селективность разделения этилендиаминтетраацетатных комплексов тяжёлых металлов можно повысить, вводя в капилляр перед зоной анализируемой пробы зону раствора вещества, содержащего трипептидный фрагмент. Трипептид, взаимодействуя с комплексами Me-ЭДТА, может выступать в роли комплекс-селектора и способствовать, таким образом, их разделению.

В работе использовали систему капиллярного электрофореза «Капель 105М», оснащенную кварцевым капилляром внутренним диаметром 75 мкм, общей длиной 60 см и эффективной длиной 50 см. Анализ проводили при температуре термостатирования капилляра 20 °С, напряжении –20 кВ и длине волны детектирования 260 нм. В качестве ведущего электролита использовали фосфатный буферный раствор (рН 4.5), содержащий 0.1 моль/дм<sup>3</sup> фосфата, с добавкой 5·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> гидроксида цетилтриметиламмония. Время проведения анализа в указанных условиях не превышает восьми минут.

В качестве аналитического сигнала можно использовать площадь или исправленную площадь пиков; градуировочные графики в обоих случаях линейны в диапазоне концентраций 5·10<sup>-6</sup> – 5·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>. При анализе проб с большим содержанием ионов металлов требуется предварительное разбавление пробы. Величины пределов обнаружения составляют от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> для ионов Pb(II) до 0.6 мг/дм<sup>3</sup> для Fe(III).

Предлагаемая методика применена для определения содержания ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в объектах различного состава, таких, как чай, сложнооксидные материалы, отходы металлургических производств и др. Результаты капиллярно-электрофоретического определения хорошо согласуются с данными, полученными методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

По результатам проведённых исследований подана заявка на выдачу патента на изобретение, зарегистрированная под № 2012137357 от 31.08.2012.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДАХ И ПОЧВАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В.*

*Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГБУ «ВНИИЗЖ»)*

*600901, Владимир, мкр. Юрьеvec, e-mail: [tretyakov@arriah.ru](mailto:tretyakov@arriah.ru)*

Одной из глобальных экологических проблем, возникающих в процессе сельскохозяйственного производства, является негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека пестицидов – химических веществ, предназначенных для борьбы с вредными организмами и возбудителями болезней как непосредственно в сельском хозяйстве, так и в ряде других отраслей народного хозяйства.

Наряду с использованием единичных пестицидов часто применяются их различные смеси. Все пестициды являются токсикантами, способными включаться в общий круговорот веществ и передаваться по трофическим цепям во все звенья экологической системы, включая человека. Широкое использование пестицидов приводит к заметному загрязнению почвы, грунтовых, поверхностных и питьевых вод, сельскохозяйственной продукции.

Для определения остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды используют в основном газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию. Однако эти методы требуют длительной подготовки проб с использованием токсичных растворителей, характеризуются сложностью и высокой ценой применяемой аппаратуры.

Более доступным и экспрессным методом определения пестицидов стал метод капиллярного электрофореза, основанный на различии в скоростях движения ионов в электрическом поле в зависимости от величины заряда и ионного радиуса. В сравнении с хроматографическими методами его отличает высокая эффективность, высокое разрешение, малый объем образца, возможность автоматизации, низкая себестоимость и экологичность анализа.

Предложены методики определения 30-ти полярных пестицидов в поверхностных и грунтовых водах после концентрирования их методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и твердофазной экстракции на концентрирующих патронах Oasis<sup>®</sup> HLB 3cc/60 mg. Выбраны оптимальные условия дисперсионного микроэкстракционного концентрирования пестицидов в природных водах: экстрагирующий и диспергирующий растворители, их объемы, продолжительность экстракции, центрифугирования, обработки ультразвуком, изучено влияние ионной силы раствора. Степень извлечения пестицидов составила 44-118 %. При разделении методом мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) нижние границы определяемых содержаний пестицидов в воде с учетом концентрирования составили 0,5-20 мкг/л. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,08.

Разработана методика определения 27-ми полярных пестицидов в почве методом МЭКХ с использованием пробоподготовки по QuEChERS (**Q**uick, **E**asy, **C**heap, **E**ffective, **R**ugged and **S**afe, быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный). Оптимизированы основные параметры подготовки проб почвы: выбраны масса навески, объемы водной и органической фаз, природа и объемы сорбентов. С учетом коэффициентов концентрирования пределы определения варьировались от 0,01 до 0,4 мг/кг. Степени извлечения пестицидов составили 26,5-107 %. Относительное стандартное отклонение результатов не превысило 0,10. Продолжительность анализа 1-1,5 часа.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Брыкалов А.В., Пилипенко Н.Ю., Якуба Ю.Ф.*

*Кубанский госагроуниверситет,*

*350044 г. Краснодар, ул. Калинина 13,*

[kubbioteh@mail.ru](mailto:kubbioteh@mail.ru)

Представляет научно-практический интерес исследование фитохимического состава некоторых лекарственных растений с использованием капиллярного электрофореза.

Для исследования использовали надземную часть таких растений, как эхинацея пурпурная, мята перечная, Melissa лекарственная, которые являются сырьем для фармакологических препаратов.

В составе лекарственных растений мяты перечной, Melissa лекарственной и эхинацеи пурпурной было количественно определено содержание катионов, анионов, органических кислот, фенольных соединений, витаминов и аминокислот.

Результаты исследований показали, что из катионов во всех образцах преобладают катионы калия (10350-12460 мг/дм<sup>3</sup>) и кальция (770-6740 мг/дм<sup>3</sup>). Причем для эхинацеи пурпурной и Melissa обнаруживаются близкие соотношения содержания калия и натрия в пределах 20:1 – 22:1. Из анионов в надземной части растений преобладают хлорид ионы, а мята перечная и Melissa содержат нитрат ионы, накопление которых возможно связано с применением в агротехнике промышленного выращивания лекарственных растений азотных удобрений.

С использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 103» проведено количественное определение в лекарственных растениях биологически активных соединений, таких как витамины, органические кислоты, полифенольные соединения, аминокислоты.

Из органических кислот в указанных лекарственных растениях преобладает – яблочная кислота (3,4-13,0 г/кг) и лимонная кислота (2,2-56 г/кг). Наименьшее содержание в указанных растениях обнаружено щавелевой кислоты (0,12-0,28 г/кг). Наибольшее содержание яблочной кислоты в эхинацеи пурпурной – 13,0 г/кг.

В указанных объектах из витаминов обнаружена аскорбиновая кислота с наибольшим ее содержанием в количестве 331,0 мг/дм<sup>3</sup> в Melissa лекарственной, тогда как количество аскорбиновой кислоты в эхинацеи пурпурной и мяте перечной соответственно равно – 23,2 мг/дм<sup>3</sup> и 56,6 мг/дм<sup>3</sup>.

Исследуемые лекарственные растения характеризуются широким набором биологически активных веществ. Наибольшее содержание суммы фенолкарбоновых кислот обнаружено в эхинацеи пурпурной. Кроме важнейших аминокислот и витаминов, содержат полифенольные соединения, которые обладают биоантиоксидантными свойствами и могут быть использованы в качестве антиоксидантов в пищевой биотехнологии.

Таким образом, апробированы методики количественного определения индивидуальных биологически активных веществ в фитоматериалах на основе метода капиллярного электрофореза, который благодаря высокой эффективности обеспечивает возможность его масштабируемого применения при проведении анализов по качеству растительного сырья для фармации и биотехнологии.

## **НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ СУСПЕНЗИЙ СУБМИКРОЧАСТИЦ, ОСНОВАННЫЙ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДАВЛЕНИЯ В КАПИЛЛЯРНОМ ЗОННОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ**

*Ванифатова Н.Г., Руднев А.В., Спиваков Б.Я.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и ордена Октябрьской революции институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19*  
[geokhi.ras@relcom.ru](mailto:geokhi.ras@relcom.ru)

Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) широко используется для разделения и оценки физико-химических свойств поверхности частиц. Метод перспективен при изучении кинетики процессов агрегирования и дезагрегирования частиц, а также влияния различных соединений на стабилизацию суспензий. Устойчивость суспензий оценивается на основе изменения электрофоретического поведения частиц. При исследовании неустойчивых суспензий, которые обычно образуют неорганические частицы, особую важность имеет сокращение времени анализа. Это требование может быть выполнено путем использования давления в КЗЭ.

Известно, что применение давления позволяет не только ускорять миграцию частиц в капилляре, но и разделять их в зависимости от размера при определенных условиях. Это послужило основой создания методов капиллярной гидродинамической хроматографии для разделения макромолекул и частиц. Было показано, что в зависимости от условий механизм разделения может быть обусловлен либо исключением крупных частиц из области низких скоростей при параболическом профиле потока, либо различиями в радиальном распределении концентраций частиц с разными коэффициентами диффузии. Основными факторами, определяющими механизм и эффективность разделения, являются скорость потока, размер частиц, диаметр и длина капилляра.

Целью настоящей работы было выяснить, будет ли влияние давления на скорость миграции частиц зависеть от их размера при скоростях потока и в капиллярах, которые обычно используют в системах капиллярного электрофореза. Влияние давления на электрофоретическое поведение частиц при напряжении 25 кВ было изучено на примере суспензий, содержащих сертифицированные сферы двуокиси кремния с диаметрами 100, 150 и 390 нм. Для сравнения гидродинамическая миграция частиц была исследована в тех же капиллярах и с тем же составом электролита. Было показано, что скорость частиц повышается с давлением, причем изменение скорости тем больше, чем крупнее частицы и чем выше приложенное давление. На основе обсуждения полученных данных сделан вывод о том, что характер влияния давления на миграцию частиц определяется различиями в радиальном распределении концентраций частиц, обусловленными разными коэффициентами диффузии.

Таким образом, показано, что при использовании давления с целью ускорения миграции частиц необходимо принимать во внимание возможность его различного влияния на скорость миграции в зависимости от размера частиц. В некоторых случаях применение давления в КЗЭ может повысить эффективность разделения частиц с близкими значениями электрофоретических подвижностей.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА В ЧАЕ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Ковалева Н.В.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Чай является одним из самых популярных напитков в мире, который употребляют все слои населения. Качество чая и его ценность связаны с содержанием в нем биологически активных веществ, в частности кофеином. Известные методики по определению этого вещества трудоемки и не надежны. Использование методики капиллярного электрофореза позволяет быстро и надежно провести аналитическое исследование.

В варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии количественно определяли содержание кофеина в 18 образцах чая различных производителей. Анализ проводили на отечественном оборудовании «Капель 105М», используя тетраборатный буфер и прямое УФ - детектирование при длине волны 254 нм. Массовую долю кофеина определяли в пересчете на сухое вещество. Воспроизводимость оценивали методом стандартной добавки.

Таблица. Метрологические характеристики определения кофеина; n=5, P=0.95.

Образец чая	S	$\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$ , %
Индийский гранулированный черный	0,011	3,771 ± 0,014
Кенийский гранулированный черный	0,058	3,723 ± 0,072
Крупнолистовой черный ароматизированный	0,108	3,580 ± 0,134
Черный листовой	0,021	3,511 ± 0,026
Черный байховый пакетированный	0,036	3,380 ± 0,044
Байховый гранулированный черный	0,055	3,355 ± 0,068
Зеленый байховый крупнолистовой	0,159	3,291 ± 0,197
Зеленый байховый китайский листовой	0,030	3,204 ± 0,037
Зеленый листовой ароматизированный	0,042	3,179 ± 0,052
Черный кенийский пакетированный	0,058	2,810 ± 0,073
Черный пакетированный	0,064	2,783 ± 0,080
Зеленый китайский пакетированный	0,014	2,686 ± 0,017
Зеленый китайский пакетированный ароматизированный	0,053	2,524 ± 0,066
Кенийский черный пакетированный	0,055	2,476 ± 0,068
Цейлонский черный пакетированный	0,050	2,439 ± 0,062
Черный байховый пакетированный ароматизированный	0,114	2,130 ± 0,141
Китайский зеленый листовой ароматизированный	0,039	1,858 ± 0,049
Зеленый листовой	0,012	1,846 ± 0,015

Полученные результаты позволяют рекомендовать метод капиллярного электрофореза в экспрессной оценке качества чая и других тонизирующих напитков.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКУЮ ПОДВИЖНОСТЬ МЕЛЬДОНИЯ И ХОЛИНА АЛЬФОСЦЕРАТА

*Гаврилин М.В., Мудрецова Ю.В.*

*Пятигорский филиал ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет» Минздрава России,*

*357532 Ставропольский край, г. Пятигорск, ул. Калинина, 11, [www.pgfa.ru](http://www.pgfa.ru)*

На общую подвижность частиц в мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) существенное влияние оказывает электропроводность системы ( $\kappa$ ), которая зависит от концентрации ведущего электролита и напряжения.

Определение зависимости электрофоретической подвижности мельдония и холина альфосцерата от общей электропроводности системы сделает возможным прогнозирование таких параметров системы, при которых разделение анализируемых веществ будет оптимальным.

Для понимания свойств электролитов целесообразно использовать - молярную электропроводность ( $\lambda$ ), введенную в науку Э.Х. Ленцем и учитывающую как концентрацию ведущего электролита, так и напряжение.

Была изучена зависимость электрофоретической подвижности мельдония и холина альфосцерата от электропроводности при изменении концентрации ведущего электролита и напряжения. Для этого проводили анализ смеси исследуемых веществ на приборе «Капель 103Р», используя в качестве ведущего электролита боратный буфер с добавкой натрия додецилсульфата 75 мМ. При этом варьировали концентрацией ведущего электролита в пределах от 5 мг/мл до 30 мг/мл при постоянном значении напряжения, за который приняли усредненное значение напряжения – 20 кВ.

Зависимость электрофоретической подвижности мельдония и холина альфосцерата от молярной электропроводности при изменении концентрации электролита и постоянном значении напряжения в обоих случаях описывается полиномиальными функциями 2-й степени с уравнениями  $y = -0,001x^2 + 0,15x - 2,2189$  для мельдония и  $y = -0,0011x^2 + 0,1755x - 3,3968$  для холина альфосцерата. При этом коэффициенты аппроксимации ( $R^2$ ) составляют 0,9903 для мельдония и 0,9923 для холина альфосцерата, что позволяет использовать указанные уравнения электрофоретической подвижности для прогнозирования электрофоретической подвижности мельдония и холина альфосцерата при изменении концентрации ведущего электролита.

Также проводили анализ в вышеописанных условиях, варьируя значениями напряжения от 16 до 25 кВ при неизменной концентрации ведущего электролита 20 мг/мл. В этом случае зависимость электрофоретической подвижности мельдония и холина альфосцерата от молярной электропроводности также описывается полиномиальными уравнениями 2-й степени:  $y = -0,0015x^2 + 0,1823x - 2,5464$  с коэффициентом аппроксимации 0,9968 для мельдония и  $y = -0,0002x^2 + 0,0608x - 0,0383$  с коэффициентом аппроксимации 0,9969 для холина альфосцерата. Коэффициенты аппроксимации показывают возможность использования данных уравнений для вычисления электрофоретической подвижности мельдония и холина альфосцерата при изменении напряжения.

Таким образом, были получены уравнения, позволяющие прогнозировать электрофоретическое поведение мельдония и холина альфосцерата при изменении таких параметров системы, как концентрация ведущего электролита и напряжение. Используя данные уравнения, было определено, что использование ведущего электролита с концентрацией натрия тетрабората декагидрата 20 мг/мл (рН 9,2) при напряжении 20 кВ обеспечивает оптимальное разделение анализируемых веществ.

## ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИМИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Егорова О.С., Малахова И.И., Красиков В.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д.31  
[olsegorova@gmail.com](mailto:olsegorova@gmail.com)

Бактерицидные факторы клеток и тканей выполняют решающую функцию в защите микроорганизма, особенно в начальных фазах развития инфекции. Среди них особое место занимают низкомолекулярные белки (пептиды) с выраженными катионными свойствами, к которым относится тромбоцитарный катионный белок (ТКБ). Известна мембранотропная активность тромбоцитарного белка, способность подавлять ферменты антиокислительной защиты, вызывать накопление продуктов перекисного окисления липидов, с чем связывают его бактерицидность. Кроме того, ТКБ осаждаются на патогенных микроорганизмах, обладают противогрибковым, бактерицидным и антипротозойным действием *in vitro*.

Комплексные исследования, проводимые нами с целью разработки новых способов выделения и анализа целевых биопрепаратов из крови человека и животных с использованием таких физико-химических и химико-биологических методов, как хроматография, капиллярный электрофорез, гель-электрофорез и иммуноферментные исследования, направлены на выделение и изучение тромбоцитарных белков.

Целью данной работы является разработка методов выделения низкомолекулярных белков из крови человека и животных. В работе использовались как лиофилизированные, так и нелиофилизированные препараты, содержащие смесь антимикробных пептидов из тромбоцитов человека и коня (ТНБ), получаемые (со станции переливания крови) из тромбоконцентрата, содержащего  $0,55 \times 10^{11}$  тромбоцитов (30 мл). В работе показаны различные способы выделения и очистки низкомолекулярных белков с последующими хроматографическими и электрофоретическими анализами. Изучена их микробицидная активность на микробных средах: *escherichia coli*, *candida albicans*, *listeria monocytogenes*, *micrococcus lysodeicticus*, - и показана различная природа и состав человеческих и животных тромбоцитарных белков.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Жданов А.А., Шуваева О.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
 roamlight@inbox.ru

Химия полиоксометаллатов (ПОМ) – перспективное направление современной неорганической химии. Эти соединения находят широкое применение во многих областях науки от катализа до фармакологии [1]. Однако, в процессе синтеза ПОМ как правило образуется смесь продуктов реакции, состав и строение которых практически не изучены из-за сложности их разделения.

Цель данной работы – оценка возможностей методов капиллярного электрофореза (КЭ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для идентификации и характеристики комплексных ПОМ. В качестве объектов исследования были выбраны

гетерополимолибдаты состава  $[PmO_{12-x} V_x O_{40}]^{-3-x}$  и изополиванадаты состава  $[PV_{12+x} O_{40+x}]^{-}$

, полученные в соответствии с методиками, представленными в литературе [2,3]. Данные соединения представляют интерес как объекты, изучение которых важно не только с точки зрения расширения возможностей ВЭЖХ и КЭ, но и с точки зрения развития методологии синтеза и изучения ПОМ.

В процессе проведения исследований были оптимизированы условия разделения (состав разделительного электролита, pH, способ ввода пробы в капилляр, напряжение в процессе анализа, длина волны УФ-детектирования) в варианте капиллярного зонного электрофореза и ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ (состав подвижной фазы, режим элюирования) для продуктов синтеза исследуемых комплексов.

В рамках данной работы показана возможность применения методов КЭ и ВЭЖХ для изучения компонентного состава смесей ПОМ на основе фосфата, молибдата и ванадата с различным количеством гетероатомов в структуре комплекса и смесей ПОМ с различным общим количеством атомов в молекуле.

[1] S. Himeno, M. Yoshihara, M. Maekawa. *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 298, 165–171

[2] G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 437 - 441

[3] Kato, R., Kobayashi A., Sasaki, Yu., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 240-246

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В РЕЖИМЕ *IN-CAPILLARY* ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Жданов А.А., Шуваева О.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Проспект Академика  
Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
roamlight@inbox.ru

Капиллярный электрофорез (КЭ) является перспективным и мощным инструментом современной аналитической химии. Потенциально данный метод позволяет получать информацию не только о составе исследуемых смесей, но и механизмах протекания реакций, образовании промежуточных продуктов, а также позволяет оценить значения кинетических и термодинамических констант реакции [1]. В принципе в подобных исследованиях могут применяться два подхода: проведение реакции до электрофоретического разделения (режим *pre-capillary*) и непосредственно внутри капилляра в ходе разделения (*in-capillary*). Последний способ предполагает использование капилляра как микрореактора, и чаще всего используется в аналитической химии для дериватизации детектируемых соединений [2].

Целью данной работы являлось оценка возможности использования КЭ для изучения протекания реакции образования гетерополимолибдатов в режиме *in-capillary*.

В рамках проведенных исследований были сопоставлены данные по изучению состава продуктов синтеза гетерополимолибдатов в режимах *pre-capillary* и *in-capillary* на примере реакции образования  $[P\text{Mo}_{12}O_{40}]^{3-}$ . В результате было показано, что при раздельном вводе реагентов проведение реакции непосредственно в капилляре демонстрирует результаты, аналогичные таковым, полученным в режиме *pre-capillary*, что также согласуется с данными анализа индивидуального соединения.

При изучении более сложной реакции (образование  $[P\text{VMo}_{11}O_{40}]^{4-}$ ) оказалось, что режим *in-capillary* демонстрирует большую информативность анализа в сравнении с вариантом *pre-capillary*. Вероятно, при протекании реакции в капилляре, происходит детектирование промежуточных (в том числе с различной степенью протонирования) продуктов синтеза комплексных соединений.

## **КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ В КАПИЛЛЯРЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АМПИЦИЛЛИНА МЕТОДОМ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Костромских А.А., Соколова Л.С., Пирогов А.В.*

*Московский государственный университет, Химический факультет, ГСП-2,  
Ленинские горы, 119992, Москва, Россия*

Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) – разновидность варианта капиллярного электрофореза с использованием микроэмульсии в качестве фонового электролита. В последнее время этот метод получил широкое распространение, поскольку он пригоден для определения веществ, имеющих различие в электрофоретической подвижности, и позволяет разделять сложные смеси заряженных и нейтральных веществ, охватывающих широкий диапазон растворимости в воде.

Благодаря уникальному строению микроэмульсии могут быть использованы в качестве реакционных «контейнеров» для проведения множества химических реакций. В работе было показано, что реакция дериватизации ампициллина с 2,3-нафталиндиальдегидом значительно ускоряется в микроэмульсионной среде и не требует дополнительного нагревания, что делает возможным проведение этой реакции в капилляре в режиме «on-line».

Нами предложен способ определения ампициллина, включающий в себя концентрирование антибиотика в капилляре с последующей онлайн дериватизацией и определение продукта реакции методом МЭЭКХ. Метод позволяет достичь низких пределов обнаружения, значительно сократить время анализа и пробоподготовки, уменьшить расход дорогостоящих реагентов, а также избежать использования высоких температур при проведении реакции дериватизации.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ $\beta$ -АДРЕНОБЛОКАТОРОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

*Кураева Ю.Г., Васильева М.В., Онучак Л.А., Ступников А.А., Тараканова А.А.*

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный университет", 443011, г. Самара,*

*ул. Ак. Павлова, 1. kuraeva81@mail.ru*

Существующие нормативные документы (российская и американская фармакопеи, фармстатьи предприятий) для контроля качества  $\beta$ -адреноблокаторов предлагают аналитические методы (титриметрия, спектрофотометрия, ВЭЖХ, ТСХ), зачастую требующие труднодоступных веществ и имеющих длительное время анализа. В работе показаны возможности капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), как более экономичного и экспрессного метода при качественном и количественном определении  $\beta$ -адреноблокаторов (бисопролола, атенолола, метопролола) в субстанциях и готовых лекарственных формах.

При выборе оптимальных условий проведения анализа рассмотрено влияние рН и ионной силы ведущего электролита, полярности и величины подаваемого напряжения и температуры на электрофоретическую подвижность аналитов и эффективность процесса. Показано, что значительное уменьшение времени миграции, и как следствие времени анализа, достигается при отрицательной полярности и перезарядке двойного электрического слоя с помощью цетилтриметиламмония бромида. На основании анализа полученных закономерностей влияния параметров на электрофоретическое поведение и сопоставления ЭФГ, полученных при разных условиях, выбраны оптимальные условия, которые могут быть рекомендованы для определения подлинности и чистоты  $\beta$ -адреноблокаторов, а также установления количественного содержания не только действующего вещества, но и регламентируемых примесей в одном цикле анализа.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ р\_Поволжье\_а в рамках проекта № 13-03-97013.*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 6,10 –ИОНЕНОМ И СУЛЬФАТОМ ДЕКСТРАНА

*Михалюк А.Н., Шаповалова Е.Н.*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[freund-for-me@mail.ru](mailto:freund-for-me@mail.ru)

Капиллярный электрофорез (КЭ) находит широкое применение в определении состава сложных смесей при анализе биологических жидкостей и фармацевтической продукции. Серьезной проблемой в ходе таких анализов является недостаточная воспроизводимость времен миграции и площадей пиков на электрофореграмме. Наличие модифицирующего слоя на поверхности кварца способно решить эту проблему. Введение в фоновый электролит хиральных селекторов (ХС) позволяет разделять КЭ оптические изомеры и предварительное модифицирование поверхности капилляра ХС способствует этому. Получены и исследованы капилляры, модифицированные азотсодержащим полимером 6,10-ионеном и производным природного полисахарида - сульфатом декстрана, который обладает энантиоселективностью по отношению к N-гидроксипропиламинам. Капилляры модифицировали послойно нанесением положительно заряженного полимера и отрицательно заряженного полисахарида. Электрофоретические свойства капилляров исследовали на модельных соединениях, представляющих собой лекарственные препараты ( $\beta$  – и  $H_1$ -блокаторы,  $\alpha$ - и  $\beta$  - адреномиметики) - тетрагидрозолин, пиндолол, атенолол, табуталин, надолол, орфенадрин, доксиломин, карбиноксамин, гидроксизин, хлорфенирамин.

В качестве фонового электролита (ФЭ) использовали 25 мМ цитратный буферный раствор (рН 6.5). Установлено, что данный капилляр по сравнению с кварцевым обладает лучшей воспроизводимостью электрофоретической подвижности маркера ЭОП ( $sr=0.82$  и  $0.05$  соответственно) и электрофоретических параметров определяемых веществ. Соединения мигрировали в следующем порядке: тетрагидрозолин, пиндолол, атенолол, табуталин, надолол, орфенадрин, доксиломин, карбиноксамин, гидроксизин, хлорфенирамин. Смесь тетрагидрозолина, пиндолола, надолола, тербуталина и гидроксизина разделили за 7 мин ( $U=15$  кВ) ( $R_s = 0.8-7.4$ ,  $\alpha = 1.02 - 1.24$ ), эффективность капилляра достигала 200000 ТТ.

При использовании в качестве ФЭ 25 мМ цитратного буферного раствора (рН 6.5), содержащего 1.5 % СД разделили энантиомеры тетрагидрозолина ( $R_s=1.0$ ), орфенадрин ( $R_s=1.0$ ), доксиламина ( $R_s=0.8$ ), хлорфенирамина ( $R_s=0.5$ ). Оптические изомеры тетрагидрозолина ( $R_s=1.4$ ) и атенолола ( $R_s =0.8$ ) удалось разделить при содержании 0.1 % СД.

Установлено, что нанесение на кварцевый капилляр 6,10-ионена и СД дважды (4 модифицирующих слоя) приводит к увеличению подвижностей соединений. Смесь из 7 (добавили хлорфенирамин и орфенадрин) соединений удалось разделить за 7 мин ( $U=8$  кВ) с эффективностью до 225000 ТТ. Система с полислойным капилляром в большинстве случаев позволяет с более высоким разрешением разделить энантиомеры модельных веществ при меньшем содержании СД в ФЭ (при 1.08 % СД - доксиламин ( $R_s=1.0$ ), гидроксизин ( $R_s=0.8$ ), тетрагидрозолин ( $R_s=0.8$  вместо 0.5 на первом капилляре).

*Работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ №12-03-00405а и РФ, соглашение №8245*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СУБСТАНЦИЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Лапина Е.Ю., Полотнянко Н.А.*

*Международный университет природы, общества и человека "Дубна".*

*141980 Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, 19, polot.nat@gmail.com*

В фармации и медицине широко используются различные природные и синтетические азотсодержащие биологически активные соединения. Структурное многообразие этих соединений является серьезной проблемой при их анализе. Для определения лекарственных субстанций применяются различные современные методы, прежде всего высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ). МЭКХ объединяет электрофорез и хроматографию и позволяет разделять не только ионы, но и нейтральные соединения, благодаря введению в состав ведущего электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ) — мицеллообразователей. Чаще всего используют анионные ПАВ (например, додецилсульфат натрия) в концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). При формировании прямых мицелл мономерные фрагменты пробы агрегируются неполярными концами внутрь, а внешняя сферическая поверхность мицеллы становится отрицательно заряженной. В МЭКХ аналиты разделяются за счет различного распределения между мицеллами (псевдо-стационарной фазой) и окружающим водным раствором буфера (подвижная фаза). В отличие от хроматографии в МЭКХ осуществляется противоток мицелл и водной фазы. Ввиду малых размеров мицелл МЭКХ характеризуется высокой скоростью обмена аналита между псевдо-стационарной фазой и подвижной фазой, что обеспечивает высокую разделяющую силу МЭКХ. Это делает МЭКХ серьезным конкурентом ВЭЖХ, поэтому следует ожидать самое широкое применение МЭКХ для контроля производства и характеристики широкого круга фармацевтических средств.

В докладе приведены результаты экспериментальных исследований по мицеллярной электрокинетической хроматографии азотсодержащих фармацевтических субстанций некоторых лекарственных средств в виде таблеток и капсул (Пенталгин, Цитрамон-П, Анальгин, Спазмалгон, Нурофен, Колдакт Флю Плюс, Амиксин, Олететрин, Аmpiциллин). Перед проведением анализа таблетки измельчались, растворялись в бидистиллированной воде с последующим центрифугированием раствора. Для анализа использовался раствор, получаемый в результате ступенчатого разведения с концентрацией одна таблетка в 1000 мл воды. Определение субстанций в лекарственных формах проводилось методом МЭКХ на приборе Капель 105 фирмы Люмекс с УФ-детектором при 254 нм. За основу условий разделения аналитов были выбраны условия, предложенные в [1]: ведущий электролит 10 мМ тетрабората натрия, 15 мМ додецилсульфата натрия, напряжение +20 кВ, ввод пробы 450 мбар·с. Время разделения составило 9-11 мин.

Полученные авторами результаты сопоставляются с литературными данным по анализу исследованных лекарственных средств методами МЭКХ и ВЭЖХ. Показано, что оба метода позволяют осуществлять количественный анализ исследованных лекарственных средств. При этом стоимость технических средств и самого анализа в случае МЭКХ существенно ниже.

[1] Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». Санкт-Петербург, 2006, С. 15–28.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В КОНЬЯКАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

<sup>1,2</sup>Попова О.В., <sup>1</sup>Сурсякова В.В., <sup>1,2</sup>Бурмакина Г.В., <sup>1,2</sup>Рубайло А.И.

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 г. Красноярск, Академгородок, д.50, стр.24

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660041 г. Красноярск, пр.Свободный, 79  
[popova-olesya25@yandex.ru](mailto:popova-olesya25@yandex.ru)

Одним из определяемых показателей качества коньяков является содержание меди и железа, которое нормируется в соответствии с ГОСТ Р 51618 – 2000 и составляет не более 5 мг/дм<sup>3</sup> для меди и 1 мг/дм<sup>3</sup> для железа [1]. В настоящее время концентрацию меди и железа в коньяках определяют по методикам ГОСТ 26931-86 и ГОСТ 13195-73 колориметрическим, полярографическим, атомно-абсорбционным методами [2, 3]. Применение этих методик требует предварительной пробоподготовки, заключающейся в минерализации проб, что значительно увеличивает время анализа.

Современный метод определения ионного состава многокомпонентных систем - метод капиллярного электрофореза (КЭ), экспрессный, относительно недорогой и не требующий длительной пробоподготовки. В литературе предложено более десяти методик определения меди и железа методом КЭ в различных объектах [4,5]. Все эти методики обладают высокой селективностью и низким пределом обнаружения и основаны на определении металлов в виде комплексов. Однако до настоящего времени этот метод не был использован для определения меди и железа в коньяках.

Целью данной работы являлось изучение возможности применения метода КЭ для определения железа и меди в коньяках.

Все измерения проводились на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). В качестве комплексообразователей для определения меди и железа в коньяках был рассмотрен ряд соединений. Найденны оптимальные условия для определения железа и меди в коньяках методом КЭ с применением гидродинамического давления:

- фоновый электролит: 10 мМ тетраборат натрия, 1 мМ ЭДТА, рН 9.2;
- напряжение +25 кВ;
- гидродинамическое давление 30 мбар;
- длина волны детектирования 254 нм.

Разработанная методика применена для определения содержания железа и меди в модельных смесях и ряде образцов коньяков.

1. ГОСТ Р 51618 – 2000 Коньяки российские. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2000. – 10с.
2. ГОСТ 26931 – 86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди – М.: Стандартинформ, 1986. – 13с.
3. ГОСТ 13195 – 73 Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты, соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа – М.: Стандартинформ, 1973. – 4с.
4. Nagaradju V., Goje T., Crouch A. M. // Analytical sciences. – 2007. – Vol.23. – P. 493-496.
5. Timerbaev A.R., Semenova O.P., Fritz J.S. //J. Chromatogr. - 1998. - Vol.811. - P. 233-239.

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В КАЧЕСТВЕ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ БЕЛКОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ**

*Потолыцина В.Е., Карцова Л.А., Бессонова Е.А.*  
*Санкт-Петербургский государственный университет*  
*Институт Аналитического приборостроения РАН*  
[potolitsynavera@gmail.com](mailto:potolitsynavera@gmail.com)

В последние годы при проведении биомедицинских исследований начинают активно использоваться электрофоретические методы разделения. Однако использование немодифицированных кварцевых капилляров в капиллярном зонном электрофорезе (КЗЭ) ограничено из-за сорбции положительно заряженных биополимеров на внутренних стенках капилляров, что приводит к невоспроизводимости параметров миграции аналитов.

В связи с этим перспективным является поиск новых материалов в качестве стационарных фаз в режиме капиллярной электрохроматографии (КЭХ). Грамотно подобранный реагент для ковалентной модификации внутренней поверхности кварцевого капилляра позволяет не только избежать необратимой адсорбции аналитов, но так же улучшить эффективность и селективность разделения.

Нами предложены способы синтеза PLOT-колонок с использованием сверхразветвленного полиэтиленimina (PEI-Mal), модифицированного мальтозой, и гликополимеров на основе сверхразветвленного полиэтиленimina с алкильными радикалами. Использованные полимеры различаются степенью функционализации, массой ядра (5 и 25 кДа) и гидрофильностью. Проведена оценка покрытия по величине электроосмотического потока (ЭОП) и изучено влияние состава и pH буферного электролита на разделение белков в условиях КЭХ с использованием PLOT-колонок.

Установлен факт отсутствия сорбции белков на поверхности полимера. Для дополнительного подтверждения отсутствия сорбции белков на поверхности дендритного полимера проведен ряд независимых экспериментов методом эллипсометрии - высокочувствительного и точного поляризационного способа изучения поверхностей и границ раздела различных сред. Мы исследовали адсорбцию стандартов белков (альбумин, инсулин, миоглобин и лизоцим) на поверхности полимерной пленки при различных значениях (pH = 2,2 и 8,5). Адсорбция белков не превышала 1 мг/м<sup>2</sup>. Таким образом, можно сделать вывод о том, что практически нет потери белков при их электрохроматографическом определении.

## ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙ СРЕДЕ

*Селифонова Е.И., Пысина М.В., Чернова Р.К.*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, ОНИ наноструктур и биосистем*

*410026 Саратов, ул.Астраханская, 83, корп.1, E-mail: [selif-ei@yandex.ru](mailto:selif-ei@yandex.ru)*

Методом зонального электрофореза на различных целлюлозных поддерживающих средах исследована электрофоретическая подвижность 20  $\alpha$ -аминокислот в зависимости от величины рН-фактора, состава буферных сред, наличия поверхностно-активных веществ. Установлено, что величина отношения заряда иона к его молярной массе (параметр  $Z/Mr$ ) определяет электрофоретическую подвижность катионов аминокислот в сильноокислых средах (рН=1-2, 30% уксусная кислота, цитратно-фосфатный буферный раствор). Наибольшие значения указанного параметра и соответственно подвижности, установлены для группы основных аминокислот (лизин, гистидин, аргинин), а также для глицина и аланина. Указанная зависимость положена в основу избирательного электрофоретического выделения указанных аминокислот более чем из 30 смешанных растворов.

Показано, что электрофоретическая подвижность цвиттерионных форм большинства  $\alpha$ -аминокислот с увеличением рН от 4 до 8 уменьшается и электрофоретическое разделение их затрудняется. Исключение составляют анионы аспарагиновой и глутаминовой кислот, которые мигрируют в этих условиях к аноду, что создает предпосылки для их избирательного электрофоретического отделения от смесей с другими аминокислотами. Приведены примеры избирательного отделения аспарагиновой и глутаминовой кислот от смесей 18  $\alpha$ -аминокислот.

Рассчитаны параметры эффективности электрофоретического выделения аминокислот при рН 1,6; 5,2; 8,5 ( $N$  – число теоретических тарелок,  $H$  – высота, эквивалентная теоретической тарелке,  $R_s$  – разрешение двух электрофоретически разделенных зон). Показано, что максимальное значение величин  $N$  получено для гистидина, лизина, аргинина, глицина, аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот. Показано также, что электроосмотический поток, ток буфера и адсорбция аминокислот на бумаге в кислой среде (рН 1,6) не влияют на результаты разделения. Приведена схема избирательного выделения  $\alpha$ -аминокислот более чем из 40 бинарных и многокомпонентных их смешанных растворов. Исследовано влияние катионных, анионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), как в качестве добавок в буферные среды, так и с пропиткой поддерживающей среды на эффективность электрофоретического разделения  $\alpha$ -аминокислот. Установлено, что эффективными оказалось введение лишь анионных ПАВ в концентрации выше ККМ в кислые буферные электролиты, что повышало избирательность разделения аминокислот (дифференцирующий эффект аПАВ). Так при рН 1,6 в мицеллярных средах аПАВ наблюдалось движение гистидина, лейцина, изолейцина, фенилаланина, аргинина и триптофана к аноду. На линии старта оставались метионин, валин, тирозин, лизин.

Остальные аминокислоты в присутствии аПАВ не изменяли направления движения, лишь несколько уменьшали подвижность. Дана интерпретация деления аминокислот по их электрофоретическому поведению на 3 группы с позиций электростатических и гидрофобных взаимодействий, доказанных найденными величинами коэффициентов распределения аминокислот между мицеллярной и водной фазами и величинами фактора гидрофобности  $P_o/W$ . Предложен способ визуализации выделенных зон аминокислот, позволяющий проводить надежное денситометрическое их определение.

## **АНАЛИЗ КАЛЬЦИЯ ГЛЮКОНАТА И КАЛЬЦИЯ САХАРАТА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ПРЕПАРАТАХ ДЛЯ ПАРЕНТЕРАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

*Гаврилин М.В., Сенченко С.П., Гаджиева П.М.*

*Пятигорский филиал государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования*

*«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

*Министерства здравоохранения Российской Федерации*

*357532, г. Пятигорск, Калинина, 11; asp\_nauka@mail.ru*

Кальций является одним из жизненно необходимых минералов, принимающий участие более чем в 300 биологически важных реакциях в организме человека. Хорошо известно, что, попадая в организм в тонком кишечнике, всасывается всего 20–40% кальция, в связи с чем, особую роль играют препараты кальция для парентерального введения. Они используются для лечения недостаточности параситовидных желез, аллергических заболеваниях, для снижения проницаемости сосудов, гипокальциемии, гипермагниемии и др. Основным представителем препаратов кальция для парентерального введения используется его соль с глюконовой кислотой.

Следует отметить, что концентрация кальция глюконата в препарате, равная 0,1г/мл, представляет собой пересыщенный раствор, в связи с чем, его необходимо стабилизировать. Для этой цели применяются другие соли кальция, например сахарат. Анализ препаратов, содержащих несколько различных солей кальция, проводят по суммарному титрованию иона кальция. Разделять же анионы глюконата и сахарата хроматографически не представляется возможным ввиду высокой их полярности. Для анализа, как катионов, так и анионов в настоящее время широко используется метод капиллярного электрофореза (КЭ), в связи с чем, целью данного исследования является разработка методики дифференцированного анализа кальция глюконата и кальция сахарата при их совместном присутствии в парентеральных лекарственных формах.

В работе стандартные образцы кальция глюконата и кальция сахарата. Опыты выполняли на приборе Капель-105 фирмы «Люмэкс» с УФ-детектором, при длине волны 200 нм. Использовался капилляр с рабочей длиной 65 см и диаметром 75 мкм. Напряжение составляло 25 кВ, температура опыта 20 °С. В ходе выбора оптимального электролита применяли ряд буферов: растворы натрия тетрабората декагидрата различной концентрации, а также использовали добавку 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина в состав ведущего электролита.

При анализе указанных веществ в растворе натрия тетрабората десятиводного различной концентрации удалось определить только глюконат-ион, так как он является однозарядным ионом и, соответственно, обладает приемлемыми параметрами подвижности. Сахарат-ион в этих условиях определить не удалось, так как его эффективный заряд, в силу того что он является двухзарядным ионом, имеет критические значения для данных условий анализа, поэтому частица не достигла детектора, даже спустя час проведения анализа. В этой связи необходимо использование добавок макроциклического реагента, способного образовывать комплексы-включения и, тем самым, уменьшить значение эффективного заряда за счет увеличения радиуса частицы.

В результате электролит, состоящий из натрия тетрабората декагидрата (концентрация 5 мг/мл) и 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (концентрация 5 мг/мл) позволил проанализировать оба компонента пробы в условиях одного анализа.

Таким образом, разработанная методика позволит дифференцированно контролировать содержание всех компонентов, входящих в состав препаратов кальция для парентерального использования.

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Сурсякова В.В.<sup>1</sup>, Попова О.В.<sup>1,2</sup>, Бурмакина Г.В.<sup>1,2</sup>, Рубайло А.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН. 660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет. 660041 Красноярск, пр. Свободный, д. 79  
viktorija\_vs@list.ru

В последние годы метод капиллярного электрофореза (КЭ) все более широко используется не только в аналитических целях, но и в физико-химических измерениях, в частности для определения констант устойчивости комплексных соединений, констант связывания и ассоциации [1-6]. Метод КЭ чаще применяется для определения констант устойчивости комплексов с соотношением комплексообразователя и лиганда 1:1, для этого случая расчеты достаточно просты. Значительно более сложным является определение констант устойчивости с образованием комплексов 1:2 и выше. При этом огромное значение имеет выбор оптимальных условий определения констант устойчивости комплексов, поскольку иначе полученные значения будут недостоверны.

В работе рассмотрена проблема выбора оптимальных условий определения констант устойчивости комплексов металлов методом КЭ:

- соотношения концентраций комплексообразователя и лиганда;
- способа учета ионной силы;
- учета взаимодействий исследуемых ионов с компонентами фонового электролита;
- условий проведения электрофоретических измерений;
- уравнений, используемых для расчета констант устойчивости.

Исследование вышеуказанных факторов проводилось экспериментально на примере комплекса железа с сульфосалициловой кислотой и теоретически с использованием динамической послойной математической модели электрофоретической миграции ионов в капилляре [5, 7]. Все измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent <sup>3D</sup>CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany).

1. Havel J., Janos P., Jandik P. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 745. P. 127-134.
2. Timerbaev A.R., Rudnev A.V., Semenova O., Hartinger C.G., Keppler B.K. // Anal. Biochem. 2005. V. 341. P. 326–333.
3. Mbuna J., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1069. P. 261-270.
4. Ehala S., Kašička V., Marlik E. // Electrophoresis. 2008. V. 29. P. 652-657.
5. Сурсякова В.В. Исследование ассоциации ионов сильных электролитов в водных растворах методом капиллярного электрофореза: Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия/ ИХХТ СО РАН. – Красноярск, 2009 – 20 с.
6. Никоноров В.В. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 4. С. 370-376.
7. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. // Electrophoresis. 2011. Vol. 32. P. 210-217.

### 3. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В ЭКОЛОГИИ

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПРИ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

*Кондратьев А.Д., Смоленков А.Д.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Центр эксплуатации наземной космической инфраструктуры»*

*107996, Москва, ул. Щепкина 42., [monitoring@roscosmos.ru](mailto:monitoring@roscosmos.ru)*

Экологический мониторинг осуществляется на территории космодрома Байконур и в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей. Мониторинг проводится как в период пусков ракет-носителей так и путём комплексного обследования территорий с целью оценки степени экологического благополучия. Важнейшим элементом экологического мониторинга является определение загрязнителей в объектах окружающей среды. С учетом конкретной решаемой задачи требования к проведению анализов весьма различны. При выборе методов анализа учитываются следующие факторы: чувствительность, селективность определения, время проведения анализа, возможность анализа «на месте», требование к квалификации персонала, стоимость элементопределения.

Опыт работ последних 10-15 лет показал, что наиболее оптимальным по многим показателям является проведение анализов объектов окружающей среды с использованием хроматографических методов. Это можно проиллюстрировать на примере лаборатории экологического мониторинга ФГУП «ЦЭНКИ» расположенной на космодроме Байконур. Данные о количестве анализов, выполненных в 2012 году приведены в таблице.

№ п/п	Объект анализа	Общее кол-во КХА	КХА методом ИХ	НД на методы измерений
1	Почва	6705	4657	ПНД Ф 16.1.8-98, МВИ № 109-08, МВИ № 103-08, МВИ №2-02
2	Вода, снег	1264	584	МВИ 1-100, МВИ 1-101, МВИ № 1-99, МВИ №102-08, МВИ № 4-02.
3	Воздух	332	104 30 (ГХ)	МВИ № 29-04, ПНД Ф 13.1:2.26-99.
4	Растения	6	6	МВИ № 37-02, МВИ № 38-02.
	Итого	8307	5381	

Из таблицы видно, что доля хроматографических анализов составляет 65% от общего числа, при этом в наиболее востребованных анализах почвы она доходит до 70%. Можно отметить, что в процессе совершенствования системы мониторинга хроматографические анализы получают всё большее распространение. Сдерживающими факторами являются: стоимость анализа, необходимость разработки новых методик, а также необходимость транспортировки проб в стационарную лабораторию. Среди направлений совершенствования аналитических методов можно отметить следующие: совершенствование пробоподготовки, внедрение более совершенных приборов.

#### Литература

1. Космодром «Байконур» как объект природопользования. – М., Пеликан, 2008. – 174с..
2. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы. – М., Рестарт, 2011. – 472с.

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ

*Каратаева Е.С., Новиков В.Ф.*

*Казанский государственный энергетический университет*

*г. Казань, ул. Красносельская, д. 51*

При традиционном режиме хлорирования воды плавательных бассейнов в ней образуются легколетучие органические соединения, тригалогенметаны, которые отличаются повышенной токсичностью для организма человека. Среди тригалогенметанов наиболее вероятным является образование хлороформа, содержание которого, как правило, на несколько порядков выше, чем других летучих органических соединений. Помимо летучих хлорорганических соединений возможно вторичное загрязнение воды в процессе ее обеззараживания и эксплуатации плавательных бассейнов за счет попадания в нее антропоксинов, выделяемых организмом человека. Поэтому контроль за содержанием токсичных поллютантов является достаточно важной проблемой.

Для разработки методики анализа приоритетных загрязнителей водной среды плавательных бассейнов была разработана лабораторная установка, позволяющая отбирать пробы воды непосредственно из чаши плавательного бассейна и на базе парофазного анализа дозировать пробу в хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с электрозахватным детектором. В качестве сорбентов использовали ряд фосфорорганических соединений, для которых были определены хроматографические факторы полярности по Роршнайдеру. Установлено, что наиболее высокая селективность разделения хлорорганических соединений наблюдается для окиси диэтил-2-цианэтил фосфина, который характеризуется высокими значениями хроматографического фактора полярности ( $\gamma$ ) по этанолу и ( $s$ ) по пиридину.

С использованием разработанной методики было определено выделение в атмосферный воздух легкокипящих хлорорганических соединений при обработке воды плавательного бассейна Хлоритексом, Хлорификсом и СТХ-250. Для идентификации неизвестных соединений использовали результаты масс-спектрометрического анализа воды плавательного бассейна до обработки хлорирующими препаратами и после.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПАРАФИНОВ НЕФТИ И АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕКОТОРЫХ СИБИРСКИХ И САХАЛИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

*Прокуда Н.А.<sup>1,2</sup>, Суховерхов С.В.<sup>1</sup>, Маркин А.Н.<sup>3</sup>, Кондриков Н.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока 159, e-mail: nataprokuda@gmail.com*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, Суханова, 8*

<sup>3</sup>*Филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.» в г. Южно-Сахалинск. 693020, г. Южно-Сахалинск, ул. Хабаровская, 56*

При добыче и транспортировке сырой нефти в трубопроводах и цистернах образуются осадки, т.н. асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). В результате возникают различные негативные последствия – снижение внутреннего диаметра (уменьшение полезного объема цистерн), увеличение давления, снижение производительности, вынужденные периодические остановки для очистки. Основу таких отложений, как правило, составляют тяжелые компоненты нефти – парафины, асфальтены, смолистые соединения, механические примеси. От соотношения, в котором данные группы веществ содержатся в образцах нефти и асфальтосмолопарафиновых отложений зависит метод предотвращения образования этих осадков. Наиболее точно изучить состав позволяют современные инструментальные методы анализа.

Для исследования были отобраны образцы нефти и АСПО нескольких месторождений Сибири, а также одного из месторождений о. Сахалин.

Для анализа был выбран метод высокотемпературной газовой хроматографии с нагревом колонки до 400°C. Были разработаны условия анализа, при которых возможно качественное и количественное определение углеводородов с высокой молекулярной массой, т.е. углеводородов с числом атомов углерода больше 44.

Произведен качественный и количественный анализ содержания парафинов образцах нефти и отложений. В результате анализа в различных образцах были обнаружены парафиновые углеводороды с числом атомов углерода от 16 до 70.

Сравнительный анализ полученных данных выявил значительные различия в составе и соотношении углеводородов нефти и осадков сибирских и сахалинских месторождений. Так, в образцах АСПО Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин) основными компонентами являются углеводороды с числом атомов углерода 35-50, а в образцах сибирских месторождений – более легкие, с числом атомов углерода от 20 до 40.

## ИОНХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АНИОНОВ В ВОДЕ РЕКИ КУБАНИ

*Гуторова О.А.*

*ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт риса, 350921, г. Краснодар, п. Белозёрный, д. 3.*

*E-mail: oksana.gutorova@mail.ru*

В настоящем сообщении рассмотрены ионохроматографические данные по содержанию неорганических анионов в воде реки Кубани, являющейся основным источником водоснабжения рисовых оросительных систем Краснодарского края.

Анализ воды реки Кубани проводили на ионной хроматографической системе ICS 2000 корпорации Dionex. Это полностью интегрированный безреагентный ионный хроматограф, обеспечивающий генерирование элюента, электролитическое подавление, постоянно регенерируемую колонку-ловушку и кондуктометрическое детектирование. Для разделения анионов использовали аналитическую колонку IonPac AS 17 размером 4x250 мм, объём вводимой пробы – 25 мкл. Калибровку хроматографа проводили с использованием раствора стандарта анионов (Dionex Seven Anion Standart). Полное управление и обработка данных осуществлялась через программное обеспечение Chromeleon.

Пробы воды анализировались в день отбора. Пробоподготовка заключалась в фильтровании пробы через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Разделение анионов проводили в градиентном режиме. Время анализа не превышало 20 минут.

Анализ воды на системе ICS 2000 обеспечил разделение и количественное определение таких анионов как фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат и фосфат в диапазоне концентраций от 0,1 до 130 мг/л (рис.). Среди анионов преобладал сульфат-ион (48-129 мг/л), в небольших количествах присутствовал хлорид-ион (4-17 мг/л), значительно меньше фторид-ион (0,12-0,55 мг/л). Содержание нитрата и нитрита было в пределах 2-8 и 0,3-2,0 мг/л соответственно, а фосфата - 1,1-3,0 мг/л.

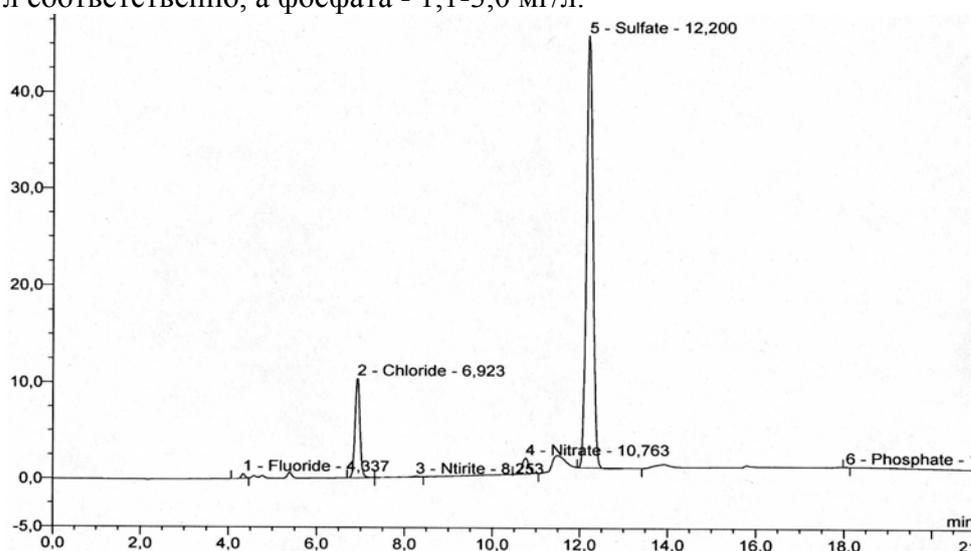


Рис. 1. Пример хроматограммы анализа воды р. Кубань

За весь период наблюдений (май-октябрь) нарушений по нормативным требованиям к качеству воды не выявлено. Исключение составило только бромид-ион, концентрация которого, в отдельные периоды, превышала ПДК.

Таким образом, отсутствие сложной пробоподготовки, высокая чувствительность и скорость анализа говорит о высокой эффективности использования метода ионной хроматографии для определения анионов в водном растворе.

## **ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИТИОФОСФАТОВ ЦИНКА В МОТОРНЫХ МАСЛАХ**

*Артюх Е.В., Киселева Н.В., Колычев И.А.*

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

*E-mail: [artukhjane@mail.ru](mailto:artukhjane@mail.ru)*

Одним из основных условий надежной и долговременной работы двигателя внутреннего сгорания автотранспортного средства является использование высококачественного моторного масла, высокие эксплуатационные свойства которых обусловлены его составом. Моторные масла состоят из базовой масляной основы и композиции присадок различного функционального назначения, обеспечивающей основной комплекс эксплуатационных свойств. Большое разнообразие и широкое применение присадок требует непрерывного совершенствования методов контроля их качества при изготовлении масел и определения подлинности присадок в товарных маслах. Однако в существующей системе контроля качества моторных масел отсутствуют методы анализа их компонентного состава, а основными контролируемыми характеристиками моторных масел являются их физико-химические свойства. Химический анализ не только позволит определять качество масла, но и установить причину его несоответствия нормативным требованиям.

Особый интерес представляет многофункциональная присадка к моторным маслам на основе дитиофосфатов цинка, так как ее используют практически все производители моторных, а также промышленных и трансмиссионных масел. Наиболее оптимальным методом с точки зрения состава матрицы, разнообразия определяемых компонентов, возможностей спектрального детектирования и одновременного разделения является ВЭЖХ-УФ.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по оптимизации условий ВЭЖХ определения дитиофосфатов цинка в маслах разных марок. Для этого изучены особенности условий пробоподготовки моторных масел по оптимизации количественного извлечения дитиофосфатов цинка из образцов масел с последующей хроматографической идентификацией.

Рассмотрены различные способы экстракции (ЖЖЭ, ТФЭ) дитиофосфатов цинка из товарных моторных масел с целью количественного извлечения присадки с минимальной экстракцией углеводородов базовой масляной основы. Достоверность степени извлечения дитиофосфатов цинка контролировали по содержанию цинка методом пламенной ААС.

Наибольшая эффективность выделения присадки из образцов товарных масел достигается полупрепаративным методом с использованием в качестве сорбента силикагеля и С18. Показана возможность выделения группы дитиофосфатов цинка на сорбенте С18, оптимизированы условия их выделения. Полноту извлечения контролировали методом ТСХ.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-*p*-ДИОКСИНОВ, ДИБЕНЗОФУРАНОВ И БИФЕНИЛОВ В ПОЧВАХ г. МОСКВЫ**

*Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семёнов С.Ю., Финаков Г.Г., Блинков А.А.  
ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА  
России, 123182 г. Москва, ул. Щукинская, 40  
eabelinsk@yandex.ru*

Высокотоксичные соединения - полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД), дибензофураны (ПХДФ) и бифенилы (ПХБ), входящие в перечень стойких органических загрязнителей (СОЗ) и являющиеся предметом Стокгольмской конвенции, образуются в результате хозяйственной деятельности человека и природных высокотемпературных процессов.

Исследования загрязнения почв г. Москвы проводили в 35 пунктах наблюдения. Пробы отбирали в идентичных условиях на площадке размером 10x10 м<sup>2</sup> с глубины от 0 до 5 см методом конверта. Извлечение ПХДД/ПХДФ и ПХБ выполняли в экстракционном модуле автоматизированной системы подготовки проб Total-Rapid-Prep™ PLE (FMS, Waltham, MA, США). Очистку от мешающих измерению соединений проводили с применением хроматографических сорбентов в ручном режиме.

Измерение концентрации аналитов выполняли хромато-масс-спектрометрическим методом (ГХ-МС) с использованием MSD 5975 С фирмы Agilent Technology (США) с ионизацией пробы в электронном ударе (ЭУ) и химической ионизации с регистрацией отрицательных ионов (ХИ ОИ), в режиме SIM. Идентификацию проводили по временам удерживания и соотношению интенсивностей пиков, отвечающих характеристическим ионам идентифицируемых конгенов и изотопно-меченых по углероду (<sup>13</sup>C) стандарт-имитаторов ПХДД, ПХДФ и ПХБ. Количественные измерения выполняли по соотношениям площадей пиков определяемого конгенера и соответствующего пика изотопно-меченого стандарта-имитатора.

Проведение ГХ-МС измерений в режиме ХИ ОИ позволило получить выигрыш в чувствительности анализа высокотоксичных конгенов от 10 (для 2378-ТетраХДФ) до 60 раз (для 123478- ГексаХДД).

Измеренные уровни загрязнения проб 17 высокотоксичными конгенерами ПХДД и ПХДФ в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин с помощью установленных диоксиновых эквивалентов (ДЭ) токсичности находятся в интервале 0,35 – 23,1 нг WHO-TEQ/кг, 12 диоксиноподобными ПХБ с учетом ДЭ - в интервале 0,94 – 25,3 нг WHO-TEQ/кг. Измеренные максимальные уровни загрязнения не превышают существующие европейские нормы [1].

Диапазон измеренных суммарных массовых долей ПХБ составляет 0,008 – 10,7 мг/кг, медиана значений концентраций ПХБ равна 0,03 мг/кг. Незначительное превышение значения ОДК суммы ПХБ в почве (0,06 мг/кг) было обнаружено в шести точках отбора. Выявлено сильное превышение суммарного содержания ПХБ в одной точке отбора на территории промышленной зоны на юго-востоке города.

*Исследования проводились в рамках выполнения договора ГПБУ «Мосэкомониторинг» № 29 от 08.08.2012 г.*

### Литература

- 1 European Commission DG Environment and UK Department of the Environment, Transport and the Regions, Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data – Task 1 – Member State Legislation and Programmes. – Oxfordshire. - 1999

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРМЕТАНОВ В ВОДЕ В РЕЖИМЕ ПРОТОЧНОЙ ПАРОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

*Бехтерев В.Н. \*, Кабина Е.А. \*, Логинова С.А. \*\**

*\*НИЦ курортологии и реабилитации ФМБА России*

*354024, Сочи, ул. Дорога на Большой Ахун, 14; [vic-bekhterev@yandex.ru](mailto:vic-bekhterev@yandex.ru)*

*\*\*Сочинский государственный университет*

Расширение арсенала методов извлечения органических веществ из воды имеет важное значение для аналитической химии. Ранее нами для выделения растворенных органических веществ из воды предложен метод парофазной экстракции (ПФЭ) [1], основанный на явлении перераспределения целевых компонентов между водным раствором и находящимся с ним в контакте паром органического растворителя. При исследовании закономерностей ПФЭ летучих органических кислот  $C_2 - C_6$  и фенолов [2] экспериментально установлено участие добавляемого экстрагента в трансграничной миграции растворенных органических соединений из воды [3,4]. Установлено также, что коэффициент распределения целевого компонента в гетерогенной системе водный раствор – пар экстрагента, т.е. эффективность извлечения зависят от его молекулярного строения и природы используемого экстрагента [4]. Исследованные кислородсодержащие органические соединения являются слабыми кислотами.

С научной и практической точек зрения интересным представлялось изучить поведение других классов органических веществ в условиях ПФЭ, например, хлорметанов, содержание которых строго нормируется, например, в процессе обеззараживания водопроводной воды хлором. В природные водоёмы они попадают также и с промышленными стоками [5]. Расширение перечня извлекаемых химических соединений при исследовании явления парофазной экстракции, в итоге, даст возможность прогнозировать эффективность подобных экстракционных систем расчетными методами. Кроме того, особый интерес представляло также изучение возможности создания на базе ПФЭ установки для мониторинга загрязнения хлорметанами природных и промышленных вод. В режиме проточной ПФЭ в качестве экстрагентов использовали ацетонитрил, этоксиэтан и гексан. Определение хлорметанов в получаемых экстрактах вели методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с электронозахватным детектором. На примере извлечения из водных растворов хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода установлено, что коэффициенты распределения хлорметанов в системе вода пар экстрагента при извлечении гидрофильным экстрагентом (ацетонитрил) на порядок выше установленных ранее для фенолов и летучих одноосновных карбоновых кислот [2-4]. Кроме того, выявлено, что парофазная экстракция более эффективна, чем газовая

В разработанной установке предусмотрена принципиальная технологическая схема извлечения хлорметанов из воды парофазной экстракцией в динамическом режиме с замкнутым циклом по использованию экстрагента, что существенно расширяет возможности экстракционных методов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бехтерев В.Н., Кабина Е.А.* Патент РФ № 2296716 от 10.04.2007. Б.И. № 10
2. *Бехтерев В.Н.* // Журнал физической химии. 2008. Т.82. №6. С.1100-1104.
3. *Бехтерев В.Н., Бехтерев А.Н., Золотарев В.М.* // Оптический журнал. 2008. Т.75. №1. С.7-10
4. *Бехтерев В.Н., Кабина Е.А.* // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. Вып.5. С.737-742
5. *Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И.* // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. XLVI. № 4. С. 18–27

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

*Болотник Т.А., Смирнов Р.С., Смоленков А.Д.*

*Московский государственный университет, Химический факультет, ГСП-1,  
Ленинские горы, 1/3, 119991, Москва, Россия*

Загрязнение объектов окружающей среды нефтепродуктами относится к одному из наиболее распространенных видов загрязнения. Для определения нефтепродуктов в почве в национальных лабораториях применяют различные доступные методы: гравиметрический, ИК-спектрофотометрический и флуориметрический. Однако только метод газовой хромато-масс-спектрометрии позволяет проводить идентификацию состава нефтепродуктов и определять тип нефтепродукта.

Современные критерии идентификации типа нефтепродуктов и источников их происхождения базируются на использовании диагностических соотношений площадей пиков высококипящих углеводородов (гопанов, стеранов, тритерпанов и т.д.), которые отсутствуют в ракетных керосинах.

Нами предложена методика определения керосинов в почве в диапазоне концентраций от 50 мг/кг до 20 г/кг методом газовой хромато-масс-спектрометрии с анализом равновесной паровой фазы, которая включает в себя предварительную идентификацию природы нефтепродукта-загрязнителя по временам удерживания характеристических компонентов и отношению площадей их пиков. Для определения керосинов РГ-1 и Т-1 в почве в диапазоне 50-500 мг/кг объем вводимой паровой фазы составляет 1.0 мл, ввод пробы без деления потока газа-носителя; в диапазоне от 500 мг/кг до 20 г/кг – 0.1 мл, деление потока 1:10. Термостатирование пробы почвы (2 г в вialsе на 20 мл) перед отбором паровой фазы проводили при температуре 90 °С в течение 10 минут.

Таким образом, разработанная методика позволяет решать задачу определения именно ракетных керосинов (осуществляя ранжирование ракетных керосинов среди других нефтепродуктов) в местах осуществления ракетно-космической деятельности. Использование для градуировки хроматографа образцов почвы с добавками определяемых керосинов и внутреннего стандарта (дейтеронафталина) позволяет повысить точность определения. Благодаря применению парофазного анализа существенно снижается трудоемкость и повышается экспрессность подготовки проб к анализу, а также самого определения в целом.

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ С ЖИДКОФАЗНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

*Крылов В.А.<sup>1,2</sup>, Бочкарева Л.В.<sup>1</sup>, Волкова В.В.<sup>1</sup>, Ковалькова Д.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23*

<sup>2</sup>*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук  
603950 ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49*

*E-mail: k658995@mail.ru*

Галогенорганические вещества образуются при обеззараживании воды хлорированием. При обработке питьевых вод в наибольшей концентрации образуются следующие галогенорганические - тригалометаны: хлороформ, бромформ, дибромхлорметан, дихлорбромметан.

Для определения летучих галогенорганических соединений разработано большое количество методик. Определение, как правило, проводится газохроматографическим методом. Для снижения пределов обнаружения применяют электроно-захватный или масс-спектрометрический детекторы.

Прямой анализ воды капиллярной хроматографией на уровне содержаний примесей  $10^{-3}$  мг/л затруднен. Кроме того, вода вызывает эрозию внутренней поверхности кварцевых капиллярных колонок, приводит к их растрескиванию и сокращает срок их использования. По этим причинам используется предварительное концентрирование примесей.

В последние несколько лет все больший интерес вызывают нетрадиционные методы концентрирования, в частности, метод микроэкстракционного концентрирования. При использовании диспергирования экстрагента эффективность его весьма высока. Кроме того, данный метод отличается своей экономичностью и экологичностью.

Наибольшие успехи микроэкстракционного концентрирования достигнуты с применением ультразвукового диспергирования экстрагентов. Как правило, используют экстрагенты с большей, чем у анализируемых водных растворов плотностью. Классические экстрагенты – углеводороды  $C_5-C_{10}$ , бензол и его гомологи практически не применяются. Это связано с тем, что микрообъемы «легких» экстрагентов распределяется по поверхности воды в виде тончайшей пленки, которую весьма непросто собрать для анализа.

В данной работе впервые предложено и реализовано на практике микроэкстракционное концентрирование с ультразвуковым диспергированием «легких» экстрагентов и капиллярным выделением экстрактов. Проведено сравнение результатов данного метода и результатов диспергирования с применением третьего компонента. Показано преимущество ультразвукового диспергирования. Достигнуты коэффициенты концентрирования тригалометанов и других галогенорганических веществ 113 - 430, пределы обнаружения примесей составили  $2 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-7}$  мг/л.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№11-03-00524-а)*

## **ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ОЦЕНКЕ ТОКСИЧНОСТИ И ОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ, КОНТАКТИРОВАВШИХ С *O*-ИЗОБУТИЛ-*S*-(2-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛ)- МЕТИЛТИОФОСФОНАТОМ (RVX)**

*Густылева Л.К., Копейкин В.А., Савельева Е.И., Корягина Н.Л., Радилов А.С.  
ФГУП «НИИ гигиены профпатологии и экологии человека» ФМБА России  
Ленинградская область, п/о Кузьмоловский  
gustyleva@mail.ru*

В настоящее время в Российской Федерации завершается выполнение Федеральной целевой программы "Уничтожение запасов химического оружия". Основополагающими требованиями Конвенции является обеспечение безопасности людей и защита окружающей среды.

Химико-аналитический контроль технологических сред и объектов окружающей среды объектов по уничтожению химического оружия (ОУХО) позволяет оценить соответствие организации технологического процесса на ОУХО установленным требованиям безопасности.

Ведущую роль в санитарно-химическом контроле объектов УХО играют методики целевого анализа высокотоксичных соединений, так как при разработке основных этапов санитарно-химического контроля технологических сред, бывших в зоне воздействия высокотоксичных соединений, на первый план выдвигается задача целевого определения отравляющих веществ.

Для проведения физико-химического исследования проб при проведении санитарно-химического контроля на объектах УХО нами предложен ряд научно-методических решений, реализованных в трех аттестованных методиках, внесенных в государственный реестр

Разработан новый способ дозирования проб большого объема для снижения предела определения *O*-изобутил-*S*-(2-диэтиламиноэтил)-метилтиофосфоната (RVX) методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Для определения следовых количеств RVX на металлических поверхностях разработан метод, сочетающий дозирование больших проб экстрактов с конверсией RVX на импрегнированном AgF фильтре с дальнейшей термодесорбцией пробы в хроматограф. Для более полного перевода пробы с модифицирующего фильтра в сорбционную трубку была введена дополнительная стадия промывки фильтра. Увеличение объема пробы, наносимой на импрегнирующий фильтр, позволило увеличить чувствительность определения.

Для контроля воздуха рабочей зоны объекта УХО во время разрушения на его территории зданий и сооружений разработан метод, позволяющий одновременно определять RVX, находящийся в воздухе и на взвешенных частицах строительной пыли. Проведенные эксперименты показали, что определению не мешает присутствие в воздухе дисперсных частиц пыли в концентрации не более 40 мг/м<sup>3</sup>.

В докладе будут представлены разработанные схемы санитарно-химического контроля для определения токсичности и опасности объектов, находившихся в контакте с отравляющим веществом RVX.

Предложенные схемы были использованы для физико-химического исследования проб смывов с технологического оборудования, прошедшего процедуру дегазации, и соскобов с образцов металлических отходов, прошедших термообезвреживание.

## ХРОМАТОГРАФИЯ В МОНИТОРИНГЕ КАЧЕСТВА НЕФТЕСЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ

*Занозина И.И., Спиридонова И.В., Занозин И.Ю., Дискина Д.Е.*

*Открытое акционерное общество «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»*

*446200, Самарская область, г.Новокуйбышевск, ул.Научная, 1*

*e-mail: [zanzonaii@svniinp.ru](mailto:zanzonaii@svniinp.ru), [zanzonaii@mail.ru](mailto:zanzonaii@mail.ru)*

С момента образования Куйбышевского научно-исследовательского института по нефтепереработке (ныне ОАО «СвНИИ НП») одним из востребованных направлений деятельности было и есть – *аналитическое сопровождение технологических процессов нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии*, что подразумевает анализ, исследование и испытание объектов на всех стадиях производства: от входного контроля сырья до сертификации товарной продукции.

Различные варианты хроматографических методов – от классического «цветовского» жидкостно-адсорбционного разделения на стеклянных колонках до современных, реализованных на АПК с различными типами детекторов, колонок, НЖФ и т.д., применяются в фундаментальных исследованиях нефтехимии и оперативном контроле технологических процессов.

Хроматографические методы, применяемые в мониторинге, следует разделить на стандартизованные и home-методы. Перечень стандартизованных методов невелик. Если в ГОСТ (ГОСТ Р) прописывается процедура ГХ-анализа типовых объектов – нефть и газ, широкие фракции лёгких углеводородов, бензин, дизельное топливо и т.д., то home-методы разрабатываются и используются под конкретную задачу, поставленную технологом: при исследовании перспективного сырья, в процессе моделирования новой технологии, изучении целевых и побочных продуктов нефтехимического синтеза. Большинство «исследовательских» методик носит прикладной характер, но в каждом конкретном случае хроматографист-разработчик руководствуется правилом: методика измерения (МИ) должна быть простой, экспрессной, надёжной.

В ОАО «СвНИИ НП» накоплен богатый опыт по разработке новых и усовершенствованию морально устаревших хроматографических методик и методических вариантов оценки состава и свойств различных техногенных продуктов. В лабораторном арсенале несколько десятков хроматографических МИ, ряд из которых внедрён в сторонних организациях. Однако, в настоящее время в период интенсификации Российского производства, в частности, модернизации целого ряда предприятий нефтепереработки и нефтехимии технологи ставят задачи, аналитикам следует их решать: предоставляется огромное поле деятельности в области разработки новых хроматографических методов с использованием отечественной приборной базы с последующей стандартизацией процедур выполнения измерений. Только тандем ТЕХНОЛОГ-АНАЛИТИК позволит успешно реализовать намеченные проекты по увеличению глубины переработки углеводородного сырья, получению экологически чистых нефтепродуктов.

## **ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ**

*Зиятдинов М.А., Карташова А.А., Новиков В.Ф.  
Казанский государственный энергетический университет  
г. Казань, ул. Красносельская, д. 51*

Как известно, качество воды плавательных бассейнов будет определяться как составом воды источника водоснабжения, так и разнообразием поступающих в нее минеральных и органических соединений, являющихся метаболитами человека. В результате химических и биохимических реакций в водной среде происходит деструкция первичных поллютантов в более токсичные соединения. Поэтому контроль за содержанием примесных соединений в водной среде плавательных бассейнов является достаточно важной задачей.

Для решения этой задачи пробу воды из чаши плавательного бассейна отбирали в стеклянные пробоотборники и с использованием экстракции гексаном проводили извлечение поллютантов. Гексан предварительно очищали путем промывки его концентрированной серной кислотой, раствором перманганата калия, выдерживали над очищенным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , кипятили над  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$  и медленно перегоняли. Концентрирование микропримесей проводили из одного литра воды несколькими порциями растворителя. Отобранную пробу воды стабилизировали путем обработки 80 мл тиосульфата натрия, затем ее переносили в экстрактор, где проводили подщелачивание раствором гидроксида натрия до  $\text{pH} > 11$ . После этой операции в экстрактор вносили 100 мл гексана и пробу экстрагировали в течение 16 часов при комнатной температуре. После этого экстракт отделяли и сушили сульфатом натрия.

Для последующего газохроматографического анализа в экстракте легкокипящих компонентов в него добавляли бензол, который являлся внутренним стандартом при количественной интерпретации хроматографических данных. Степень извлечения из воды хлорорганических соединений определяли по анализу модельных соединений, для хлороформа она составляла 82%. Экстракт вводили в испаритель газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с электрозахватным детектором. В качестве сорбента использовали арсенированный полиэтиленгликоль.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

*Зубехина Б.Ю.<sup>1</sup>, Бабаин В.А.<sup>1</sup>, Каменцев М.Я.<sup>2</sup>, Комарова Н.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

194021, С.-Петербург, 2-й Муринский проспект, д. 28

E-mail: [bzubekhina@khlopin.ru](mailto:bzubekhina@khlopin.ru)

<sup>2</sup>Группа компаний «Люмэкс»

192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 70, корп. 2,

E-mail: [knv@lumex.ru](mailto:knv@lumex.ru)

Разработка новых подходов к аналитическому обеспечению технологического процесса в настоящее время является одним из тех направлений, без которых невозможно дальнейшее развитие технологий ядерного топливного цикла. Высокая эффективность и разделяющая способность делают капиллярный электрофорез перспективным методом для аналитического контроля продуктов переработки отработавшего ядерного топлива. На протяжении последнего десятилетия это неоднократно подтверждалось публикациями экспериментальных данных о разделении и селективном определении, как лантанидов, так и актинидов, с помощью систем капиллярного электрофореза. Однако, технологические растворы переработки топлива АЭС как объекты анализа до сих пор практически не исследовались. Такой разрыв в первую очередь связан с высокой радиоактивностью технологических растворов и, как следствие, необходимостью проведения работ исключительно в лабораториях «радиохимического» класса. В настоящий момент все исследования в этой области проводятся либо на имитаторах (модельных растворах) либо с использованием следовых количеств радионуклида.

Настоящая работа выполнена Радиевым институтом совместно с группой компаний «Люмэкс» - российским разработчиком систем капиллярного электрофореза.

Подбор и систематизация имеющихся теоретических и экспериментальных данных дали возможность определить круг проблем. В ходе работы были выбраны оптимальные условия для разделения U, Pu, Np в стабильных валентных формах, и оценены пределы их обнаружения для стандартной системы капиллярного электрофореза «Капель-105» с фотометрическим детектированием. Для анализа использовались растворы индивидуальных компонентов и модельные растворы, содержащие исследуемые актиниды. Состав модельного раствора выбирался на основании усредненных данных о составе технологических растворов PUREX-процесса, накопленных за годы работы Научно-экспериментального комплекса Радиевого института.

В качестве ведущего электролита использовались буферные растворы в диапазоне значений pH 2,5 - 4. Выбор кислого буфера был обусловлен матрицей анализируемых объектов, представляющих собой азотнокислые растворы с концентрацией HNO<sub>3</sub> от 1,5 до 5 М. Для оценки влияния матричных эффектов была исследована зависимость времени миграции компонентов от концентрации нитрат-иона в анализируемом растворе.

Приведены данные по определению актинидов в технологических растворах PUREX-процесса.

## **ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АФЛАТОКСИНОВ, ОХРАТОКСИНА А, ЗЕАРАЛЕНОНА И ПАТУЛИНА В ЗЕРНЕ И КОРМАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Карасева Н.М., Амелин В.Г., Третьяков А.В.*

*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных», г. Владимир, мкр. Юрьево  
[gaaday@mail.ru](mailto:gaaday@mail.ru)*

Хроматографические методы анализа на сегодняшний день являются приоритетными среди методов определения остаточных количеств различных токсичных веществ в пищевых продуктах. В частности, высокоэффективная жидкостная хроматография широко используется для определения микотоксинов, вторичных метаболитов микроскопических плесневелых грибов.

В РФ существуют нормативные документы по определению наиболее опасных и часто встречаемых микотоксинов: афлатоксинов, охратоксина А, зеараленона и патулина. Суть методик (определение отдельных микотоксинов или их классов) заключается в извлечении микотоксинов органическими, растворителями (метанолом, хлороформом, ацетонитрилом, этилацетатом, бензолом), очистки экстрактов с помощью колоночной хроматографии с силикагелем, оксидом алюминия, углем или иммуноаффинных колонок и хроматографического анализа. Существенным недостатком данных методик является невозможность одновременного извлечения из пробы сразу нескольких микотоксинов разных классов. Кроме того, многие методики длительны (3 - 4 ч), трудоемки и требуют больших количеств токсичных органических растворителей.

Нами разработана простая и быстрая методика извлечения семи микотоксинов (охратоксина А, афлатоксинов В1, В2, G1, G2, зеараленона и патулина) и их определения методом ВЭЖХ. Приготовление проб зерна и кормов осуществляли по методу QuEChERS. Экстракцию проводили смесью ацетонитрил/вода с добавлением буферирующих солей и высаливателей. Для очистки от соэкстрагируемых веществ использовали насыпные сорбенты С18, PSA. Избирательное извлечение микотоксинов из очищенных ацетонитрильных экстрактов проводили методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции хлороформом.

Для определения афлатоксинов и охратоксина А использовали ВЭЖХ с флуориметрическим детектором, для зеараленона и патулина – ВЭЖХ с диодно - матричным детектором. Для чувствительного обнаружения афлатоксины переводили в йодопроизводные. Условия хроматографического анализа были подобраны и оптимизированы для всех микотоксинов. Пределы обнаружения (отношение сигнал/шум = 3) микотоксинов составили (мкг/кг): для охратоксина А - 2, зеараленона - 2, патулина - 8, афлатоксина В1 – 0,1, афлатоксина В2 – 0,08, афлатоксина G1 – 0,1, афлатоксина G2 – 0,08. Воспроизводимость результатов анализа не превышает 10 %.

Данный способ определения позволяет одновременно извлекать из одной пробы семь микотоксинов, уменьшить объемы используемых токсичных растворителей, а также сократить продолжительность анализа до 1 - 2 ч.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

<sup>1</sup>*Хатмуллина Р.М.,* <sup>2</sup>*Сафаров А.М.,* <sup>1</sup>*Климина И.П.,* <sup>1</sup>*Сафарова В.И.,*  
<sup>1</sup>*Алещенкова А.О.*

<sup>1</sup>*Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан  
Управление государственного аналитического контроля,  
450104 г.Уфа, ул. Российская, 21*

*guugak@mail.ru*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062 Уфа, ул.Космонавтов, 1*

Одним из важнейших преимуществ хроматографических методов является возможность многокомпонентного анализа, то есть качественного и количественного определения нескольких компонентов в одной пробе. Это особенно важно при анализе природных и техногенных объектов, как правило, представляющих собой смеси, сложные по составу. Обычно состав и содержание загрязняющих примесей в таких объектах анализа непредсказуемы, а концентрации веществ, поступающих с выбросами и сбросами в природные среды, различаются от наногرامмов в штатном режиме работы предприятий до граммов и более в период аварий. Кроме того, в процессе анализа зачастую возникает необходимость не просто выявить факт загрязнения природного объекта, но и установить его источник. Использование различных вариантов хроматографии и внедрение современных детектирующих систем позволяет решать подобного рода задачи.

К одним из наиболее крупных загрязнителей окружающей среды относятся предприятия нефтехимии и нефтепереработки. Специфическим видом негативного воздействия таких объектов является загрязнение подземных вод. В связи с этим проблема идентификации нефтяных углеводородов (УВ) и поиска источников поступления нефтепродуктов в объекты окружающей среды является актуальной. При этом задача усложняется, когда поступление нефтяных УВ происходит в течение длительного периода времени из многочисленных источников, выпускающих или использующих аналогичное сырье или товарные продукты.

Объектами исследования являлись пробы подземных вод, загрязненных нефтепродуктами, сырье, полупродукты, товарные продукты, отобранные на промплощадках предприятий, расположенных на исследованной территории, и используемые далее в качестве образцов сравнения при поиске источника загрязнения объектов окружающей среды.

Пробы нефтепродуктов и природных сред анализировались методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). По результатам ГЖХ анализа оценивали состав УВ в пробах. Методом ХМС проведена детальная идентификация УВ от C<sub>3</sub> до C<sub>12</sub>. При этом особое внимание уделялось выявлению специфических соединений, характерных для сырья и готовой продукции промышленных предприятий.

По результатам исследования установлены группы соединений и индивидуальные компоненты, характерные для сырья и продукции предприятий. Эти показатели впоследствии использовались для идентификации проб, отобранных на загрязненной территории.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Покрышкин С.А., Боголицын К.Г., Кожевников А.Ю. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, г. Архангельск, ул. Набережная Северной Двины, 17. E-mail: [uluanovskii\\_n@mail.ru](mailto:uluanovskii_n@mail.ru)*

1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) широко используются в качестве топлива для различных классов ракет-носителей. В связи с чрезвычайно высокой токсичностью ракетного топлива остро стоит проблема загрязнения почв, находящихся под воздействием ракетно-космической деятельности. Особенностью российского космодрома "Плесецк" является использование районов падения с преобладанием торфяных почв для приема первых ступеней ракет-носителей.

Как известно, торф способен связывать НДМГ. Механизм этого процесса не совсем изучен, но известно, что в результате трансформации НДМГ образуется широкий круг соединений. Целью настоящего исследования является идентификация продуктов, образующихся при деградации несимметричного диметилгидразина в торфяной почве, а также выявление роли лигногуминовых веществ в этом процессе.

Для анализа образцов торфа, лигнина и гуминовых кислот, загрязненных 1,1-диметилгидразином нами предложен метод газовой хромато-масс-спектрометрии с термодесорбции аналитов из твердой фазы. Исследования проводились с использованием ГХ-МС системы QP-2010Plus, оснащенной термодесорбером TD-20 (Shimadzu, Япония). Продукты термодесорбции (при температурах 50-250°C) после криофокусирования подвергались разделению на капиллярной колонке HP-5ms 60 м x 0,32 мм. Детектирование осуществлялось в режиме сканирования масс-спектра в диапазоне  $m/z$  20-300. Идентификация соединений проводилась путем библиотечного поиска в базах данных NIST-08 и Wiley-9.

Анализ полученных данных показывает, что в течение 24 часов после внесения НДМГ в исследуемые органические субстраты образуется широкий спектр продуктов трансформации, включающий 23 соединения, идентифицируемых со степенью совпадения с библиотечными масс-спектрометрическими данными не менее 80%. Все исследуемые образцы характеризуются относительным сходством в качественном составе идентифицированных веществ, различаясь, в основном, относительным содержанием тех или иных компонентов, что свидетельствует о близости механизмов трансформации сорбированного НДМГ торфяной почвой, а также лигнинными и гуминовыми веществами.

В качестве основного продукта превращений НДМГ выступает диметилгидразон формальдегида. В случае торфа, к основным продуктам относятся также алкиламины, N,N-диметилформамид, бутилгидразон ацетальдегида. Среди неизвестных ранее продуктов можно отметить и другие гидразоны: диметилгидразон 2-фуральдегида, бис(диметилгидразон) этандиала. Значительный интерес представляет различие в остаточном содержании НДМГ в образце гуминовых кислот (1,8%) в сравнении с лигнином (30,9%) и торфом (38,4%), что свидетельствует о более высокой реакционной способности гуминовых веществ по отношению к 1,1-диметилгидраzinу. Сопоставление результатов, полученных при различных температурах термодесорбции, показывает преобладание в торфе слабосвязанных компонентов, переходящих в газовую фазу в основном уже при 50°C (83,51%). Лигнин характеризуется наиболее прочным удерживанием образовавшихся продуктов, максимальное количество выделяющихся компонентов наблюдается при 200°C (33,3%).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АФЛАТОКСИНОВ В1, В2, G1 И G2 В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТРИЦАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ QUENCHERS ЭКСТРАКЦИИ В СОЧЕТАНИИ С ДИСПЕРСИОННЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Никешина Т.Б.

Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГБУ «ВНИИЗЖ»)

600901, Россия, г.Владимир, мкр. Юрьевоц,

E-mail: [nikeshina@arriah.ru](mailto:nikeshina@arriah.ru)

Важным этапом аналитического процесса является предварительная подготовка образца, которая включает разделение и концентрирование определяемых веществ. Существующие варианты концентрирования различаются по селективности, эффективности, экспрессности и объемам используемого экстрагента. На смену традиционной жидкофазной экстракции приходят новые методики.

В данной работе нами предложено сочетать методы QuEChERS и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для определения афлатоксинов В1, В2, G1 и G2 в растительных матрицах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с предколоночной дериватизацией и флуориметрическим детектированием.

Для проведения метода QuEChERS нами были испытаны различные наборы солей для экстракции афлатоксинов и насыпные сорбенты для очистки экстракта.

С целью выбора оптимальных условий проведения дисперсионного микроэкстракционного концентрирования было изучено влияние таких параметров как: природа экстрагента и его объем, диспергирующий агент и время экстракции.

С помощью QuEChERS и DLLME были подготовлены и проанализированы методом ВЭЖХ на содержание афлатоксинов пробы различных растительных матриц (гречи, кукурузы, люпина, овса, пшеницы, риса, соломы, сои, чечевицы, шрота подсолнечного и ячменя). Правильность результатов анализа подтверждали методом добавок (рис.1, 2).

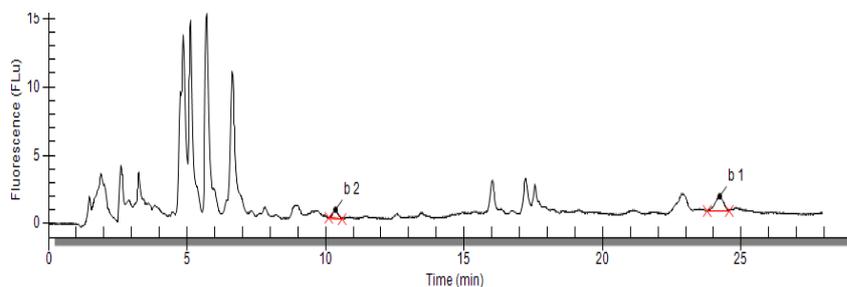


Рис.1. Хроматограмма образца риса (OCO 10-144-2007).

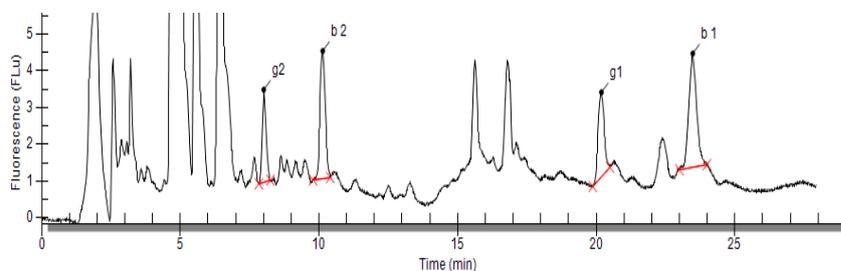


Рис.2. Хроматограмма образца риса (OCO 10-144-2007) с добавкой афлатоксинов (на 1 г риса – 0.5 нг В1, G1 и 0.125 нг В2, G2.)

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВО ВЛАЖНОМ ВОЗДУХЕ С СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

*Петрова М.В., Родинков О.В.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет*  
[marusia91vnov@rambler.ru](mailto:marusia91vnov@rambler.ru)

Газохроматографическое определение низкомолекулярных полярных органических веществ, прежде всего низших спиртов и кетонов в атмосферном воздухе на уровне ПДК включает в себя, как правило, сорбционное концентрирование аналита на стадии пробоотбора и последующую термодесорбцию в поток газа-носителя. При высокой относительной влажности анализируемого воздуха в схему анализа целесообразно включать стадию селективного удаления водяного пара, поскольку с увеличением его содержания происходит значительное уменьшение сорбционной емкости используемых сорбентов. Кроме того водяной пар негативно влияет на термодесорбцию, приводя к размыванию пиков определяемых компонентов на хроматограмме.

Предложенная нами ранее двухколоночная система, включающая колонку с сорбентом - непористой неорганической солью ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MgClO}_4$ ) на носителе и предколонку с осушителем - 30 % KF на порохроме (зернение 0.4-1.0 м), селективно поглощающим водяной пар и не удерживающим органические соединения, стала перспективным решением данной проблемы. Однако до настоящего времени оставались не выясненными в полной мере методические возможности удерживания низкомолекулярных органических веществ в сорбционных колонках на основе непористых солей, в частности, оптимальные условия цикла сорбция-десорбция и возможность количественной термодесорбции аналитов. В рамках данной работы были выявлены эти условия и разработана экспрессная схема определения органических микрокомпонентов во влажном воздухе.

Термодесорбция осуществлялась с помощью серийно выпускаемого оборудования: стандартного крана-дозатора и трубчатой электропечи. Установлено, что для полной десорбции удерживаемого на колонке с сорбентом аналита достаточно 1,5 мин при температуре электропечи 290 °С. Выявлено, что при однократной термодесорбции при этих условиях достигается более чем 90 % извлечение аналита. Пределы обнаружения для алифатических спиртов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  и ацетона находятся в диапазоне (100 ÷ 300) нг/м<sup>3</sup> при продолжительности стадии сорбционного концентрирования 5 минут.

*Авторы выражают благодарность РФФИ (грант 12-03-00640а)*

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ГХ-МС С ПАРОФАЗНЫМ ПРОБООТБОРОМ.

*Покрышкин С.А., Боголицын К.Г., Почтовалова А.С., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В.  
ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени  
М.В.Ломоносова. 163002, г.Архангельск, наб. Северной Двины, 17. [serge.physchem@yandex.ru](mailto:serge.physchem@yandex.ru)*

Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из крупных источников газовых выбросов и сбросов сточных вод в природные водоемы, обуславливая неблагоприятную экологическую обстановку в ряде регионов РФ. В связи с этим, актуальной является задача разработки эффективных и экспрессных методов контроля состава сточных вод, образующихся на разных стадиях технологического процесса производства и отбелики целлюлозы. Немалое значение имеет контроль летучих веществ, в значительных количествах образующихся как побочные продукты делигнификации древесины и отбелики целлюлозы. Для решения данной задачи наиболее эффективным может быть хромато-масс-спектрометрический анализ сточных вод с парофазным пробоотбором.

В качестве объекта исследования использовались образцы сточной воды с целлюлозно-бумажного комбината с участков отбелики и усреднения. Для контроля использовалась высокочистая вода типа I. Для определения состава летучих компонентов сточных вод нами был применен метод статического отбора паровой фазы над раствором, выполнявшийся на парофазном пробоотборнике Agilent G1888 при температуре 100°C. Паровая фаза анализировалась на газовом хроматомасс-спектрометре Agilent 7890/7000 на колонке HP-5, 30м\*0,32мм. Программа термостата: изотерма 5 мин при 30°C, подъем со скоростью 3°C/мин до 150°C. Режим работы масс-детектора – сканирование диапазона масс 25-250Да, ионизация электронным ударом 70eV. Идентификация осуществлялась с использованием библиотеки масс-спектров NIST-08. Для увеличения содержания летучих компонентов в паровой фазе использовалась добавка 20% NaCl.

Результаты анализа (таблица) показали наличие в сточной воде хлор- и сероорганических соединений, в контрольном образце примеси отсутствовали. Добавка NaCl позволила повысить выход компонентов в паровую фазу от 20 до 100%. Для трихлорметана добавка соли дала отрицательный эффект.

Соединение	Rt, мин	Усреднитель		Цех отбелики	
		Площадь	Площадь, %	Площадь	Площадь, %
Метанол	1,636	3328679	27	3128129	5,93
Ацетон	1,875	631851	5	609922	1,16
Диметилсульфид	1,982	347733	3	-	-
Хлорацетальдегид	2,292	-	-	234718	0,44
Трихлорметан	2,737	3400866	28	47879948	90,71
Бромдихлор метан	4,369	-	-	734881	1,39
1,1-дихлор-2-пропанон	5,249	-	-	196885	0,37
Диметилдисульфид	5,585	3013358	25	-	-
Диметилтрисульфид	16,428	329079	3	-	-
2-метилен-5-(1-метилэтинил)-циклогексанол	27,096	382787	3	-	-
3-Карен	27,739	834177	7	-	-

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МАРКИРУЮЩИХ АГЕНТОВ В НЕФТИ**

*Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Копытин К.А., Сизоненко Г.М., Дудиков В.С.*

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»*

*г. Самара ул. Ак. Павлова, д. 1*

*e-mail: kirko87@inbox.ru*

В связи с постоянно возникающими хищениями нефти и незаконными врезками в нефтепроводы, а также работой нелегальных мини-НПЗ, производящих низкокачественное топливо для внутреннего пользования и нелегального экспорта, возникает необходимость определения источника и качества нефти и нефтепродуктов. В настоящее время за рубежом активно разрабатывают маркеры нефти и нефтепродуктов для контроля их транспортировки.

Маркеры представляют собой различные органические соединения, которые применяются для аутентификации состава и/или источника разнообразных жидкостей, в том числе нефти, нефтепродуктов. Для эффективного использования маркеры нефтепродуктов должны отвечать ряду критериев, в частности, они должны быть растворимы в углеводородных растворителях; быть стойкими к выщелачиванию из нефтепродуктов нейтральной водой или водой, обладающей сильноокислой или сильнощелочной реакцией; быть химически относительно инертными, чтобы исключить исчезновение окраски или флуоресценции при взаимодействии с другими добавками, содержащимися в нефтепродуктах, или с водой; не взаимодействовать с природными соединениями, уже содержащимися в нефтепродуктах.

Целью работы являлись подбор независимо определяемых маркеров нефти и разработка методики пробоподготовки нефти и концентрирования маркеров с последующим определением их газохроматографическим методом с концентрацией на уровне 10 ppm.

В качестве недорогих невидимых маркеров нефти и нефтепродуктов предложены кислородсодержащие недиссоциирующие органические соединения, присутствие которых контролируется после соответствующей пробоподготовки и концентрирования с помощью газохроматографического метода. Разработаны методики пробоподготовки, концентрирования и газохроматографического анализа маркирующих агентов с концентрацией на уровне 10 ppm. Методика пробоподготовки и концентрирования заключается в том, что маркеры экстрагируют из нефти путем барботажного контакта газового потока с раствором летучих маркеров в нефти или нефтепродуктах с последующим парофазным анализом методом газовой хроматографии. Газовый поток, насыщенный маркирующими веществами и углеводородами нефти барботируют через неполярный растворитель для удаления летучих углеводородов нефти, затем поток газа, насыщенный маркирующими веществами барботируют через небольшой объем дистиллированной воды для получения концентрированного водного раствора маркера, который дозируют в газовый хроматограф для анализа. Показано, что предложенные маркеры нефти могут использоваться как в качестве индивидуальных маркирующих агентов, так и в составе композиций, позволяющих кодировать различную логистическую информацию.

По сравнению с зарубежными технологическими решениями предложенные методы обладают широкой доступностью по стоимости как самого анализа, так и маркирующих агентов, а также по применяемому оборудованию и материалам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №13-03-97010 p\_поволжье\_a.

## **ОДНОВРЕМЕННОЕ ПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

*Смирнов Р.С., Смоленков А.Д., Болотник Т.А.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991*

Несимметричный диметилгидразин (1,1-диметилгидразин, НДМГ) является веществом 1-го класса опасности, поступающим в окружающую среду в результате ракетно-космической деятельности.

В ходе окислительной трансформации НДМГ кислородом воздуха и под действием различных окислителей (при детоксикации загрязненных НДМГ объектов) образуется широкий спектр продуктов окисления, многие из которых также являются токсичными веществами. Поэтому объекты, подвергшиеся загрязнению НДМГ, могут нести потенциальную угрозу для окружающей среды и человека даже после детоксикации НДМГ или его окисления под воздействием окружающей среды.

Содержание НДМГ и некоторых наиболее токсичных продуктов его окислительной трансформации (например, нитротрозодиметиламина) в объектах окружающей среды строго нормируется. Установленные низкие значения ПДК; необходимость определения для комплексной оценки загрязнения не только НДМГ, но и продуктов его трансформации; многообразие объектов анализа (воды, почвы различных типов и пр.) и способов пробоподготовки – все это делает актуальной задачу разработки новых универсальных, селективных, точных, чувствительных и экспрессных методик определения этих веществ в объектах окружающей среды.

Нашей научной группой предложен новый подход для одновременного определения НДМГ и некоторых продуктов его окислительной трансформации, таких как метилгидразин (МГ), N-нитрозодиметиламин (НДМА) и 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен (ТМТ) методом жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием (ВЭЖХ-УФ). Подход основан на дериватизации МГ и НДМГ глиоксалем с образованием соответствующих продуктов – моно-гидразонов глиоксаля. Разделение производных МГ и НДМГ проводили на хроматографической колонке Zorbax SB-C18 (150×4.6 мм) в изократическом режиме. Использование диод-матричного детектора и подвижной фазы на основе фосфатного буфера (рН 3.5) низким содержанием ацетонтрила (5%) позволяет проводить в этих же условиях сопутствующее определение слабоудерживаемых на обращенно-фазовых сорбентах НДМА и ТМТ в нативной форме. Предложенный подход, по сравнению с существующими методиками анализа НДМГ, МГ, НДМА и ТМТ, обладает сопоставимыми или лучшими аналитическими характеристиками, в то время как последние не позволяют проводить одновременного определения этих веществ.

Достигнутые пределы обнаружения НДМГ, МГ, НДМА и ТМТ в водах, водных вытяжках и щелочных отгонах из почв методом «введено-найдено» при объеме вводимой пробы 100 мкл составляют 0.25, 0.5, 3.0 и 4.0 мкг/л, соответственно. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.0005-10 мг/л для НДМГ, 0.001-10 мг/л для МГ и 0.01-10 мг/л для НДМА и ТМТ. Относительное стандартное отклонение во всей области определяемых содержаний для всех компонентов не превышает 0.15-0.20 (n=3).

Предложенный подход был успешно опробован при оценке степени и характера загрязнения НДМГ и продуктами его окислительной трансформации в образцах строительных отходов и стекловолоконного утеплителя с объектов заправочного комплекса стартовых площадок ракет-носителей «Протон» (космодром «Байконур»). В качестве независимого метода оценки использовали метод ионной хроматографии с амперометрическим детектированием.

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАЛКИЛФТАЛАТОВ В ПОЧВЕ**

*Толмачева Н.Г., Пирогов А.В.*

*Московский государственный университет, Химический факультет, ГСП-2,  
Ленинские горы, д.1, стр. 3, 119991, Москва, Россия*

Диалкилфталаты – это класс соединений, которые широко применяют в качестве пластификаторов при изготовлении бытовой химической продукции, строительных материалов, одежды, пищевых упаковочных материалов и медицинской продукции.

Диалкилфталаты могут легко попадать в окружающую среду при производстве, использовании и сжигании полимерных материалов. Некоторые диалкилфталаты, а также продукты их распада могут влиять на эндокринную систему и репродуктивную функцию млекопитающих. Из-за потенциального риска для здоровья человека и окружающей среды шесть диалкилфталатов, такие как диметилфталат, диэтилфталат, дибутилфталат, ди-изо-бутилфталат, бензилбутилфталат и бис(2-этилгексил)фталат, были классифицированы как главные экотоксиканты. Поэтому развитие экспрессных, чувствительных и простых методов анализа этих диалкилфталатов представляет большой интерес.

Был проведен сравнительный анализ различных растворителей при экстракции диалкилфталатов из почвы. Предложены оптимальные условия для проведения ВЭЖХ и ГХ-МС. Впервые нами были использованы микроэмульсии различного состава как экстрагенты, а также в качестве подвижных фаз в жидкостной хроматографии и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии. Достоинства и недостатки каждого способа извлечения и определения будут обсуждены.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ДРУГИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВИДЕ ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО И УФ-ДЕТЕКТОРА**

*Халиков И.С.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», 249038, г. Обнинск Калужской области, ул. Победы, 4  
e-mail: Khalikov@typhoon.obninsk.ru*

Низкомолекулярные карбонилы (альдегиды и кетоны) относятся к числу основных и широко распространенных загрязнителей среды обитания. Некоторые из них токсичны и обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, поэтому присутствие их в объектах природной среды вызывает серьезную обеспокоенность населения в связи с неблагоприятным воздействием на здоровье.

Наиболее часто используемым методом для определения карбонил в объектах природной среды является метод на основе получения производных с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде и разделении высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового (УФ) детектора или детектора на основе диодной матрицы на длине волны 360 нм.

Одной из актуальных проблем в аналитической хроматографии является снижение пределов обнаружения, и определения токсикантов в объектах природной среды без дополнительного концентрирования.

Для улучшения правильности идентификации гидразонов, повышения селективности и получения расширенной информации была предпринята попытка использования одновременно двух детекторов – амперометрического детектора (АД) и УФД. Целью настоящей работы являлось исследование возможности обнаружения динитрофенилгидразонов с помощью метода ВЭЖХ-АД. В ходе работы были изучены условия и проведена оптимизация определения разных концентраций динитрофенилгидразонов (смесь 15 соединений TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH). При амперометрическом детектировании показано, что динитрофенилгидразоны являются электроноактивными и могут легко окисляться на поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода. Установлено, что оптимальный сигнал регистрируется при потенциале рабочего электрода (+1300 мВ) относительно стального электрода сравнения.

Для идентификации и количественного определения динитрофенилгидразонов использовали метод ВЭЖХ с амперометрическим детектором (ОАО НПО «Химвтоматика») и многоволновым детектором Smartline 2550 (Knauer). Измерения с помощью программного обеспечения «МультиХром, версия 3.2» проводили на хроматографе «Knauer Smartline» (Германия) с колонкой Envirosep RP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и предколонкой производства фирмы Phenomenex, в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды (0,1 % фосфорной кислоты) от 50% до 60%, при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем вводимой аликвоты – 20 мкл. В течение 19 минут происходило полное разделение смеси 15 динитрофенилгидразонов. Следует отметить, что динитрофенилгидразоны ацетона и акролеина не разделяются в этих условиях и выходят одним пиком.

Без концентрирования пределы обнаружения (S/N=3) с использованием АД в пересчете на карбонильные соединения составляют для формальдегида 0,3 нг/мл, ацетальдегида 0,6 нг/мл и для других изучаемых карбонильных соединений от 1 до 3 нг/мл. Чувствительность определения динитрофенилгидразонов с помощью АД (+1300 мВ) примерно на порядок выше УФ-детектора (360 нм).

## **ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ**

*Цанко Ю.В., Буряков Т.И., Фильчаков И.Ф.  
ФГУП «НИТИ им. А.П.Александрова»  
188540, г. Сосновый Бор, Ленинградская область  
yura2823@mail.ru*

При разработке ядерной энергетической установки (ЯЭУ) мегаваттного класса для межпланетных космических аппаратов одной из важнейших задач является надежный отвод тепла от ядерного реактора в условиях космического пространства. В настоящее время наиболее перспективным считается использование в качестве рабочего тела в холодильниках-излучателях открытого типа олигометилфенилсилоксановых жидкостей [1]. Определяющими при этом оказываются такие важные свойства: низкое давление насыщенного пара (низкая испаряемость), температуры замерзания, вязкости, высокие радиационная и термическая устойчивость. Последние в основном определяют ресурс, следовательно, и возможность использования теплоносителя. На этапах разработки и проведения испытаний важным оказывается выбор методов контроля состава теплоносителя, как на стадии заполнения теплоносителем испытываемых технологических систем, так и в процессе проведения их ресурсных испытаний. При этом наиболее адекватным методом контроля состава таких соединений по ряду причин оказывается метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), использованию которого и посвящена настоящая работа.

В работе представлены результаты по разработке методики измерений химического состава жидкостного кремнийорганического теплоносителя. В результате проведенных исследований выбраны следующие условия хроматографического разделения с использованием обращенно-фазовой колонки фирмы Phenomenex Luna C-18(2) (4.6x150 мм): растворитель для разбавления проб и элюент – 100 % ацетонитрил, расход элюента – 1 см<sup>3</sup>/мин, время анализа - 12 минут.

Получены результаты анализа образцов теплоносителя (пентафенилтриметилтрисилоксан с примесями ди- и тетрамерного производного), а также продуктов их термической и термоокислительной деструкции с УФ- и масспектрометрическим детектированием. Данные свидетельствуют о работоспособности и перспективности метода ВЭЖХ для контроля состава сверхвысоковакуумных силиконовых жидкостей, используемых в качестве перспективных теплоносителей.

Качественный и количественный состав чистых соединений (свидетелей), исходных и полученных в результате испытаний образцов подтверждали данными спектроскопии ЯМР на <sup>1</sup>H и <sup>29</sup>Si.

Предлагаемый в работе методический подход позволяет осуществлять не только технологический контроль метилфенилсилоксановых жидкостей-теплоносителей, но может быть перенесен на задачи определения состава аналогичных жидкостей, применяемых в высоковакуумной технике.

[1] Бондарева Н.В. Сверхвысоковакуумные жидкости для открытых космических систем отвода низкопотенциального тепла / Бондарева Н.В., Коротеев А.А., Лебедев А.В., Шелудяков В.Д. // Вестник Московского авиационного института. - 2012.- №3.- С. 53-58.

## **ПРОБЛЕМЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ ГАЗОВ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА**

*Чикляев М. Е., Чикляев Е.Г., Новиков В.Ф.*

Как известно наиболее часто повреждений в трансформаторном оборудовании происходит в результате повышения температуры масла и увеличение напряженности электрического поля внутри изоляции. В результате этого процесса разрушается электрическая изоляция, что приводит к выделению различных газообразных веществ. При этом трансформаторное масло накапливает в себе информацию о физико-химических процессах, протекающих в эксплуатируемом электрооборудовании.

К одним из наиболее информативных методов диагностики развивающихся в трансформаторном оборудовании дефектов является газовая хроматография. Развитие существующих хроматографических методов анализа газов, выделяющихся из трансформаторного масла идет по пути применения более совершенных детекторов, повышение чувствительности и точности определения за счет применения усовершенствованной системы пробоподготовки, а также сорбентов, обладающих повышенной селективностью разделяемых газообразных смесей. Для повышения чувствительности пламенно ионизационного детектора в настоящей работе используется озон, который ввели в небольших количествах в газовую систему хроматографа вместе с воздухом. Были найдены зависимости, характеризующие чувствительность пламенно ионизационного детектора от концентрации озона в детектирующей системе. Для повышения селективности разделения применяем природный цеолит Татаро-Шатрановского месторождения, модифицированного добавками органического соединения.

## **4. АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

### **РОЛЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ФОРМИРОВАНИИ КАЧЕСТВА ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

*Якуба Ю.Ф.*

*Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт Садоводства и Виноградарства, 350901, г. Краснодар, ул. 40-лет Победы 39, [globa2001@mail.ru](mailto:globa2001@mail.ru)*

Внедрение ускоренных технологий, различных пищевых добавок, недостаточный уровень развития в РФ собственной сырьевой базы и практически неконтролируемый состав применяемых вспомогательных материалов вызывают определенные проблемы качества и натуральности всего ассортимента винодельческой продукции. Практическая значимость хроматографических методов анализа подтверждена действующими ГОСТ Р для различных испытаний сельскохозяйственной продукции: кормов, пищевого спирта, водочной, винодельческой продукции и т.д. Аналитический капиллярный электрофорез и различные варианты газовой хроматографии способны с максимальной экспрессностью и минимальной подготовкой пробы обеспечить объективное формирование качества винодельческой продукции. Капиллярный электрофорез обеспечивает определение вкусовых веществ, а газовая хроматография – веществ аромата, в том числе их идентификацию.

Методики капиллярного электрофореза благодаря варьированию пробоподготовки позволяют определять концентрации подвижных и общих форм ионного состава, витаминов, красителей, свободных аминокислот, фруктозы, глюкозы, сахарозы, общего фосфора и азота. В свою очередь хроматографическое разделение летучих компонентов (предельных альдегидов и кислот, одноатомных и многоатомных спиртов, простых и сложных эфиров, лактонов, спиртов ароматического ряда) в дистиллятах, экстрактах или паровой фазы может быть проведено с использованием различных типов детекторов, колонок. Для установления качественного и количественного состава летучих компонентов сырья и продуктов различного агрегатного состояния – труднолетучие жидкости, твердые и пастообразные вещества – наиболее востребованы газовые хроматографы с капиллярными колонками и пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим (низкого, высокого разрешения) детекторами. Газовая хроматография позволяет установить наличие ароматизаторов или других отклонений от технологии. Парофазовый анализ (в том числе с твердофазовым концентрированием) может быть рекомендован для надежной качественной оценки наличия летучих компонентов образца. В результате многолетних исследований установлены концентрационные пределы изменения характеристических компонентов для продукции высокого качества и обозначены вещества-маркеры возможных отклонений технологии. Развернутый хроматографический анализ позволит предприятиям оперативно управлять качеством и формировать паспорта своей продукции защищая ее на потребительском рынке.

Внедренные в условиях производства методики с использованием аппаратуры капиллярного электрофореза и газовой хроматографии позволили расширить нормируемые показатели винодельческой продукции с перспективой включения их в требования технических условий и тем самым обеспечили предпосылки для общего повышения качества винодельческой продукции.

## **РОЛЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ВЭЖХ В ТЕХНОЛОГИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ИЗ СИБИРСКОЙ ЛИСТВЕННИЦЫ**

*Староверов С.М.*

*ЗАО «БиоХимМак СТ», 119992, Москва, Ленинские горы, д.1/77([info@bcmst.ru](mailto:info@bcmst.ru))*

Сибирская лиственница является богатым источником биологически активных веществ, среди которых значительный интерес представляет флавоноид дигидрокверцетин и представитель класса лигнанов секоизоларицеризинол.

Дигидрокверцетин проявляет капилляропротекторные и гепатопротекторные свойства, улучшает коронарный кровоток. Как эффективный антиоксидант (ингибирует процесс перекисного окисления липидов) используется для профилактики «оксидативного стресса» и увеличения сроков хранения жиросодержащих продуктов.

Секоизоларицеризинол проявляет активность к эстрогензависимым опухолям и при терапии климактерических расстройств. В настоящее время проходит доклинические исследования.

Нами разработаны технологии очистки субстанций методом промышленной хроматографии с плановой производительностью 2000 кг/месяц для дигидрокверцетина и 100 кг/месяц для секоизоларицеризинола.

Неотъемлемой частью разработки и реализации технологии очистки является аналитическая ВЭЖХ, которая используется на всех этапах процесса: скрининговые исследования сырья для определения сырьевых источников и локализации целевого продукта в древесине, постадийный технологический контроль, разработка стандартного образца субстанции, разработка метода определения целевого компонента и примесей в субстанции, контроль изомерного состава полученных субстанций (каждая из субстанций содержит по два хиральных центра).

Биологические испытания субстанций и использование субстанций в составе продуктов питания требуют своих специальных методов аналитического ВЭЖХ контроля, включая методы подготовки пробы из сложных матриц.

Таким образом, для достижения поставленных целей на различных стадиях проекта методически подходы и требования к аналитическим методам контроля существенно отличаются.

Нами разработан и реализован комплекс методических подходов на основе аналитической ВЭЖХ, позволяющий контролировать весь процесс, начиная от сбора сырья и производства высокоочищенных субстанций до их применения в виде готовых продуктов медицинского и пищевого назначения.

## АНАЛИЗ ТРИГЛИЦЕРИДНОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ КРОВИ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Покровский О. И.<sup>1</sup>, Титов В. Н.<sup>2</sup>, Паренаго О. О.<sup>1</sup>, Лунин В. В.<sup>3</sup>*

*1 - ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, Москва*

*2 - ФГУ Российский кардиологический научно-производственный комплекс*

*Росмедтехнологий, Москва*

*3 - Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

Липидомика - стремительно развивающаяся междисциплинарная область знаний, интерес к которой обуславливается исключительной важностью процессов липидного обмена для здоровья человека. Именно нарушения липидного обмена приводят к возникновению таких заболеваний, как атеросклероз, диабет, артериальная гипертония и многие другие [1,2]. Контроль липидного состава биологических жидкостей необходим для диагностики подобных заболеваний на ранних стадиях, их своевременного лечения, изучения персональных особенностей метаболизма человека и их учета в повседневной жизни.

Многие компоненты липидного состава биологических жидкостей обладают достаточно схожей структурой. Это до некоторой степени ограничивает сферу применимости спектроскопии ЯМР в липидомике и делает ее основным рабочим инструментом хроматографию. Одним из подклассов липидов, представляющих особую ценность для медицинской диагностики, являются триацилглицериды (ТАГ), так как они вовлечены в транспорт жизненно важных жирных кислот, а их химическое разнообразие относительно невелико, во всяком случае, по сравнению со стероидами, фосфо- и сфинголипидами и т.д. В частности, мониторинг метаболизма двух важнейших жирных кислот - пальмитиновой (16:0, П) и олеиновой (18:1w9, О) - осуществим путем контроля содержания всех ТАГ, построенных из данных жирных кислот. Их число сравнительно мало: ППП, ППО, ПОП, ПОО, ООП, ОПП, ООО.

Разделение позиционных изомеров и в частности, энантиомеров триглицеридов - непростая хроматографическая задача. Для ее решения применяют либо ОФ-ВЭЖХ с сорбентами с длинными алкильными группами (например, C<sub>30</sub>), либо ион-серебряную ВЭЖХ. Оба метода характеризуются довольно большими временами анализа, а ион-серебряная ВЭЖХ - также низкой воспроизводимостью разделений при смене колонки, что неприемлемо при потоковом метаболомическом анализе.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) была применена в настоящей работе как альтернативный метод разделения позиционных изомеров триглицеридов. Был разработан ряд методов разделения триглицеридов в СФХ на различных типах сорбентов. За счет сочетания газоподобных коэффициентов диффузии в сверхкритических флюидах и низкой плотности разделение необходимой селективности разделений достигается за меньшие времена по сравнению с ВЭЖХ без потери эффективности. Неполарные сорбенты - алкильные и графитовые использовались для разделения смесей триглицеридов. В докладе будут рассмотрены основные закономерности удерживания триглицеридов в СФХ, подходы, позволяющие добиваться разделения позиционных изомеров ТАГ, а также приведены примеры использования СФХ для анализа реальных образцов биологических жидкостей.

### Литература

1. Титов В.Н. Значение межклеточной среды организма в патогенезе клинических форм артериальной гипертонии. Рос. кардиол. журн. 2007; 4: 71–82.

2. Титов В.Н., Осипов С.Г. Атеросклероз. Роль эндогенного воспаления, белков острой фазы и жирных кислот. М.: Фонд "Клиника XXI века". 2004.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В МОЧЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Алексеевко А.Н., Журба О.М.*

*Ангарский филиал ФГБУ “ВСНЦ ЭЧ” СО РАМН – НИИ Медицины труда и экологии человека; г. Ангарск, 665827, 12-а м-он, д. 3; e-mail: labchem99@gmail.com*

Тиодиуксусная кислота (ТДУК) является конечным продуктом трансформации винилхлорида и 1,2-дихлорэтана в организме. Определение тиодигликолевой кислоты в моче необходимо для оценки воздействия винилхлорида и 1,2-дихлорэтана на лиц, работающих в производстве поливинилхлорида. До настоящего времени очень мало методик по определению ТДГК в моче, которые не аттестованы и трудоёмки в исполнении.

Газохроматографическое определение гидрофильной ТДУК, содержащей в молекуле две карбоксильные группы с активными атомами водорода, требует обязательного получения её летучих производных, а также многокомпонентность мочи и присутствие в ней ТДУК на следовом уровне концентраций обуславливает трудности подготовки пробы и анализа. Кроме того, устранение мешающего влияния органического растворителя и других сопутствующих компонентов при газохроматографическом анализе экстракта требует разработки оптимального режима газожидкостной хроматографии. Целью данной работы явилась – разработка новой высокочувствительной, селективной методики определения тиодигликолевой кислоты в моче методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

Ввиду того, что тиодигликолевая кислота хроматографируется в виде её диметилового эфира, разработку оптимального режима ГЖХ проводили с помощью стандартной смеси диметилового эфира ТДУК в этилацетате. Опробовано несколько комбинаций температурных режимов (изотермический режим и градиент температуры) со способами введения образца в колонку (с делением потока, импульсный ввод с делением потока, без деления потока) на двух капиллярных колонках разной длины и полярности (НР-5 30 м, ДВ-624 60 м). Установлено, что именно в условиях градиента температуры и в режиме введения образца “без деления” на колонке НР-5 достигаются оптимальные время разделения, разрешающая способность и чувствительность определения.

Для повышения чувствительности определения ТДУК за счёт более полного её извлечения из пробы мочи сначала проводилась этерификация ТДГК метанолом, а затем жидкость-жидкостная микроэкстракция диметилового эфира ТДУК этилацетатом. Для совмещения этерификации и микроэкстракции в замкнутом объёме применяли хроматографический пробоотборный флакон. Соотношение объёмов пробы, метанола и серной кислоты 1:1:0.2 обеспечивает количественную и необратимую этерификацию. Для установления оптимальной продолжительности микроэкстракции исследована зависимость степени экстракции от времени. Найдено, что степень экстракции возрастает до максимального значения 87 % в течение 5 мин, а затем остаётся неизменной. Для поиска оптимальных условий реакции этерификации изучена зависимость степени этерификации от температуры и продолжительности реакции. Оптимальным условием является проведение реакции этерификации ТДУК метанолом в присутствии серной кислоты при температуре 80 °С не менее 15 мин.

Идентификацию диметилового эфира ТДУК в анализируемых пробах осуществляли по абсолютному времени удерживания (10 мин) и по характерным ионам в масс-спектре (119, 146, 178). Пределы обнаружения составляют 0.4 мкг/см<sup>3</sup> (ГХ-ПВД) и 0.01 мкг/см<sup>3</sup> (ГХ-МС).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Яшин А.Я., Яшин Я.И.

ООО «Интерлаб», г.Москва

[yashinchrom@mail.ru](mailto:yashinchrom@mail.ru), [yashin@interlab.ru](mailto:yashin@interlab.ru)

Интерес к полифенолам, особенно к природным полифенолам – антиоксидантам сильно возрос в последнее десятилетие. Рост числа публикаций имеет лавинный характер. Уже опубликовано более 150000 статей и обзоров. Это связано с тем, что антиоксиданты могут защитить человека от опасных болезней и преждевременного старения.

Самыми сильными антиоксидантами являются флавоноиды и фенольные кислоты.

В настоящее время идентифицировано более 8 тысяч флавоноидов в разных растениях.

Фенольные кислоты – это в основном производные бензойной, коричной и хлорогеновых кислот.

Для разделения флавоноидов и ароматических фенольных кислот чаще всего применяется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Для детектирования используют следующие детекторы: УФ, масс-спектрометрические и амперометрические. В последние годы растет интерес к амперометрическому детектору.

Амперометрический детектор (АД) идеален для определения полифенолов, т.к. обладает высокой чувствительностью и селективностью. В окислительном режиме при постоянном потенциале от гидроксильной группы, присоединенной к ароматическому кольцу, легко отделяется  $H^+$  и свободный электрон, что приводит к росту электрического тока.

Предел детектирования может достигать  $10^{-9}$  –  $10^{-12}$  г (нано, пикограммов), в некоторых случаях даже фемтограммов ( $10^{-5}$  г), при этом АД будет определять в сложной смеси только соединения, имеющие гидроксильные группы в бензольном кольце, т.е. полифенолы-антиоксиданты.

Определены пределы детектирования наиболее известных флавоноидов, фенольных ароматических кислот, исследована связь пределов детектирования со структурой полифенолов, для многих измерены вольтамперограммы.

Выбраны оптимальные условия разделения и разработаны методики или методические рекомендации определения полифенолов – антиоксидантов в чае, кофе, какао, винах, коньяках, некоторых лекарственных травах, в злаках.

Следует особо выделить полное разделение и определение катехинов в зеленом чае, транс- и цис- ресвератролов в красных, розовых и белых винах, сиреневого и ванилинового альдегидов в коньяках, фенольных кислот в злаках, хлорогеновых кислот в кофе, серотонина в облепихе и др.

В докладе будут продемонстрированы и другие важные применения ВЭЖХ с амперометрическим детектором для определения полифенолов-антиоксидантов в растительном сырье.

### Литература

1. Яшин А.Я. Амперометрическое детектирование в ВЭЖХ и Проточно-инжекционных системах. Зав.Лаб. 2012, №2. с.
2. А.Я.Яшин, Я.И.Яшин. ВЭЖХ антиоксидантов. Антиоксиданты в профилактике опасных болезней и старения. В книге «Хроматография на благо России». Под редакцией А.А.Курганова, «Граница», Москва, 2007, с. 421-452.

## **ВЭЖХ ВО ВНУТРИЛАБОРАТОРНОМ И МЕЖЛАБОРАТОРНОМ КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА КАПТОПРИЛ- И АМЛОДИПИНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ**

*Лобачев А.Л., Афанасьева Ю.А., Афанасьева В.А.  
ФГБОУ ВПО Самарский государственный университет, 443011. Россия, Самарская обл., г.о. Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1, [lobachev@samsu.ru](mailto:lobachev@samsu.ru)*

Обязательным условием безопасного использования медицинских препаратов является контроль их качества в лабораториях центров контроля качества лекарственных средств (ЦККЛС). Заметные трудности в проведении таких исследований связаны с недостаточным количеством стандартных образцов лекарственных препаратов, имеющих в распоряжении аналитиков. Так, в Российской Федерации зарегистрировано всего лишь 170 стандартных образцов отечественных производителей. Одним из способов решения проблемы отсутствия ГСО является сотрудничество ЦКЛС с предприятиями - изготовителями лекарственных средств. Ведущие производители лекарственных средств как правило имеют стандартные образцы предприятия (СОП) для основной части производимой продукции, что позволяет использовать их как в разработке новых методик определения действующего вещества, так и при проведении внутри- и межлабораторного контроля правильности получаемых результатов с использованием статистических методов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (1-6)-2002. ВЭЖХ широко используется в контроле качества лекарственных препаратов, т.к. позволяет сразу выявить случаи очевидных отклонений в составе примесей в анализируемых препаратах. Однако, некоторые трудности могут возникать при работе с таблетированными препаратами.

Нами проведена проверка правильности результатов, получаемых при определении содержания действующего вещества в таблетках «Каптоприл» и «Амлодипин» производителей Самарской области. Анализ проводился методом ВЭЖХ в соответствии с требованиями нормативных документов на хроматографе «Стайер» со спектрофотометрическим детектором UVV 104,1 М и стальной колонкой 250x4,6 мм, заполненной сорбентом Inertsil ODS3V (C<sub>18</sub>), и хроматографе жидкостном микроколоночном «Орлант-122» с СФД-УФ (колонка стальная 120x2 мм, заполненная сорбентом Диасфер, 5 мкм, C<sub>18</sub>). Обработке подвергались результаты, полученные для СОП в течение года, строились контрольные карты. Полученные результаты показали, что обе разработанные в ЦККЛС хроматографические методики позволяют получить правильные результаты, а разработанная процедура определения не выходит за пределы статистически контролируемых отклонений

При проведении межлабораторного контроля (для препарата «Амлодипин») результаты, полученные методом ВЭЖХ в лаборатории ЦККЛС, сравнивались с результатами спектрофотометрического определения, полученными в лаборатории производителя препарата. Работа проводилась на однолучевом спектрофотометре СФ-46 при  $\lambda = 360$  нм. Для одного и того же образца препарата были получены две серии результатов: с использованием метода ВЭЖХ и спектрофотометрии. Для каждой из серий были рассчитаны средние значения, дисперсии и среднеквадратичные отклонения. Сравнение результатов, полученных в разных лабораториях (в ЦККЛС и на предприятии, изготавливающем препарат), проводилось с использованием статистических методов проверки путем расчета численных значений критериев Фишера (сравнивались дисперсии обеих серий) и Стьюдента (сравнивались средние значения, полученные в каждой из серий). Проверка наблюдаемых расхождений для вероятностей 0,95 и 0,99 показала, что табличные значения критериев Фишера и Стьюдента превышены не были. Это позволило объединить полученные результаты в одну серию, а состояние качества контроля на предприятии-изготовителе препарата и в лаборатории ЦККЛС признать отвечающим требованиям ГОСТ Р ИСО 5725 (1-6)-2002.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ МЕТОДОМ ГИДРОФИЛЬНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Бендрьшев А.А., Сарвин Б.А., Пирогов А.В.*

*Московский государственный университет, Химический факультет, ГСП-2,  
Ленинские горы, 119992, Москва, Россия  
[zhab@mail.ru](mailto:zhab@mail.ru)*

Задача контроля содержания водорастворимых витаминов не теряет своей актуальности в связи с постоянным увеличением числа витаминизированных продуктов питания, БАДов и фармацевтических препаратов. Наиболее распространённым способом разделения и определения витаминов является метод обращеннофазовой высокоэффективной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Однако, при использовании данного метода не всегда удается добиться разделения определяемых витаминов с веществами, содержащимися в матрице. Одним из путей решения этой проблемы является использование метода гидрофильной жидкостной хроматографии (ННЛС). Так как механизм разделения в режиме ННЛС отличен от механизма разделения в ОФ ВЭЖХ, то данный метод обладает иной селективностью по отношению к витаминам и мешающим соединениям.

В ходе исследований изучено влияние на хроматографическое поведение и разделение водорастворимых витаминов в режиме ННЛС рН подвижной фазы, концентрации и природы буферного раствора, природы органического модификатора, профиля градиентного элюирования. Подобраны хроматографические условия, позволяющие разделять и проводить определение тиамина, рибофлавина, никотинамида, никотиновой кислоты, пиридоксина, фолиевой кислоты и цианокобаламина. Полное время анализа составляет 22 минуты.

Разработаны процедуры пробоподготовки, позволяющие проводить хроматографическое определение водорастворимых витаминов в фармацевтических препаратах и витаминсодержащих напитках в режиме ННЛС.

Предложенный подход использовали при определении содержания водорастворимых витаминов в фармацевтических препаратах и витаминизированных напитках. Результаты определения витаминов в исследуемых объектах, полученные при анализах в режимах ОФ ВЭЖХ и ННЛС ВЭЖХ хорошо согласуются между собой и с паспортными данными по содержанию витаминов.

## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ: УНИФИЦИРОВАННЫЕ ПОХОДЫ

*Гаттарова А.М., Мельникова И.А., Салахов И.А., Гармонов С.Ю.*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К.Маркса, 68, 420015, Казань, serggar@mail.ru*

Обеспечение эффективности и безопасности применения лекарственных средств (ЛС) обуславливает постоянное совершенствование методик контроля их качества. В целом оптимальность выбора метода, методики и условий анализа определяют точность и экспрессность контроля качества ЛС. Особо следует обратить внимание на часто выбранные в нормативной документации условия хроматографического разделения с использованием дорогостоящих, трудоемких в изготовлении и использовании подвижных фаз. В большинстве случаев возможно подобрать более простой элюент, а при использовании сложных подвижных фаз (ПФ) следует аргументировать критерии такого выбора. Важно при разработке методики определения важно наряду с действующими веществами определять и примеси, присутствующие в субстанции.

В связи с этим цель работы состояла в изучении возможности унифицированного определения некоторых фармацевтических субстанций с использованием обращенно-фазной ВЭЖХ.

В работе применяли жидкостной хроматограф LC-20 фирмы "Schimadzu" (Япония) с диодно-матричным и флуоресцентным детекторами. В качестве стандартов применяли стандартные образцы USP, BP, фирм Fluka, Sigma, Aldrich, Extrasynthese и субстанции ЛВ, отвечающие всем требованиям нормативной документации.

Предложены подходы к оптимизации хроматографического разделения фармацевтических субстанций на основе применения фосфатного буфера (0,02 М; pH 2,5), растворов трифторуксусной кислоты (0,05%), смеси алкиламинов и фосфорной кислоты (1%; pH 6,7), смеси додецилсульфата натрия (0,01 М) и фосфатного буфера (0,01 М; pH 2,3) как унифицированных подвижных фаз при разделении гидрофильных соединений с ионогенными кислотными и основными функциональными группами.

Изучены факторы, обеспечивающие чувствительность и избирательность определений аналитов, проведен выбор рабочих условий детектирования исследуемых веществ в условиях обращенно-фазной ВЭЖХ при изократическом и градиентном режиме элюирования; проведена оценка влияния компонентов анализируемой матрицы на регистрируемый в условиях ВЭЖХ аналитический сигнал; определены метрологические характеристики разработанных способов для подтверждения их соответствия требованиям, принятым для фармацевтического анализа.

Выявлено влияние состава подвижных фаз, их pH, содержания в них неводного компонента, режимов изократического и градиентного элюирования на разделение лекарственных веществ, характеризующееся высокой селективностью (более 1,2), разделяющей способностью (более 2,2), эффективностью (более 4500 теоретических тарелок) и симметрией пика (менее 1,18).

Разработаны подходы по количественному одновременному определению лекарственных веществ, нормируемых примесей и консервантов в смесях на основе розувастатина кальция, тиоктовой кислоты, винпоцетина, рибоксина и трамадола с пределом обнаружения компонентов до 20 нг/мл при прямой инъекции пробы.

Применение унифицируемого подхода позволять использовать алгоритм разделения компонентов фармацевтических субстанций, включая действующие вещества и примеси.

## **ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ПРОБОПОДГОТОВКИ СЫВОРОТКИ КРОВИ ДЛЯ АНАЛИЗА НА СОДЕРЖАНИЕ ФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ЦЕЛЬЮ ВНЕДРЕНИЯ В КЛИНИКЕ**

*Гецина М.Л., Бедова А.Ю., Осипов А.А., Ревельский А.И., Оленин А.Ю., Белобородова Н.В.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-исследовательский институт общей реаниматологии имени В.А.Неговского» Российской академии медицинских наук, Москва, ул. Петровка, д. 25, стр.2  
mgetsina@mail.ru*

На сегодняшний день важной задачей в медицине является выявление биомаркеров сепсиса, которые позволяют подтвердить бактериальную этиологию и оценить тяжесть состояния в динамике. Ранее [1, 2] авторами показано, что такими маркерами сепсиса являются некоторые простые фенилкарбонные кислоты (ФКК), такие как фенилуксусная, фенилмолочная, 4-гидроксифенилуксусная и 4-гидроксифенилмолочная кислоты. Разработаны методики детекции и количественной оценки этих ФКК в сыворотке крови для анализа методом ГХ-МС. Однако, стоимость оборудования и требования к квалификации персонала осложняют задачу внедрения данного метода в клиническую практику. Ведется поиск более простых решений задачи качественного и количественного определения ФКК в сыворотке крови, одним из них является использование газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД).

Главным ограничением газовой хроматографии без использования масс-спектрометрии применительно к данным объектам является многокомпонентность исходной матрицы, что может привести к совпадению времён удерживания хроматографических пиков целевых веществ с временами удерживания пиков других компонентов матрицы. Необходимо модифицировать методику пробоподготовки таким образом, чтобы наиболее полно оставить в анализируемом методом ГХ-ПИД образце целевые соединения и по возможности убрать примеси из матрицы, обладающие близкими к ним временами удерживания.

Исходная методика пробоподготовки включает разбавление сыворотки, введение внутреннего стандарта, подкисление до  $\text{pH} = 2$ , эфирную экстракцию, упаривание и дериватизацию продукта с получением триметилсилильных производных.

С целью повышения эффективности экстракции описанную методику модифицировали добавлением стадии высаливания (вариант 1). В разбавленную сыворотку до экстракции добавляли хлорид натрия. Данная мера позволяет улучшить соотношение сигнал-шум для определяемых соединений.

Дополнительная реэкстракция эфирной вытяжки в водный гидрокарбонатный буферный раствор с последующей повторной эфирной экстракцией (вариант 2) позволяет очищать аналит от мешающих компонентов, таких как холестерин и жирные кислоты. В результате хроматограмма существенно упрощается, что повышает достоверность определения. Недостатками предложенного варианта пробоподготовки является увеличение временных затрат, снижение пределов обнаружения определяемых веществ.

Экспериментальные данные дают основание полагать, что совершенствование методик пробоподготовки для определения ФКК позволит использовать классическое газохроматографическое оборудование.

[1] Н. В. Белобородова, А. С. Архипова, Д. М. Белобородов, Н. Б. Бойко, А. И. Мелько, А. Ю. Оленин // *Клиническая лабораторная диагностика*. 2006. №. 2. С. 3-6.

[2] N. V. Beloborodova, A. Yu. Olenin, A. S. Khodakova // *ArchivEuromedica* 2011. №. 1-2, P. 20-26.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

*Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Калинин М.Н.*  
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»  
302026 г. Орёл, ул. Комсомольская, 95  
e-mail: [gribanovEN@gmail.com](mailto:gribanovEN@gmail.com)

Широкий ассортимент антибактериальных препаратов, применяемых при производстве продукции агропромышленного комплекса (мясо, молоко и т.д.), а также строгие требования, предъявляемые к качеству конечного продукта, создают необходимость в разработке надежных и простых приемов определения остаточного содержания антибиотиков в продуктах питания. Одним из наиболее часто обнаруживаемых антибиотиков, в количествах превышающих ПДК, является тетрациклин. Стандартизованные методики его определения имеют либо низкую чувствительность и селективность, либо сложность осуществления и высокую себестоимость (иммуноферментный анализ).

Целью настоящей работы явилась разработка эффективной и достаточно простой в исполнении методики определения остаточных количеств тетрациклина в молочных продуктах методом ВЭЖХ после предварительного концентрирования антибиотика на сорбенте природного происхождения – цеолите Хотынецкого месторождения Орловской области.

Ранее нами в [1] методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен элементный состав цеолита данного месторождения. Его эмпирический состав после нормировки на стехиометрический коэффициент  $Al_2O_3$ , равный 1, можно выразить формулой  $0.21K_2O \cdot 0.36MgO \cdot 0.36CaO \cdot 0.27Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 15SiO_2 \cdot nH_2O$ .

В настоящей работе систематически изучен процесс сорбционного концентрирования тетрациклина из водных растворов в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. Установлено, что цеолит количественно сорбирует тетрациклин в интервале рН 2.4 – 3.2 в течение 20 - 25 минут, при этом степень извлечения антибиотика достигает 98-99%. Исследования проводили при температуре  $20 \pm 1^\circ C$ . Сорбционная емкость сорбента по данному антибиотику в оптимальных условиях кислотности среды составляет ~ 80 мг/г. Коэффициент распределения в системе «сорбент-тетрациклин» при концентрации аналита до  $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл и оптимальных условиях сорбции достигает  $\sim 5 \cdot 10^3$ . Показана возможность десорбции тетрациклина насыщенным водным раствором оксалата аммония.

На основе полученных данных разработана и апробирована на реальных объектах комбинированная сорбционно-хроматографическая методика определения тетрациклина в молочных продуктах. Методика включает в себя следующие операции: отбор пробы, удаление из неё белков, концентрирование тетрациклина цеолитом, элюирование и дальнейшее определение аналита методом ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте с УФ-детектированием при длине волны 360 нм. Достоинством разработанной методики является экспрессность, хорошие метрологические характеристики, простота исполнения и низкая себестоимость.

1. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Элементный состав цеолита Хотынецкого месторождения по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // «Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: Естественные, технические и медицинские науки». 2012. №6 (50). С. 90-92.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СИСТЕМОЙ Fe(III)/Fe(II) – ОРГАНИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ

*Гром Е.А., Темердашев А.З., Цюпко Т.Г.*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, grom.elena@inbox.ru*

Одним из подходов оценки антиоксидантной активности пищевых продуктов является метод FRAP, основанный на исследовании поведения антиоксидантов при их взаимодействии с системой Fe(III)/Fe(II). Показатель антиоксидантной активности, получаемый с помощью данного метода, отражает содержание и удельную активность всех антиоксидантов, присутствующих в исследуемом объекте. Для некоторых индивидуальных антиоксидантов реакция окисления протекает ступенчато и характеризуется различной скоростью на каждом этапе. В присутствии нескольких восстановителей процесс осложняется, что приводит к необходимости выяснения и изучения его химизма. Предварительные спектроскопические исследования реакций смеси антиоксидантов с изучаемой индикаторной системой показали, что в некоторых случаях наблюдаются отклонения от аддитивности светопоглощения, то есть возможны эффекты синергизма и антагонизма, механизм которых также неизвестен.

Данная работа посвящена хроматографическому исследованию поведения индивидуальных антиоксидантов и их смесей при взаимодействии с окислительной системой Fe(III)/Fe(II) – органический реагент (*o*-фенантролин). Для идентификации продуктов и изучения химизма протекающих реакций использовались методы ВЭЖХ и ВЭЖХ/МС/МС.

Методом ВЭЖХ на качественном уровне показано, что большинство антиоксидантов практически полностью окисляются в течение первых минут реакции. Особенно нагляден этот процесс для кверцетина, который реагирует практически мгновенно, при этом образуется несколько продуктов, которые, вероятно, также вступают в редокс-реакции с окислительной системой.

Для идентификации этих продуктов окисления кверцетина был применен метод ВЭЖХ/МС/МС. Было установлено, что при взаимодействии кверцетина с индикаторной системой сразу происходит практически полное окисление кверцетина с образованием нескольких продуктов, содержание которых уменьшается после 12 часов протекания реакции, что подтверждает их участие в окислительно-восстановительном процессе.

На данный момент из четырех основных продуктов окисления кверцетина идентифицированы два вещества (2-(3,4-дигидроксифенил)-2-этокси-5,7-дигидрокси-2*H*-хромен-3,4-дион и протокатеховая кислота).

Подобные исследования были проведены и для смеси антиоксидантов галловая кислота и катехол, проявившей значительное положительное отклонение от аддитивности светопоглощения при спектроскопических исследованиях.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Караев К. И.<sup>1</sup>, Шпак А. В.<sup>1</sup>, Рамазанов А. Ш.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ООО «АГ Аналитэксперт», 117246г. Москва, Научный проезд д. 2/3

<sup>2</sup>ДГУ, Химический факультет, 367000г. Махачкала, ул. Батырая д.4  
*karaev@analytexpert.ru*

Капиллярный электрофорез широко используется для определения доброкачественности лекарственного сырья и пищевых продуктов. Одним из показателей, количественно подтверждающих доброкачественность сырья, является содержание смеси органических кислот. Разделение свободных органических кислот методом капиллярного зонного электрофореза основывается на их различной электрофоретической подвижности под действием приложенного напряжения. Органические кислоты могут быть разделены с использованием буферных электролитов с соответствующим значением рН, в основном используются нейтральные и кислые разделяющие буферные растворы.

В результате работы показана возможность качественного и количественного определения ряда органических кислот, как в водных вытяжках, так и неводных, а именно экстрактах и настояках лекарственного растительного сырья и пищевых продуктах методом капиллярного зонного электрофореза. Выявлена разность качественного и количественного состава смеси органических кислот при сходстве общего кислотного числа в пробах. Применимо к лекарственному сырью по различию в составе смеси органических кислот можно судить о различной биологической активности различных частей растений одного вида, собранных в определенное время и в определенном месте. Применимо к пищевым продуктам по разности состава смеси можно судить о качестве сырья, соблюдении технологии производства и заявленному составу продуктов.

Объектами исследования являлись следующие образцы: водные извлечения мяты длиннолистной – *Ménthalongifolia* (1:10), травы цикория - *Cichoriumintybus* (1:50), корней цикория - *Cichoriumintybus* (1:50), настойка боярышника – *Crataégus* (15%), экстракт пустырника – *Leonúrus*, а также фруктовые соки нескольких производителей представленных на рынке. Пробы вышеперечисленных образцов разбавлены в различных соотношениях, для достижения концентраций исследуемых органических кислот в пределах градуировочной зависимости.

В ходе исследования определено, что трава цикория богата молочной и винной кислотами, а корни богаты лимонной и яблочной кислотами, при соизмеримых общих кислотных числах. При анализе проб боярышника установлено, что при достаточно высоком кислотном числе, качественный состав оказался скуднее, чем ожидалось, а именно, боярышник богат лимонной, яблочной, в некоторой степени, молочной кислотами, а других кислот в нем либо вообще не обнаружено, либо найдено в незначительных количествах. Воспроизводимость данной методики при анализе как простых в приготовлении водных, так и более сложных и дорогостоящих неводных вытяжек позволяет судить о применимости данного метода, как для анализа сырья, так и готовых лекарственных форм. В яблочных соках различных производителей обнаружено приблизительно равное общее содержание органических кислот, однако, можно было четко различить пробы с содержанием более 90% (от всех органических кислот) яблочной кислоты и пробы с равным содержанием как яблочной, так и лимонной кислот.

Все эксперименты выполнены с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105».

## **ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ И ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ**

*Кочук Е.В., Удалова А.Ю., Толмачева В.В., Дмитриенко С.Г.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3,  
dmitrienko@analyt.chem.msu.ru*

Сульфаниламиды и окситетрациклин применяют в фармацевтической практике как эффективные химиотерапевтические антибактериальные средства. Благодаря широкому спектру фармакологического действия и низкой стоимости их широко используют и в ветеринарии для профилактики и лечения различных заболеваний у животных. Кроме того, сульфаниламиды и окситетрациклин добавляют в корма в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных животных. Широкое, а зачастую и неконтролируемое применение этих препаратов в ветеринарной практике приводит к их накоплению в продуктах питания и объектах окружающей среды и представляет потенциальную угрозу здоровью людей. Поэтому существует проблема обнаружения, идентификации и определения этих соединений в различных объектах.

В настоящей работе изучена возможность сочетания сорбционного концентрирования сульфаниламидов (сульфаниламида, сульфаметоксипиридазина, сульфаклорпиридазина, сульфаметоксазола и сульфаметазина) и окситетрациклина – на сверхсшитом полистироле (ССПС), используемом в патронах Диапак П-3 (ЗАО БиоХимМак, Россия; удельная поверхность 1020 м<sup>2</sup>/г, степень сшивки 100%, размер частиц 50–100 мкм), с их последующим определением соединений в элюате методом ВЭЖХ. Концентрирование сульфаниламидов проводили в динамическом режиме на микроколонке, заполненной 30 мг ССПС (15×5 мм), из 100 мл водных растворов соединений. Сульфаниламиды и окситетрациклин сорбируются в этих условиях на 85 – 98 %. Количественная десорбция соединений достигается 0,5–1 мл метанола или ацетонитрила.

Разделение проводили в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» со спектрофотометрическим (255 нм) детектором. Использовали хроматографическую колонку Luna 5u C18(2) (150×3.0 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильные смеси с добавлением уксусной кислоты. Объем пробы составлял 20 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Скорость потока составляла 0.4 мл/мин. В выбранных оптимальных условиях продолжительность анализа смеси сульфаниламидов не превышает 20 мин.

Проведено сопоставление метрологических характеристик определения СА методом ВЭЖХ без и с сорбционным концентрированием на микроколонке, заполненной ССПС. Правильность и воспроизводимость результатов определения соединений методом ВЭЖХ подтверждена методом "введено – найдено" на модельных растворах, приготовленных на основе речной воды и молока.

## АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕДИБОРОЛА МЕТОДОМ ВЭЖХ

*Краснов Е.А.<sup>1</sup>, Шелехова В.А.<sup>1</sup>, Назмутдинова Е.Е.<sup>1</sup>, Пустовойтов А.В.<sup>2</sup>, Мордвинова Н.М.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ГБОУ ВПО «Сибирский государственный медицинский университет» Минздрава России, 634050, г. Томск, Московский тракт 2, krasnov.37@mail.ru*

*<sup>2</sup>ООО «Сибтест» Национального исследовательского Томского политехнического университета, 634004, г. Томск, пр. Ленина 43а, andrius\_222@mail.ru*

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко применяется в самых различных областях науки и техники. Это объясняется тем, что ВЭЖХ позволяет объединять в одном эксперименте разделение и анализ смеси веществ и исследовать практически любые соединения без каких-либо ограничений по их физико-химическим свойствам. Учитывая достоинства данного метода, он был нами выбран для определения содержания фармакологически активного соединения нейропротекторного и антиоксидантного действия – медиборола в двух лекарственных формах: 2% масляных растворах для инъекций и таблетках 0.125 г.

Разработку аналитической методики для 2% раствора медиборола в масле (персиковом, оливковом) выполняли на приборе Милихром А-02 (ЭкоНова, Россия), снабженным УФ-детектором и колонкой ProntoSIL-120-5-C-18 (размер 2.0×75 мм, 5.0 мкм). При выборе состава подвижной фазы (ПФ) были исследованы смеси ряда растворителей (изопропиловый спирт, метиловый спирт, ацетонитрил) с водой в различных соотношениях, варьируя режимы элюирования. Чтобы избежать резкого повышения давления в хроматографе, вследствие использования изопропилового спирта, была выбрана температура термостата колонки 40.0 °С, что приводило к снижению вязкости растворителя и отсутствию перепадов давления. Наиболее приемлемое разделение медиборола и компонентов масла достигалось при следующих условиях хроматографирования: ПФ (вода:изопропиловый спирт) 60:40→50:50 (10 мин), затем соотношение 25:75→10:90 в течение (10 мин), с переходом на соотношение 0:100 в режиме изократического элюирования в течение 10 мин; скорость потока 100 мкл/мин, температура термостата колонки – 40 °С. Длина волны детектирования - 282 нм, объем пробы - 20 мкл.

Определение содержания медиборола в таблетках проводили на приборе Agilent Technologies 1200 (США) с диодно-матричным детектором и колонкой Zorbax Eclipse XDB C-18 (размер 4.6×50 мм, 5 мкм). Были подобраны следующие оптимальные условия хроматографирования: ПФ (вода:ацетонитрил) 95:5 в режиме градиентного элюирования до соотношения 0:100 в течение 3 мин, с переходом на изократическое элюирование (3 мин), и затем в течение 1 мин переход к начальному составу ПФ; температура термостата колонки – 40 °С, скорость потока 1.0 мл/мин; длина волны детекции – 282 нм, объем вводимой пробы – 20 мкл.

Проведенная валидация показала, что предложенные методики анализа характеризуются высокой эффективностью, хорошей разрешающей способностью, специфичностью и способны давать воспроизводимые результаты в пределах аналитической области с относительной погрешностью определения медиборола в масляном растворе для инъекций и таблетках 0.94% и 1.7%, соответственно. Разработанные методики количественного определения медиборола могут быть использованы в нормативной документации при стандартизации его лекарственных форм.

Литература

1. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. - М.: Техносфера, 2009. - 472 с.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АМИНОГЛИКОЗИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

*Кэлуэру С.В., Метальников П.С., Комаров А.А.*

*Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ ВГНКИ)  
Москва 123022, Звенигородское шоссе, 5  
calugaru@vgnki.ru*

Обеспечение безопасности пищевых продуктов требует контроля в них остаточного содержания аминогликозидных антибиотиков, применяемых в ветеринарии. Нами разработана методика для одновременного определения девяти аминогликозидов в пищевых продуктах животного происхождения. Методика основана на высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). Подготовка образцов включает осаждение белков трихлоруксусной кислотой с последующей твердофазной экстракцией на катионообменных патронах. Степень извлечения аминогликозидов составляет 40-70%. Хроматографическое разделение аминогликозидов осуществляется на обращённофазной колонке с использованием градиента метанола в воде в присутствии ион-парного реагента – гептафтормасляной кислоты. Масс-спектрометр используется в режиме электрораспыления с положительной ионизацией. Идентификация аминогликозидов основана на временах удерживания, а также на значениях отношения массы к заряду для молекулярного иона и двух фрагментов. Метод обладает требуемой избирательностью и чувствительностью. Нижние пределы количественного определения аминогликозидов составляют 10-100 мкг/кг. Это позволит проверять соблюдение предельных допустимых уровней (50-500 мкг/кг и выше).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

*Левченко О.Н., Мордвинова Н.М.*

*Томский политехнический университет*

*ООО «Сибтест», 634004, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 040, expert@sibtest.tpu.ru*

Для придания товарного вида продуктам, для усиления или восстановления окраски продукта после технологической обработки применяют пищевые красители. Кроме того, на рынке продукции встречаются фальсифицированные продукты, в которых пищевые красители играют немаловажную роль. Вследствие этого, контроль содержания синтетических пищевых красителей является важной задачей. Применение многих из них запрещено, так как красители неблагоприятно сказываются на здоровье человека, вызывая аллергические реакции, повышение артериального давления, развитие раковых опухолей. Таким образом, разработка методов контроля синтетических красителей стала актуальной в последние годы, в связи с появлением нормативных документов, регламентирующих допустимый уровень пищевых красителей в продукции.

Решая аналитическую задачу идентификации и количественного определения красителей, мы разработали методику одновременного количественного определения широко используемых при изготовлении некоторых видов пищевой продукции синтетических красителей: Кармуазина (E122); Понсо (E124), Солнечного заката (E110), Тартразина (E102). Методика включает пробоподготовку, обеспечивающую полный переход указанных красителей в раствор, используемый далее для определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Идентификация красителей в исследуемых продуктах проводится как по величине времени удерживания, так и по соотношению величин поглощения при разных длинах волн в диапазоне от 210 до 300 нм. Пробоподготовка проводилась с помощью экстракции красителей из исследуемого образца в водный раствор ацетонитрила и последующей фильтрацией. Стандартные растворы готовили для каждого красителя с концентрацией 0,02 мг/мл, а затем из них делали смешанные калибровочные растворы. Последовательно хроматографировали испытуемый раствор и калибровочные растворы красителей на жидкостном хроматографе «Миличром А-02» при условиях: элюент А: раствор перхлората лития (0,2 М), подкисленный перхлорно кислотой до значения рН 2,4; элюент Б: ацетонитрил для хроматографии. Регистрацию хроматограмм проводили при длинах волн: 210-300 нм. Режим градиента приведен в табл. 1.

**Таблица 1**

**Режим градиента при определении красителей**

№ ступени	Время, мин	% элюента А	% элюента Б
1	0	95	5
2	40	0	100
3	43	0	100

При данном режиме градиента компоненты матрицы не интерферируют с пиками определяемых красителей и последние (в случае их наличия) четко видны на хроматограмме. Многоволновой режим детектирования дает дополнительный (кроме значения времени удерживания компонента) механизм идентификации красителей – с помощью библиотеки спектральных соотношений, поставляемой производителями оборудования вместе с программным обеспечением. Данная методика позволяет определять указанные красители при содержании их в продукте от 1 мг на килограмм продукта.

## СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ

*Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Верниковская Н.А.*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,*

*ул. Ставропольская, 149*

[milevskaya\\_victoriya@mail.ru](mailto:milevskaya_victoriya@mail.ru)

Отличительной особенностью лекарственных средств на основе растительного сырья является проявление ими лечебного действия на фоне сниженного риска возникновения побочных влияний. Это обеспечивается наличием в их составе фенольных соединений растительного происхождения, оказывающих терапевтическое действие на иммунную, сердечно-сосудистую и другие системы организма. Определить компонентный состав и провести идентификацию индивидуальных соединений растительного образца становится возможным с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с УФ-детектированием. Однако в последнее время все чаще хроматографическому анализу предшествует стадия сорбционного концентрирования аналитов и очистки пробы от многокомпонентной матрицы растительного экстракта. Одним из эффективных способов в этом случае является метод твердофазной экстракции (ТФЭ) с использованием сорбентов на основе октадецилсилана.

В данной работе проведена оптимизация условий извлечения фенольных веществ из водных растворов на сорбенте Диапак С18 в динамическом режиме с учетом следующих факторов: рН среды, скорости подачи раствора, уровня содержания определяемого компонента в образце. Нахождение фенольных веществ в молекулярной или ионной форме может существенно влиять на их поведение на октадецилсилане, поэтому изучалось влияние рН на степень извлечения фенольных компонентов на примере десорбции галловой и кофейной кислот, рутина. Было установлено, что для извлечения галловой, кофейной кислот и рутина (гликозида кверцетина) является оптимальным значение рН = 3,0, при котором наблюдаются максимальные степени извлечения:  $100 \pm 6\%$ ,  $106 \pm 7\%$ ,  $103 \pm 7\%$  для всех трех веществ соответственно.

Получены динамические кривые сорбции галловой, кофейной кислот и рутина из растворов с различной концентрацией определяемого компонента, которые показали, что со снижением концентрации аналита до уровней их содержания в природном образце форма кривой остается неизменной. Показана возможность концентрирования рутина из водного отвара травы подорожника максимально в 30 раз и (-)-эпикатехина из водного отвара зверобоя продырявленного в 12 раз. На примере водных отваров зверобоя продырявленного и тысячелистника обыкновенного установлено, что степени извлечения фенольных соединений на сорбенте Диапак С18 превышают аналогичные параметры на сорбенте Диапак П (сверхсшитый полистирол) и в варианте жидкость-жидкостной экстракции этилацетатом.

Использование сорбентов С18 и ССПС при анализе водного отвара тысячелистника обыкновенного позволяет устранить матричное влияние сахаров (D-галактозы, D-глюкозы,  $\beta$ -L-галактопиранозы, гексапиранозы и др.), которые элюируются водой. Отсутствие в экстракте сопутствующих компонентов матрицы позволяет получить хроматограмму с меньшим количеством пиков, что может повысить разрешение. Важно, что в этих условиях фенольные соединения практически количественно извлекаются в экстракт.

## **РАЗРАБОТКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИСОРБАТА 80 В ЦИТОКИНАХ**

*Рунова О.Б., Малкова В.И., Коротков М.Г., Величко Е.В., Устинникова О.Б.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научный центр экспертизы  
средств медицинского применения» Минздрава России, Москва*

Полисорбат 80 – неионогенное поверхностно активное вещество. Его добавляют в лекарственные формы для уменьшения адсорбции белков на поверхностях контейнеров и для снижения скорости денатурации белков. Полисорбат 80 сложно оценить с помощью стандартных аналитических методик, таких как эксклюзионная ВЭЖХ и волюметрический анализ. В лекарственных формах цитокинов количественное определение полисорбата 80 проводится спектрофотометрическим методом и методом обращенно-фазовой хроматографии. Данные методы имеют свои ограничения.

### **Цель**

Целью настоящего исследования являлась разработка количественного хроматографического метода определения полисорбата 80 в цитокинах.

### **Материалы и методы**

Работа проводилась на жидкостном хроматографе Waters Alliance 2695 с диодно-матричным детектором Waters 2998 на колонках производства фирм Waters, Grace, Analysentechnik. В составе подвижной фазы применяли ацетонитрил, ортофосфорную кислоту. Для хроматографирования использовали стандартный образец полисорбата 80 (USP), стандартный образец олеиновой кислоты (Sigma). Объектом для изучения являлись коммерческие препараты цитокинов отечественных и зарубежных производителей.

### **Результаты и обсуждение**

Полисорбат 80 в условиях метода обращенно-фазовой хроматографии элюируется в виде нескольких широких пиков. Были подобраны условия щелочного гидролиза при повышенных температурах, которые переводят полисорбат-80 в олеиновую кислоту. Олеиновая кислота в условиях хроматографирования выходит в виде единичного пика с хорошим разрешением, который регистрируется при длине волны 193 нм. Высота пика олеиновой кислоты пропорциональна количеству полисорбата 80.

Для количественной оценки содержания использовали стандартный образец полисорбата 80. Полученные результаты подтверждают линейность хроматографической системы в диапазоне концентраций 10-100 мкг/мл (коэффициент корреляции более 0,99). Данная методика обладает специфичностью: времена выхода пиков подвижной фазы и плацебо значительно отличаются от времени выхода пика олеиновой кислоты. Хроматографическая система отвечает заявленным критериям пригодности по числу теоретических тарелок пика олеиновой кислоты, относительному стандартному отклонению площади пика олеиновой кислоты и асимметрии пика.

### **Выводы**

Разработаны условия гидролиза и хроматографические условия для количественной оценки содержания полисорбата 80 в цитокинах.

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В БИОМАТЕРИАЛЕ

*Чванова А.О., Соболева И.Г.*

*ОГБУ "Липецкая областная ветеринарная лаборатория", г.Липецк, ул.Гагарина, д.60  
Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, ул. Московская, д. 30, e-mail: [sobolevaig@mail.ru](mailto:sobolevaig@mail.ru)*

Хлорорганические пестициды (ХОП) входят в число стойких органических загрязнителей окружающей среды; обладая химической устойчивостью, токсичностью и липофильностью, они способны накапливаться в жировых тканях животных и человека в потенциально опасных концентрациях. В условиях роста применения хлорорганических пестицидов вопросы идентификации и количественной оценки приобретают особую актуальность. Среди многообразия методов определения, наибольшее применение получил метод газовой хроматографии. Однако, большинство существующих методик определения остаточных количеств ХОП не всегда реализуются в лабораторной практике. Данное обстоятельство требует оптимизации условий проведения анализа, что позволит существенно повысить селективность, разделяющую способность, чувствительность и сократить время проведения анализа.

Газохроматографическое определение пестицидов выполняли на хроматографе «Кристалл 2000М» с детектором электронного захвата на насадочной стеклянной колонке длиной 1,00 м и внутренним диаметром 2 мм, заполненной хромасорбом WHP с 5% SE-30 в изотермическом режиме в диапазоне температур 180-240°C с шагом 20°C. В работе использовали стандартные образцы ХОП фирмы «Эколан», н-гексан фирмы «Вектон». Условия хроматографирования: объем вводимой пробы 1 мкл; давление газа-носителя 50 кПа, температура испарителя 240°C, температура детектора 270°C. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения «Хроматек - Аналитик 2.5».

Изучено влияние температуры колонки и скорости газа-носителя на хроматографическое разделение ХОП: изомеров б, г – гексахлорциклогексана (ГХЦГ), 1,1,1-трихлор-2,2-бис(п-хлорфенил)этана (ДДТ) и его метаболитов – 1,1-дихлор-2,2-бис(п-хлорфенил)этана (ДДД) и 1,1-дихлор-2,2-бис(п-хлорфенил)этана (ДДЕ). Идентифицировали компоненты по относительным временам удерживания. Установлено, что с увеличением температуры последовательность выхода компонентов сохраняется: б-ГХЦГ, г-ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ; продолжительность анализа при 240°C сокращается до 4 минут. Наилучшая эффективность анализа, которую оценивали по г-ГХЦГ достигается при 180°C. Оптимальная скорость газа-носителя, рассчитанная по уравнению Ван – Деемтера, составила 40 мл/мин. Полученные в данных условиях хроматограммы характеризуются узкими пиками с коэффициентами асимметрии  $A_s=0,88-1$ , число теоретических тарелок лежит в диапазоне  $N=605-787$ , коэффициент разделения  $R_s=0,5-1,26$ .

В данных условий построены градуировочные графики, линейные в диапазоне: 0,025-0,2 мкг/мл для  $\alpha$ -ГХЦГ и  $\gamma$ -ГХЦГ, 0,05-0,4 мкг/мл для ДДЕ и ДДД. Предел обнаружения составляет для  $\alpha$  – ГХЦГ 3,38 нг/мл,  $\gamma$  – ГХЦГ – 0,41 нг/мл, ДДЕ – 0,31 нг/мл, ДДД – 0,22 нг/мл.

Апробацию методики проводили на почках и печени животных, поступивших в областную ветеринарную лабораторию г.Липецка из фермерских хозяйств. Пробоподготовку биоматериала осуществляли в соответствии с МУ 1222-75 «Определение хлорорганических пестицидов в мясе, мясопродуктах и животных жирах». Правильность определения подтверждена методом добавок. Содержание ХОП в биоматериале не превышает МДУ.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБИНОВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ В СПРЕДАХ**

*Соколова Л.С., Костромских А.А., Плетнев Ф.И., Бендрышев А.А., Пирогов А.В.,  
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

Добавление консервантов в продукты питания продлевает их срок хранения путем ограничения вирусного, бактериального и грибкового роста. Самыми распространенными синтетическими консервантами являются бензойная и сорбиновая кислоты, а также их соли.

Некоторые консерванты способны накапливаться в организме и проявляют свойства канцерогена, а большие их концентрации могут вызывать аллергические реакции. Поэтому необходимы эффективные и современные способы контроля содержания консервантов в продуктах питания. Анализ таких продуктов, как спреда, сильно затруднен из-за большого содержания жира, что означает наличие чрезвычайно длительной пробоподготовки образцов.

Разработан подход к одновременному определению бензойной и сорбиновой кислот в спредах методом микроэмульсионной жидкостной хроматографии (МЭЖХ) со спектрофотометрическим детектированием.

В условиях МЭЖХ можно напрямую определять широкий спектр веществ, это связано с тем, что микроэмульсии способны переводить в раствор как гидрофобные, так и гидрофильные вещества. Разделение можно оптимизировать варьированием состава и рН элюента (в нашем случае это микроэмульсия), что также увеличивает селективность метода.

В качестве объектов исследования были выбраны два спреда: масло «Кремлевское» и спред торговой марки «Каждый день». Спред — это род пищевых продуктов на основе смеси растительных и молочных жиров, с массовой долей общего жира от 39 до 95%. В обоих образцах содержание жиров составляет 72.5%. В качестве образца для исследования степени извлечения консервантов методом добавок использовалось фермерское масло без содержания консервантов.

Проведено определение бензойной и сорбиновой кислот методом МЭЖХ с диодно-матричным детектором и полученные результаты сравнены с ГОСТированной методикой (ГОСТ Р 53752-2009) определения консервантов методом классической обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Нами предложен подход для извлечения консервантов из спредов, используя для экстракции не метанол, а микроэмульсию. В этом случае пробоподготовка сокращена до двух операций – экстракция микроэмульсией на ультразвуковой бане и центрифугирование.

Доказано, что метод МЭЖХ является подходящим для анализа сорбиновой и бензойной кислот в спредах, так как обладает низкими пределами обнаружения (0.06 и 0.02 мг/л соответственно), высокой степенью извлечения. Общее время пробоподготовки уменьшилось, как минимум, в 4 раза, с 60 до 15 минут. Кроме того, использование микроэмульсий позволяет избегать использования токсичных растворителей.

## **ВЭЖХ ЛИГНАНОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ (*LARIX SIBERICA*)**

*Титова Е.В.<sup>1</sup>, Васяров Г.Г.<sup>1</sup>, Карасев В.С.<sup>1</sup>, Староверов С.М.<sup>1</sup>,  
Яшунский Д.В.<sup>2</sup>, Меньшов В.М.<sup>2</sup>, Цветков Д.Е.<sup>2</sup>, Нифантьев Н.Э.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Закрытое Акционерное Общество «БиоХимМак СТ»  
119992, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.11, info@bcmst.ru*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической  
химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47*

Лигнаны относятся к полифенольным соединениям, широко представленным в растительном мире. В настоящее время признано, что многие из этих веществ оказывают выраженное биологическое действие на животных и человека. В частности, показано, что такие лигнаны, как секоизоларицирезинол (СЕКО), матаирезинол (МАТ), а также продукты их метаболизма энтеродиол (ЭНД) и энтеролактон (ЭНЛ), образующиеся в кишечнике, обладают эстрогеноподобной и противоопухолевой активностью.

Обнаружено, что так называемые белые сучки лиственницы сибирской богаты СЕКО (содержание его доходит до 3%). Проведенные исследования показывают, что при соответствующей обработке древесины возможно извлечение СЕКО с сохранением его биологической активности.

Для контроля производства и с целью усовершенствования технологии получения целевого продукта разработан комплекс аналитических методик, включающих различные варианты ВЭЖХ.

С использованием ВЭЖХ в нормально-фазовом режиме на колонке Kromasil 60-10 Diol (Eka Chemicals, Швеция) получен стандартный образец СЕКО, который в дальнейшем использован при анализе полупродуктов и готовых форм. Для оценки его чистоты применены обращенно-фазовая ВЭЖХ (на колонке Kromasil 100-5-C18) и нормально-фазовая ВЭЖХ (на колонке Kromasil 60-5Diol). Структура СЕКО подтверждена с помощью ЯМР- и масс-спектрометрии.

С использованием хиральной хроматографии (на колонке Kromasil 3-CelluCoat RP), а также поляриметрии, установлено, что данный продукт является оптически активным но, в отличие от широко известного СЕКО, полученного из семян льна, представляет собой не (+)-, а (-)-изомер, или (2R,3R)-2,3-бис-(4-гидрокси-3-метокси-бензил)-бутан-1,4-диол.

Разработаны методы контроля качества лекарственной формы СЕКО. Изучена возможность хроматографического разделения СЕКО и его метаболитов ЭНД и ЭНЛ в биологических жидкостях при доклинических исследованиях. Предложены два метода разделения метаболитов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Трохименко О.М.*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина*

*Украина, 01601, Киев, ул. Владимирская, 64*

*trohimenko@univ.kiev.ua*

Тиоцианат является продуктом детоксикации цианида в организме человека и его содержание в слюне рассматривается как биомаркер для идентификации курящих и некурящих людей. Хронически повышенный уровень тиоцианата в жидкостях тела является токсичным и может быть причиной ряда заболеваний. Природное содержание тиоцианата в слюне некурящих людей находится в пределах от 0,5 до 2 мМ, а в слюне некурящих его концентрация достигает 6 мМ. В моче и крови детектируется более низкий уровень тиоцианата, однако у курящих он всегда является более высоким по сравнению с теми, кто не курит.

Тиоцианат входит в состав препаратов, используемых для лечения щитообразной железы и артериальной гипертензии (нитропруссид натрия) или является продуктом их метаболизма.

Для определения тиоцианат-иона применяют многие аналитические методы, начиная с классических гравиметрических и титриметрических, использующихся для определения больших количеств, до современных дорогих инструментальных для определения микроколичеств аналита. Осложнением при количественном определении тиоцианата большинством упомянутых методов является мешающее влияние цианида, который часто сопутствует тиоцианату в реальных образцах. В литературе по определению тиоцианата в течение последних 10-20 лет преобладающими являются три типа инструментальных методов: спектроскопия (главным образом молекулярная), электрохимические сенсоры (ион-селективные электроды) и хроматография (в разных вариантах, преимущественно ионная).

В работе обобщены данные литературы по ионохроматографическому определению тиоцианата в биологических жидкостях (слюна, моча). Метод является особенно удобным при необходимости не только разделить несколько анионов, но и количественно их определить. Времена удерживания аналита на стационарных фазах колеблются от 5 до 22 мин в зависимости от объекта анализа, природы стационарной фазы, элюента и других условий. Детально анализируется подбор стационарных фаз, например, октадецилсиликагель, модифицированный различными реагентами, в зависимости от анализируемых объектов, сопутствующих компонентов и задач исследования, а также элюентов - водных или водно-ацетонитрильных растворов средних и кислых солей ортофосфорной кислоты, карбонатов, гидроксидов калия и тетрабутиламмония, трилона Б, винной, лимонной и уксусной кислот, нафталин-трисульфата натрия. Детально рассматривается возможность одновременно с  $\text{SCN}^-$  определять такие сопутствующие анионы, как  $\text{CN}^-$ , галогениды, оксогалогенаты,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , серосодержащие анионы. В детекторах используют принципы прямой (210-230 нм) и косвенной (350 нм) спектрофотометрии с применением постколоночных реакций, а также кондуктометрию и амперометрию.

Обсуждаются также методы пробоподготовки и сочетание условий пробоподготовки с условиями последующего определения.

## **СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МАРКЕРОВ ТОКСИЧНЫХ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОПРОБАХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Уколова Е.С., Уколов А.И., Савельева Е.И., Радилов А.С.  
ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России  
г. Санкт-Петербург  
188663, Ленинградская область, Всеволожский район, п/о Кузьмоловский  
E-mail: [Lenaivleva07@mail.ru](mailto:Lenaivleva07@mail.ru)*

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) является классическим методом для определения ксенобиотиков и их метаболитов в биопробах. Преимуществом такого подхода является возможность идентификации заранее непредсказанных токсикантов и их метаболитов, что необходимо при установлении причин отравлений неясной этиологии. При этом существует необходимость разработки единого метода токсикологического скрининга, учитывающего особенности автоматической интерпретации данных.

Преимуществом разработанного нами подхода является проведение анализа паровой фазы над образцом в режиме твердофазной микроэкстракции (HS-SPME) наряду с жидкость-жидкостной экстракцией. Это позволяет обнаруживать летучие соединения (технические жидкости, горюче-смазочные материалы и т.д.), послужившие причиной отравления. В условиях жидкость-жидкостной экстракции эти соединения перекрываются пиком растворителя, использовавшегося для экстракции.

Параллельно с HS-SPME проводится серия анализов как нативных, так и обработанных дериватирующими агентами экстрактов из биологической пробы методом ГХ-МС с использованием капиллярной колонки со стандартной неполярной неподвижной фазой.

Представленная работа выполнена в рамках Национальной программы «Химическая и биологическая безопасность РФ в 2009-2014 гг.». Были выбраны две группы соединений, представляющих опасность как на производстве для работников, так и в повседневной жизни: летучие органические соединения и фосфорорганические пестициды.

Составлена оптимальная экспериментальная база данных физико-химических характеристик маркеров токсичных и сильнодействующих веществ, включающая характеристики соединений модельных групп. В базу данных входят масс-спектры электронного удара и газохроматографические индексы удерживания.

Разработан проект методических рекомендаций «Процедура проведения количественного хромато-масс-спектрометрического анализа токсичных и сильнодействующих веществ в биологических объектах», в котором содержатся рекомендации по качественному и количественному анализу биологических проб с целью выявления возможных маркеров токсичных и сильнодействующих соединений. Рекомендации предполагают использование газовой хроматографии с квадрупольными масс-анализаторами в режиме скрининга и системами трех квадруполь для тандемного детектирования, а также высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием высокого разрешения в режиме подтверждающего анализа.

Эффективность разработанных рекомендаций при установлении причин отравлений подтверждена примерами из лабораторной практики.

## **ИЗОКРАТИЧЕСКАЯ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ**

*Филимонов В.Н., Денисова Л.В.*

*Институт РХТУ имени Д.И.Менделеева, 301670, г.Новомосковск, Тульской обл.,*

*ул. Дружбы, д.8,*

*E-mail: vladfilimonov@rambler.ru*

Метод изократической нормально-фазовой ВЭЖХ в сочетании с экстракционными способами пробоподготовки открывает широкие перспективы для контроля содержания синтетических жирорастворимых витаминов (ЖРВ) в фармацевтических рецептурах ("Гексавит", "Пангексавит", "Ундевит", "Декамевит", "Гендевит"), выпускаемых отечественной фармацевтической промышленностью.

Целью работы являлась разработка структуросберегающих методик выполнения измерения ЖРВ в поливитаминных препаратах, включающих стадии экстракционного извлечения и хроматографирование экстрактов методом изократической НФ ВЭЖХ.

Исследования проводились на отечественном жидкостном хроматографе "Цвет" ( $\lambda=254$  нм). Трехкомпонентный элюент, на основе н-гексана, готовили с добавками полярных растворителей: н-бутанола и 1,2-дихлорэтана. Оптимизацию состава подвижной фазы осуществляли с помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента {3,3}, реализованного в виде программного пакета, в среде математического процессора «Mathcad 8.01». Основные факторы и диапазоны их варьирования: содержание в объемных процентах н-гексана, 1,2-дихлорэтана, 1,4-диоксана или этилацетата в трехкомпонентной подвижной фазе. Выходные параметры и диапазоны их варьирования: фактор емкости, разрешения, критерий асимметрии профилей хроматографических пиков. Для уменьшения числа экспериментальных точек, повышения точности и надежности рассчитываемых уравнений глобальную область изменения композиционных факторов, влияющих на параметры оптимизации, ограничивали пространственно. Для этого проводили анализ хроматографического поведения сорбатов при элюировании бинарными подвижными фазами, с последующим их проецированием на главный концентрационный треугольник «свойство-состав». Рекомендуемый оптимальный состав подвижной фазы, обеспечивает эффективное разрешение хроматографических пиков витаминов. Изократическое элюирование осуществляли через стальную колонку (100x5,4 мм) заполненную гидроксилорированным силикагелем Silasorb-600. Скорость подачи подвижной фазы  $2,25 \pm 0,02$  см<sup>3</sup>/мин. Модельные смеси витаминов готовили из их н-гексановых растворов, мг/мл: 0,70 (А-ацетат); 8,00 (Е-ацетат); 1,73 (D<sub>2</sub>).

Подготовка анализируемых образцов к хроматографическому анализу состояла: в предварительном удалении защитной оболочки драже, измельчении препарата, растворении навески в дистиллированной воде и последующей двухкратной экстракцией витаминов н-гексаном. Интенсификация экстракционного извлечения достигалась УЗ обработкой. После объединения экстракт хроматографировали. Количественное определение витаминов проводили методом абсолютной градуировки.

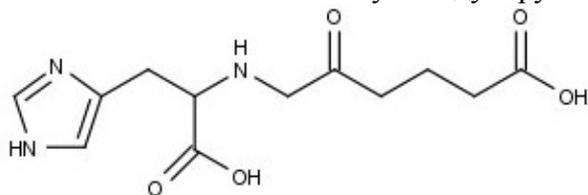
Методика, характеризуется улучшенными метрологическими показателями (время анализа менее 30 мин, относительная ошибка определения менее 5 %), что позволяет ее рекомендовать для сертификации и проведения аттестационных тестов, подтверждающих показатели качества поливитаминных фармацевтических препаратов.

## АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГИСТИДИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ

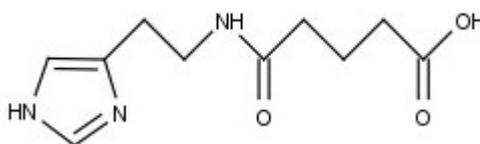
Белоусова Д. Б.\*, Хомушкун Г.М.\*, Брежнева Ю.С.\*, Пучнин В.С.\*\*,  
Моисеева С.М.\*\*.

\*Обнинский институт атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 249040, Обнинск, Калужская обл., Студгородок, 1.  
e-mail [khomushku@yandex.ru](mailto:khomushku@yandex.ru)\*\*Обнинская химико-фармацевтическая компания, 249036, г. Обнинск, Калужская обл., ул. Королева 4.  
e-mail [puvlas@yandex.ru](mailto:puvlas@yandex.ru)

Поиск новых эффективных лекарственных средств, способных проявлять активность в низких концентрациях и лишённых побочных эффектов, является актуальной задачей. В этом отношении особый интерес представляют соединения, включающие остатки веществ природного происхождения, так как для них можно прогнозировать более низкую токсичность и частоту побочных эффектов. Производные аминокислоты гистидина (L-2-амино-3-(1H-имидазол-4-ил)пропановая кислота) - гистаминглутаровая кислота (2(имидазол-4-ил)этанамид пентандионовой 1,5 кислоты) (ГК), глутарил-L-гистидин (1-(имидазол-4'-ил)-3-аза-октан-4-он-диовая-2,8 кислота) (ГГ) имеют широкий спектр терапевтической активности и проявляют противоаллергическое, противовирусное, противовоспалительное и иммуномодулирующее действие.



глутарил- L- гистидин



гистаминглутаровая кислота

Разработка и совершенствование аналитических методик для контроля качества лекарственных средств, содержащих ГК и ГГ, является актуальной задачей. Наиболее эффективно использование для этих целей методов ВЭЖХ, позволяющих анализировать как основное вещество, так и примеси. В настоящей работе изучена возможность анализа ЛС, содержащих ГК и ГГ методом обращено-фазовой ВЭЖХ с использованием классических обращенно-фазовых сорбентов на основе октадецилсиликагеля, а также сорбентов с полярными привитыми группами (polar embedded group). Найден оптимальный состав подвижной фазы (рН, концентрация органического модификатора). Получены изотермы сорбции ГК и ГГ на различных сорбентах. Вычислены физико-химические параметры сорбции. Предложена унифицированная методика количественного определения ГК и ГГ, а также сопутствующих примесей в лекарственных средствах.

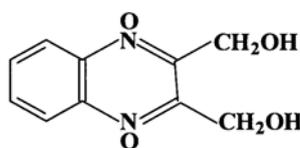
## АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИН 1,4 ДИОКСИДА МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

Николенко М.О\*., Хомушку Г.М.\*, Моисеева С.М.\*\*, Пучнин В.С.\*\*

\*Обнинский институт атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 249040, г. Обнинск, Калужская обл., Студгородок, 1.  
e-mail [khomushku@yandex.ru](mailto:khomushku@yandex.ru)

\*\*Обнинская химико-фармацевтическая компания, 249036, г. Обнинск, Калужская обл., ул. Королева 4.  
e-mail [pivlas@yandex.ru](mailto:pivlas@yandex.ru)

Противомикробные препараты - одни из наиболее востребованных групп лекарственных средств на фармацевтическом рынке. Производные хиноксалин-1,4-диоксида и, в частности, диоксидин (2,3-бис-(гидроксиметил) хиноксалина 1,4-ди- N-оксид),



диоксидин

обладают широким спектром антибактериальной активности и, кроме того – синергетическими свойствами, например, способностью многократно усиливать активность классических противотуберкулёзных лекарственных средств. Такие комбинированные препараты, как хиксозид, созданные на основе диоксидина, наиболее эффективны [1]. В настоящей работе изучена возможность анализа лекарственных средств, содержащих диоксидин, методами жидкостной хроматографии – тонкослойной (ТСХ) и колоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Изучено влияние способа проведения ТСХ анализа (насыщенная и ненасыщенная ТСХ, природа элюэнта, тип пластин для ТСХ) на эффективность хроматографического процесса. Оптимизированы условия для анализа диоксидина и сопутствующих примесей методом обращенно-фазовой ВЭЖХ – тип сорбента, состав подвижной фазы (тип и концентрация органического растворителя, pH), параметры градиентного режима элюирования. Проведено сравнение пригодности ТСХ и ВЭЖХ методик для анализа лекарственных средств, содержащих диоксидин. На основании проведенных исследований разработана методика анализа диоксидина и сопутствующих примесей в лекарственных средствах.

1. Глушков Р.Г., Южаков С.Д. Химико-фармацевтический журнал. 2011. N 9. С.3-7.

## 5. НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рыбальченко И.В.

Научный центр МО РФ

105005, Москва, Бригадирский пер., 13, [rivirus@mail.ru](mailto:rivirus@mail.ru)

Как известно, хромато-масс-спектрометрия (ХМС) является гибридным физико-химическим методом анализа, сочетающим уникальные возможности хроматографии, как метода количественного анализа, и масс-спектрометрии, как метода идентификации соединений. Наиболее исчерпывающее определение метода предложено профессором Ниссеном:

*«Хромато-масс-спектрометрия – это различные комбинации двух мощных аналитических технологий: газовой или жидкостной хроматографии для высокоэффективного разделения компонентов в комплексных матрицах и масс-спектрометрии для доказательства идентичности этих компонентов, количественного анализа, а также расшифровки структуры неизвестных соединений». W.M.A.Niessen, 2001.*

Разделение функций между хроматографией и масс-спектрометрией (качественный и количественный анализ) достаточно условно, так для идентификации соединений, дополнительно к масс-спектральным данным, часто используются параметры хроматографического удерживания, а для количественного анализа – значения ионного тока.

Современными системами контроля качества аналитических лабораторий предъявляются строгие требования к достоверности ХМС идентификации, например:

- Идентификация каждого химиката должна базироваться на использовании, как минимум, двух аналитических методов, дающих соответствующие друг другу результаты;
- Один из методов идентификации (основной) должен быть спектрометрическим (ГХ-МС(ЭИ); ГХ-МС/МС(ЭИ, ХИ); ВЭЖХ-МС/МС; ГХ-МСВР(ЭИ, ХИ); ВЭЖХ-МСВР).
- Дополнительный метод может быть спектрометрическим или хроматографическим (с рядом ограничений).

Идентификация должна быть доказана одним из трех способов:

- Соответствием ХМС данных с данными, полученными от синтезированного соединения сравнения;
- Интерпретацией МС спектра при сравнении с данными близкого по строению соединения;
- Соответствием МС спектра с данными сертифицированных МС спектральных библиотек.

В программном обеспечении современных ХМС систем реализованы алгоритм автоматизированной идентификации целевых соединений (AMDIS), а также алгоритмы количественной оценки степени достоверности идентификации (Match-factor), которые рассматриваются в докладе.

В докладе также рассмотрены требования, предъявляемые к результатам идентификации молекулярной структуры следовых количеств органических соединений в составе сложных смесей неизвестного состава различными модификациями методов газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Будут обсуждены количественные критерии достоверности идентификации, установленные Всемирным антидопинговым агентством (WADA), Европейской комиссией (ЕС), Организацией по запрещению химического оружия (ОПХ) и Администрацией США по пищевым продуктам и лекарственным средствам (FDA) и дана их сравнительная оценка. Приведены примеры решения конкретных задач.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИЗОМЕРОВ

*Буряк А.К.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

*119071, Москва, Ленинский пр. 31/4 akbiryak@mail.ru*

Разделение сложных смесей изомеров и идентификация отдельных компонентов – сложная аналитическая задача, имеющая и теоретическое, и практическое значение.

Современное оборудование для хромато-масс-спектрометрического решения этой задачи позволяет использовать весь арсенал достижений газовой и жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и расчетных методов.

Наиболее перспективными представляются варианты анализа, включающие многомерные технологии, например, двумерную газовую хроматографию, многомерную масс-спектрометрию, расчеты величин удерживания разными методами. Такой комплекс методов позволяет решать практически любые аналитические задачи, наиболее сложные из которых возникают при исследовании биологических объектов.

Для оценки современных тенденций проведено рассмотрение работ, посвященных ХМС исследованию изомеров за 2012 год. Проведена их классификация по объектам анализа и методам анализа. Выяснено, что из всего массива работ, посвященных ХМС, 30% выполнено методом ГХ-МС, в том числе 5% ГХ/ГХ-МС, 3% – ГХ-МС/МС. В 20% работ помимо масс-спектрометрического детектора использовались пламенно-ионизационный, электрозахватный и ИК-спектроскопический детекторы либо варианты ЖХ-МС.

Для вариантов ЖХ-МС и ЖХ-МС/МС суммарное количество составляет 60%, но большее число работ, 40% относится ко второму варианту.

Отдельно необходимо сказать о варианте непрямого стыковки ЖХ с МС. Такие работы относятся, в основном, к идентификации реакционных смесей или лабильных и высокомолекулярных соединений для варианта ионизации МАЛДИ.

Работы, посвященные вариантам тонкослойной хроматографии, эксклюзионной, гель-фильтрации и капиллярному электрофорезу с масс-спектрометрическим детектированием в сумме составляют 10%. Вместе с тем все эти методы гораздо шире используются как варианты пробоподготовки при ГХ-МС и ЖХ-МС исследованиях.

Объектами анализа являлись технологические смеси (20%), природные соединения (50%), приоритетные загрязнители окружающей среды (20%).

Конкуренцию масс-спектрометрии составляет ЯМР спектроскопия, варианты ЖХ-ЯМР постепенно завоевывает популярность, но работы с использованием этого метода пока составляют не более 5%.

Идентификация изомеров различными вариантами ХМС метода используется в два раза чаще чем все остальные варианты идентификации, не использующие предварительное разделение, в том числе масс-спектрометрия, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

## **СОВРЕМЕННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ЕЁ ВОЗМОЖНОСТИ В ОБЛАСТИ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ И ФАРМАКОЛОГИИ**

*Родин И.А., Шпигун О.А.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Химический факультет*

В докладе рассмотрены основные достижения и тенденции последних лет в области органической масс-спектрометрии. Проведен сравнительный анализ основных современных методов ионизации (электрораспылительная ионизация (электроспрей), матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI), прямой анализ в реальном времени (DART), десорбционная электрораспылительная ионизация DESI) и масс-анализаторов (квадрупольные, квадрупольные ионные ловушки, времяпролетные, орбитальная ионная ловушка (OrbiTrap)) используемых для исследования малых молекул и биополимеров. Представлены основные подходы к количественному и качественному анализу важных классов соединений.

Описаны возможности метода для решения ряда практически важных задач:

- быстрый скрининг нарушений метаболизма
- быстрая идентификация микроорганизмов и вирусов
- масс-спектрометрический имейджинг
- исследования метаболизма лекарственных средств.

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В МЕТАБОЛОМИКЕ IN VIVO

*Савельева Е.И\*., Гаврилова О.П.\*\**

*\*НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека*

*\*\*Всероссийский НИИ защиты растений (ВИЗР), Санкт-Петербург – Пушкин*

Метаболомные исследования *in vivo* позволяют получить наиболее достоверные сведения о состоянии исследуемой биологической системы и напрямую отвечают задачам биомониторинга. В метаболомике микроорганизмов и, в частности, микромицетов рода *Fusarium*, исследованию качественного и количественного состава вторичных метаболитов уделяется значительное внимание ввиду их индикативной роли при обнаружении и дифференциации токсинопродуцирующих грибов. В последние годы предпринимаются исследования, связанные с идентификацией летучих продуктов вторичного метаболизма, обеспечивающих сигнальные функции при взаимодействии грибов и насекомых. Исследование летучих органических соединений (ЛОС), продуцируемых микроорганизмами, важно проводить в условиях, исключающих не только их гибель, но и стресс. В противном случае будет искажен качественный и количественный состав ЛОС. Нами разработан дизайн эксперимента, основанного на пассивном пробоотборе ЛОС на угольное микроволокно из равновесного пара над живыми токсинопродуцирующими культурами грибов, выращенными в хроматографических виалах. Получены скрининг-портреты метаболомных профилей штаммов различных видов рода *Fusarium* методом газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с твердофазной микроэкстракцией. Справочные масс-спектры и индексы удерживания для идентификации выявленных соединений суммированы из оригинальных статей и базы данных NIST 08. Триходиен выявлен у всех проанализированных штаммов трихотеценпродуцирующих видов грибов. Исследованы характеристичные профили сесквитерпенов, являющихся изомерными углеводородами с молекулярной массой 204, и генетически связанных с триходиеном. Установлено, что культуры, продуцирующие максимальное количество триходиена, также наиболее активно выделяют ЛОС, большинство из которых биологически активны. Работа поддержана средствами проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 12-04-00927-а.

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ С КОНДЕНСАЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

<sup>1,2</sup>Крылов В. А., <sup>1</sup>Мосягин П. В.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, ГСП-20, 603950

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ул. Троишнина, д. 49, ГСП-75, 603950

[mospy@mail.ru](mailto:mospy@mail.ru)

Присутствие в воздухе ароматических углеводородов приводит к онкологическим, мутагенным, тератогенным и общетоксическим последствиям в человеческом организме. Гигиенические нормативы регламентируют предельно допустимые концентрации многих полициклических ароматических углеводородов (например, бенз[а]пирена) на уровне  $10^{-3}$  мкг/м<sup>3</sup> и менее. Традиционные подходы к анализу воздуха имеют ряд существенных недостатков: эффект «памяти» сорбента, неполноту десорбция аналитов, мешающее влияние атмосферной влаги, высокий расход дорогостоящих экстрагентов. Это обуславливает необходимость разработки новых высокочувствительных методик анализа воздуха.

Нами разработан метод конденсационного концентрирования гомологов бензола и полициклических ароматических углеводородов из воздуха, основанный на использовании атмосферной влаги в качестве коллектора примесей. Установлены условия эффективного конденсационного извлечения примесей. Для увеличения чувствительности определения ароматических углеводородов в воздухе применено жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей из водного конденсата. Достигнутые интегральные коэффициенты концентрирования гомологов бензола и полициклических ароматических углеводородов из воздуха в экстракт составили  $2.1 \cdot 10^4$ – $1.4 \cdot 10^5$ .

Показано, что использование атмосферной влаги в качестве коллектора примесей позволяет решить проблемы определения токсикантов в воздухе, связанные с «памятью» сорбента. Благодаря сочетанию конденсационного концентрирования примесей из воздуха и жидкофазной микроэкстракции, удалось увеличить долю пробы, поступающей в прибор (в пересчете на отобраный воздух), по сравнению с пробоподготовкой, основанной на твердофазном концентрировании. Это позволило при объеме отбираемого воздуха 0.25–0.5 м<sup>3</sup> достигнуть пределов обнаружения ароматических углеводородов  $(1-5) \cdot 10^{-5}$  мкг/м<sup>3</sup>.

Разработанная методика жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей из водного конденсата позволила на два–три порядка сократить объем используемого экстрагента, что решает проблему утилизации высокотоксичных растворителей. Определение примесей в экстракте проводилось методом хромато-масс-спектрометрии. Разделение аналитов проводили с помощью капиллярных колонок. Детектирование осуществляли в режиме селективного ионного мониторинга.

Разработанные методики применены для анализа реальных образцов атмосферного воздуха г. Нижнего Новгорода и воздуха помещений.

Достижение низких пределов обнаружения позволяет проводить определение ароматических углеводородов в атмосфере при их содержании, существенно меньшем ПДК и, таким образом, контролировать экологическую обстановку задолго до наступления критической ситуации.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-00524-а).*

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ГРУППОВОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГИНСЕНОЗИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ТАНДЕМНЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Ставрианиди А. Н., Родин И. А., Браун А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 3.

E-mail: [stavrianidi.andrey@gmail.com](mailto:stavrianidi.andrey@gmail.com)

Гинсенозиды относятся к классу тритерпеновых сапонинов и являются основными биоактивными компонентами наиболее распространенного растения, используемого в восточной традиционной медицине – женьшеня (род *Panax*) [1]. На сегодняшний день наиболее изучен корейский женьшень, который использовали в Азии на протяжении 5000 лет в качестве тоника и панацеи, способной, продлить жизнь. В настоящее время женьшень применяется, в основном как общеукрепляющее средство и для того, чтобы увеличить сопротивляемость организма к физическому, химическому и биологическому стрессу, а также имеет огромный лечебный потенциал, в том числе, обладает противораковой активностью. На данный момент более 620 гинсенозидов было выделено из растений рода *Panax* [2]. Молекула любого гинсенозида состоит из основания (сапогенина) и сахаридных боковых цепей, которые, в свою очередь, так же могут иметь заместители более простой структуры, например малонил.

В силу того, что женьшень – одно из самых популярных растений, используемых в фитомедицине во всем мире, огромное число работ было выполнено в последние 40 лет для того, чтобы разработать аналитические методы идентификации, количественной оценки содержаний и контроля качества гинсенозидов в растительном сырье, экстрактах и коммерческих продуктах. В последние 30 лет наиболее популярным методом анализа гинсенозидов стала высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Однако вне зависимости от метода детектирования безэталонный анализ гинсенозидов – трудновыполнимая задача из-за обширных возможностей их изомерии.

В нашей работе [3] изучена фрагментация гинсенозидов при ионизации электрораспылением и тандемном масс-спектрометрическом детектировании в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Полученные масс-спектры содержали характеристические наборы сигналов, достаточные для идентификации различных гинсенозидов, в том числе некоторых изомеров. Данный подход может применяться как в анализе экстрактов из растительного сырья, так и в анализе коммерческих продуктов на основе женьшеня, а также при исследовании метаболизма гинсенозидов в живых организмах.

### Литература

1. А.М. Попов. Механизмы биологической активности гликозидов женьшеня: сравнение с гликозидами голотурий // Вестник ДВО РАН. 2006. № 6. 92-104 с.
2. Yang W.Z., Ye M., Qiao X., Liu C.F., Miao W.J., Bo T., Tao H.Y., Guo D.A. // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 739. P. 56–66.
3. Stavrianidi A., Rodin I., Braun A., Shpigun O. // *Biomedical Chromatography*. 2012. (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/bmc.2857

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ТАНДЕМНОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Ульяновский Н.В.<sup>1,2</sup>, Косяков Д.С.<sup>2</sup>, Боголицын К.Г.<sup>1</sup>*

1- *Институт экологических проблем Севера УрО РАН, 163000, г. Архангельск, ул. Набережная Северной Двины, 23. E-mail: [uluanovskii\\_n@mail.ru](mailto:uluanovskii_n@mail.ru).*

2- *Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, г. Архангельск, ул. Набережная Северной Двины, 17.*

1,1-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ), используемый в качестве ракетного топлива, является веществом I класса опасности и представляет серьезную угрозу экологическому состоянию районов падения отработанных частей ракет-носителей. При попадании в почвы, богатые лигногуминовыми веществами, НДМГ эффективно связывается и подвергается трансформации с образованием продуктов, многие из которых не уступает ему по токсичности. В связи с этим, большое значение приобретает разработка эффективных методов количественного определения НДМГ и продуктов его разложения в почвах в следовых концентрациях методом жидкостной тандемной хромато-масс-спектрометрии, обладающей высокой чувствительностью и селективностью.

В работе использована ВЭЖХ-МС/МС система, состоящая из тандемного хромато-масс-спектрометра с тройным квадруполем LCMS-8030 (Shimadzu, Япония), оснащенного источником электрораспылительной ионизации. Разделение проводили на колонке с сульфокатионообменным сорбентом. Объектами исследования являлись 1,1-диметилгидразин и 7 его производных, образование которых в торфяной почве, загрязненной НДМГ, установлено нами ранее методом ГХ-МС.

В ходе экспериментов изучены MS<sup>2</sup> спектры исследуемых соединений, выбраны аналитические MRM-переходы, проведена оптимизация параметров ионного источника, ионной оптики и энергии фрагментации в ячейке соударений. Показана линейность градуировочных зависимостей для большинства продуктов трансформации НДМГ в диапазоне до 20 мг/л. Рассчитаны пределы обнаружения аналитов исходя из 3σ критерия. Полученные результаты представлены в таблице.

Вещество	Молекулярная масса	m/z прекурсор-иона	MRM переход	Предел обнаружения, мг/л
Нитрозодиметиламин	74	74,80	74,80→43,15	0,03
Диметилформамид	73	73,90	73,90→31,20	0,09
1-метил-1,2,4-триазол	83	83,90	83,90→30,15	0,004
Метилгидразин	46	47,00	47,00→32,15	0,05
1,2-диметилгидразин	60	61,00	61,00→30,15	0,01
1,1-диметилгидразин	60	61,00	61,00→44,00	0,04
Тетраметилтетразен	115	116,10	116,10→44,15	0,009
Диметилгуанидин	87	87,80	87,80→71,15	0,002

Для достижения максимальной чувствительности в ходе анализа использовано программное переключение MRM-переходов. Методика апробирована на реальном экстракте торфяной почвы, отобранной в месте падения ракеты-носителя, без проведения предварительного отгона гидразинов и при непосредственном вводе экстракта в ВЭЖХ систему. Установлено, что при анализе почвенного экстракта обнаруживаются все исследуемые соединения, при этом основными компонентами являются 1-метил-1,2,4-триазол и N,N-диметилформамид (41 и 9 мг/кг почвы).

## РАЗРАБОТКА ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИКЛОСЕРИНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КЛИНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Ярошенко Д.В.\**, Григорьев А.В.\*\**,* Сидорова А.А.\*\**,* Карцова Л.А.\*

\* Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, кафедра органической химии, 198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

[dmitryaroshenko@gmail.com](mailto:dmitryaroshenko@gmail.com)

\*\* Биоаналитическая лаборатория, ООО «Центр коллективного пользования

«Аналитическая спектроскопия», 195220 Санкт-Петербург, ул. Гжатская, 27, а/я 27

[csu@delfa.net](mailto:csu@delfa.net)

Циклосерин является антибиотиком широкого спектра действия. Он активно применяется при лечении хронических форм туберкулеза и инфекции мочевыводящих путей. В научно-технической литературе практически не представлены работы по определению циклосерина в биологических объектах. Это связано, в первую очередь, с его высокой полярностью и, как следствие, сложностью применения обращенно-фазовой ВЭЖХ для его определения. Кроме того, циклосерин в широком диапазоне pH (3-9) находится в форме цвиттер-иона, что также усложняет задачу его количественного определения в биологический матрице [A. P. Kondrat`eva, B.P. Bruns and G.S. Libinson / *Xhimiko-Farmatsevticheski Zhurnal*, Vol. 5, No. 4, pp. 38–41, April, 1971]. Описанные в литературе процедуры пробоподготовки плазмы крови для извлечения циклосерина имеют крайне невысокие значения степени экстракции (не более 50%) [Joseph J. Pesek, Maria T. Matyska, Andy Dang / *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 64– 65 (2012) 72– 76].

Нами разработан и валидирован биоаналитический метод определения циклосерина в плазме крови с использованием твердофазной экстракции с последующим tandemным масс-спектрометрическим анализом. Серия предварительных экспериментов по определению обсуждаемого аналита на обращенно-фазовых сорбентах C18, включая и модифицированные («гидрофильная ВЭЖХ»; дериватизация концевых групп: C18-AQ, Atlantis T3), привела к неудовлетворительным результатам из-за отсутствия взаимодействия с сорбентом вне зависимости от используемых добавок в подвижную фазу. В конечном итоге, был выбран режим HILIC (*Hydrophilic interaction liquid chromatography*) с применением трехкомпонентной подвижной фазы (трифторуксусная кислота/метанол/пропанол-2, 10:67:23, объемн.). В качестве внутреннего стандарта использовали никотиновую кислоту (ниацин). Для экстракции циклосерина и ниацина из плазмы крови **взят** сорбент Oasis MCX, обладающий катионообменными и гидрофобными свойствами. Степень извлечения аналитов составила 77±2% (n=10). Количественное определение проводили в режиме мониторинга множественных реакций: 102,9 → 75.0 m/z для циклосерина и 123,9 → 80.0 m/z для ниацина. Разработанный метод валидирован в соответствии с международными требованиями FDA [USFDA guidelines]: точность (CV=1,2%), достоверность (97,5%), линейный диапазон (0,3 – 30 мкг/мл, R<sup>2</sup>=0,9992). Разработанный биоаналитический метод уже востребован при проведении клинических исследований.

# ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ О-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ И УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА

<sup>1,2</sup>Крылов В. А., <sup>1</sup>Волкова В. В.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, 603950

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ул. Троишнина, д. 49, 603950  
k658995@mail.ru

Эфиры *о*-фталевой кислоты являются канцерогенными соединениями, их ПДК в воде хозяйственно-питьевого водопользования составляют 3 – 0.008 мг/л. Поэтому для их контроля используют высокочувствительные методы, наиболее часто – хромато-масс-спектрометрию. Но даже в этом случае необходимо проводить предварительное концентрирование примесей. В последнее время активно развиваются методы жидкостной микроэкстракции, так как они более эффективны, дешевы и экологичны, чем традиционная макроэкстракция. Наибольшими возможностями обладает микроэкстракция с диспергированием экстрагента. Первоначально в качестве диспергатора использовали органическое вещество, неограниченно растворимое в воде и в органическом экстрагенте. Недостатком такого подхода является то, что диспергатор увеличивает растворимость органических примесей в водном растворе и снижает эффективность их концентрирования. Диспергирование с помощью ультразвука устраняет этот негативный фактор и позволяет получить наибольшие коэффициенты концентрирования.

Нами разработано и оптимизировано микроэкстракционное концентрирование эфиров *о*-фталевой кислоты с ультразвуковым диспергированием экстрагента для последующего хромато-масс-спектрометрического определения. Облучение ультразвуком мощностью 60 Вт проводили в течение 5 минут в ультразвуковой ванне GAOYUE 3560, частота ультразвукового излучения составляла 42 кГц. Центрифугирование осуществляли в течение 3 минут при скорости вращения ротора центрифуги 6000 об/мин. Объем экстрагента составлял 10 мкл. В качестве экстрагентов использовали *n*-октан х.ч. МРТУ 6-09-3748-74, толуол х.ч. ТУ 2631-020-44493179-98, изооктан ГОСТ 12433-83, гексан «Криохром» сорт 1 194223. Для очистки экстрагентов предложен метод релеевской дистилляции со скоростью испарения не более  $6 \cdot 10^{-4}$  г·см<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Нами также расширены возможности микроэкстракции с применением экстрагентов с меньшей, чем у воды плотностью. Разработан способ сбора микрообъема легкого экстракта в капилляре диаметром  $1.40 \pm 0.05$  мм. При сочетании разработанного метода концентрирования и хромато-масс-спектрометрического определения достигнуты значения коэффициентов концентрирования для диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексилфталата) и динонилфталата в интервале 60 – 310 и пределы обнаружения на уровне  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мг/л, что в 2 – 3 раза лучше, чем при концентрировании в отдельную каплю и мембранной микроэкстракции и в 1.5 – 2 раза лучше, чем при использовании вещества-диспергатора. Впервые в России с использованием микроэкстракционного концентрирования проведен анализ образцов бутилированной воды на содержание *о*-фталатов. В ряде образцов бутилированной воды обнаружены дибутилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат в интервале концентраций  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $2 \cdot 10^{-3}$  мг/л.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-00524-а).*

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНОРНЫХ ЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В КРОВИ И БИОПТАТАХ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ КИШЕЧНИКА БЕЛЫХ КРЫС**

*Литвин В. В., Колісник Я. І.*

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко*

*ул. Грушевского, 4, г. Львов, 79005, Украина*

*E-mail: [lytvov@gmail.com](mailto:lytvov@gmail.com)*

Применяемые на сегодняшний день в клинической практике методы диагностики дисбактериозов и других заболеваний имеют определенные ограничения и недостатки. Например, существенным недостатком классического бактериологического исследования, помимо дороговизны и длительности (7-10 дней), является невозможность оценить роль некультивируемых микроорганизмов в инфекционно-воспалительном процессе, прежде всего – анаэробов.

Особенности химического состава клеток микроорганизмов широко используются для их хемодифференциации, автоматической идентификации рода или вида микроорганизмов в чистой культуре, в том числе и для целей медицинской диагностики. Обычно анализу предшествует выделение чистых культур из очага инфекции с помощью посева материала на селективные среды.

Хемодифференциация микроорганизмов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии по видоспецифичным, генетически детерминированным высшим жирным кислотам, альдегидам и стеринам клеточной стенки позволяет детектировать микроорганизмы на уровне семейства, рода и вида с количественной оценкой ауто- и инородной микробиоты человека.

С целью создания модели для исследования влияния консервантов лекарственных средств на микрофлору кишечника, как модельный объект мы использовали белых крыс линии Вистар. В качестве исследуемого материала была взята кровь и биоптаты толстой кишки. Метод хроматомасс-спектрометрии значительно упрощает работу и сокращает время тестирования препарата.

При невозможности немедленного анализа проб, их консервировали в метаноле при температуре от -5 до + 4. Пробоподготовку проводили путем кислотного (серная кислота) метанолиза, с последующей экстракцией гексаном.

При хромато-масс-спектрометрическом исследовании фракций метиловых эфиров жирных кислот в пробах крови и биоптатов найдены основные компоненты - кислоты с четным количеством атомов углерода, а также полиненасыщенные жирные кислоты. Кислоты с нечетным количеством C15:0 и C17:0 составляют около 1% каждая.

Перечисленные выше вещества являются липидными компонентами клеток крыс и составляют естественный фон, на котором в исследованных пробах выявлены компоненты, специфичные для микробных.

И чтобы выделить микробные липидные компоненты, использовали режим селективных ионов (СИМ). Идентификацию жирных кислот проводили по индексам удерживания Ковача, временем удерживания и базой масс-спектров NIST.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НАРКОТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

*Темердашев А. З.<sup>1</sup>, Киселева Н. В.<sup>1</sup>, Матвиенко В. Г.<sup>2</sup>*

*1 – ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»*

*2 – ЭКЦ ГУВД по Краснодарскому краю*

Проблема совершенствования и универсализации методик определения наркотических средств обусловлена тем, что ассортимент и объемы их продаж в последние несколько лет существенно выросли. Причиной тому является не только оборот широко известных наркотических средств природного происхождения (таких как опий, марихуана), но и появление большого количества синтетических наркотических средств, более известных как «Спайс» и «соли». Курительные смеси «Спайс» представлены несколькими основными классами веществ, среди которых наиболее популярны вещества серии JWH, которые обладают высокой аффинностью по отношению к СВ<sub>1</sub> и СВ<sub>2</sub> рецепторам. Несмотря на усилия правоохранительных органов по их внесению в список веществ, запрещенных к обороту, часть этих соединений синтетического происхождения все еще имеют статус легальных, несмотря на то, что по своему воздействию они зачастую превосходят своих предшественников.

Нами предлагается относительно универсальная методика хроматографического определения некоторых наркотических средств природного и синтетического происхождения, которая позволяет за одно определение провести идентификацию более 50 соединений, включая каннабиноиды, опиаты, тропановые алкалоиды, а также ряд наркотических соединений синтетического происхождения. Методика включает оригинальный способ пробоподготовки с последующим анализом полученных экстрактов методами УВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС без дополнительных стадий пробоподготовки и позволяет проводить определение наркотических веществ природного и синтетического происхождения в различных растительных объектах. Надежность получаемых результатов соответствует требованиям ВАДА.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОТРЕКСАТА В ЧЕЛОВЕЧЕСКОЙ СЛЮНЕ МЕТОДОМ УЛЬТРА-ВЭЖХ-МС/МС

*Браун А.В.<sup>1</sup>, Родин И.А.<sup>1</sup>, Ставрианиди А.Н.<sup>1</sup>, Волков Е.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

<sup>2</sup>. МГМСУ им. А.И. Евдокимова, Москва

Адрес электронной почты: [avbraun@yandex.ru](mailto:avbraun@yandex.ru)

Метотрексат - цитостатический препарат из группы антиметаболитов, антагонистов фолиевой кислоты. Оказывает выраженное иммуносупрессивное действие даже в относительно низких дозах, не обладающих заметной гематологической токсичностью. Благодаря этому метотрексат шире, чем другие цитостатики с иммуносупрессивной активностью, применяется в качестве подавляющего иммунитет препарата. Метотрексат активно используется при лечении раковых заболеваний, предотвращая деление опухолевых клеток, однако высокое содержание данного препарата в организме вызывает необратимые негативные изменения иммунной системы. В связи с этим разработка высокочувствительных методов определения метотрексата в биологических жидкостях человека является важной и актуальной задачей.

В литературе описано множество подходов, позволяющих проводить определение метотрексата методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии в различных биологических жидкостях (человеческая кровь, плазма и т.д.) [1-3]. Существует небольшое количество работ, в которых представлены способы определения метотрексата в человеческой слюне [4-5], однако к настоящему времени не разработано ни одного подхода, позволяющего проводить надежное обнаружение данного препарата в слюне методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

В ходе данной работы проведена разработка способа определения метотрексата в человеческой слюне методом жидкостной тандемной масс-спектрометрии в варианте электрораспылительной ионизации. Метод характеризуется экспрессностью (время хроматографического анализа – 8 мин) и высокой чувствительностью определения метотрексата (предел обнаружения - 0.8 нг/мл). Величины значений относительных стандартных отклонений при определении метотрексата в ходе анализов составили 8-14 %. Апробация подхода проведена в рамках исследования процессов выведения препарата у пациентов с острой формой лимфобластного лейкоза, у которых наблюдалось разрушение зубной эмали на фоне приема больших доз метотрексата (внутривенный прием 1 мг/кг/доза), построены зависимости концентрации препарата в слюне в течение двух дней после приема метотрексата.

### Литература

- [1] S. Steinborner, J. Henion // Anal. Chem. 71 (1999) 2340-2345.
- [2] F. Albertioni, C. Rask, S. Eksborg, J.H. Poulsen, B. Pettersson, O. Beck, H. Schroeder, C. Peterson // Clin. Chem. 42 (1996) 39-44.
- [3] S. Emara, H. Askal, T. Masujima // Biomed. Chromatogr. 126 (1998) 338-342.
- [4] M.-L. Chen, W. L. Chiou // J. Chromatogr., 226 (1981) 125-134.
- [5] J. Press, M. Berkovitch, R. Laxer, E. Giesbrecht, Z. Verjee, E. Silverman // Ther. Drug Monit. 17 (1995) 247-250.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ**

*Ефимова Ю.А., доцент, Буякова А.А., аспирант  
Московский Государственный Университет Тонкой Химической Технологии  
им. М.В. Ломоносова  
119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86,  
кафедра аналитической химии им И.П. Алимарина  
e-mail: [alter\\_idem@bk.ru](mailto:alter_idem@bk.ru)*

Мониторинг лекарственных средств, их воздействия на организм человека является актуальной задачей биохимии, фармакологии, медицины. Возможности современной аналитической техники позволяют проводить их качественный и количественный анализ в таких сложных матрицах, как моча, кровь.

В связи с отсутствием, зачастую, предварительной информации о возможности содержания в пробе лекарственных средств, биологически активных веществ, большинство существующих в настоящий момент методик являются малоэффективными для проведения подобного рода исследований.

Основной проблемой при анализе проб неизвестного состава является не только необходимость надежной идентификации известных компонентов, но и веществ неизвестной природы.

В рамках настоящей работы исследован компонентный состав мочи более 100 человек. В качестве контрольных образцов отбирали пробы мочи детей в возрасте до 6-ти лет. Модельные образцы представляли собой водный раствор, содержащий анализируемые компоненты.

Проведено хромато-масс-спектрометрическое определение ряда биологически активных веществ: 12-ти бета-блокаторов, 4-х бета-агонистов, 8-ми стероидов, 5-ти стимуляторов и 5-ти антидепрессантов, 7-ми анальгетиков в модельных растворах и контрольных образцах мочи.

Выделение органических веществ из объектов осуществляли жидкостной экстракцией метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ) при pH 5,0, 7,0 и 9,0. Твердофазную экстракцию (ТФЭ) проводили на ТФЭ-патроне с сорбентом C18 смесью метанол/вода (90/10 об.ч.). Полученные экстракты объединяли и упаривали в токе азота. Сухой остаток дериватизировали.

Для проведения дериватизации использовали прием объединения стадий силилирования и ацилирования. В качестве силилирующего реагента использовали N-метил-N-(триметилсилил)трифторацетамид, активированный йодотриметилсиланом (в соотношении 1000:2 об.ч. соответственно); N-метил-бис(трифтор)ацетамид в качестве ацилирующего реагента.

В результате проведенных исследований определен характерный состав и среднее содержание органических веществ исследованных образцов.

Выполнено разделение и определение более 40 не характерных органических веществ в моче.

Осуществлено одновременное разделение нескольких классов веществ в одной пробе, в концентрационном диапазоне, соответствующему требованиям Всемирного антидопингового агентства.

Проведена оптимизация условий пробоподготовки. Предел обнаружения для анаболического стероида станазолла снижен в 2 раза. Для остальных анализируемых веществ он находится в пределах от 0.1 до 10 нг/мл.

## СОВМЕЩЕНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ QuEChERS С ВЭЖХ-ДМД ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНТИБИОТИКОВ ХИНОЛОНОВОГО РЯДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

*Волкова Н.М., Амелин В.Г., Третьяков А.В.,  
Абраменкова О.И., Тимофеев А.А.*

*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»*

*(ФГБУ «ВНИИЗЖ»), Россия, 600901, г. Владимир, мкр. Юрьево, E-mail: [mail@arriah.ru](mailto:mail@arriah.ru)*

*E-mail: [candy7000@yandex.ru](mailto:candy7000@yandex.ru)*

Антибиотики хинолонового ряда широко используются в животноводстве, поэтому остаточные их количества могут встречаться в пищевых продуктах животного происхождения. Употребление в пищу продуктов, содержащих остаточные количества антибиотиков, негативно сказывается на организме человека, в связи с чем их содержание нормируется. Согласно Приложению № 21 к СанПиН 2.3.2.1078-01 максимально-допустимые уровни остаточных количеств фторхинолонов в пищевых продуктах (молоко, печень, почки) не должны превышать 0,1- 0,3 мг/кг, дифлоксацина 0,4 мг/кг в мясе и 0,1 мг/кг в жире, данофлоксацина 0,03; 0,1; 0,05 мг/кг в молоке, мясе и жире соответственно, оксолиновой кислоты – 0,1 мг/кг в мясе и 0,05 мг/кг в жире. В РФ отсутствуют нормативные документы по количественному определению остаточных содержаний хинолонов в пищевых продуктах. Разработка эффективных методов для их определения является актуальной задачей. В настоящее время существует уже большое количество доступных способов контроля остаточных количеств антибиотиков в пищевых продуктах. Однако эти методы длительны и требуют на стадии пробоподготовки больших объемов токсичных органических растворителей для экстракции и концентрирования хинолонов.

Предложен способ одновременного определения 6 антибиотиков хинолонового ряда в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодноматричным детектированием (ВЭЖХ-ДМД): эноксацина, данофлоксацина, ломефлоксацина, энрофлоксацина, дифлоксацина и оксолиновой кислоты с использованием упрощенной, быстрой и безопасной пробоподготовки QuEChERS. Пределы обнаружения хинолонов при массе навески 5 г составили 0,002-0,04 мг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,09. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 0,05-10 мкг/мл ( $R^2 \geq 0,99$ ) для каждого антибиотика. Продолжительность анализа составляет около 1 ч. В большинстве проанализированных продуктов: мясо курицы, свинина, говядина, сыр, ветчина, печень говяжья, молоко, мед, яйца, - установлено превышение остаточных количеств фторхинолонов. Степень извлечения в зависимости от матрицы колеблется от 62 до 100 %.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ АГЛИКОНОВ ФЛАВОНОИДОВ ЦВЕТКОВ СУРЕПКИ ОБЫКНОВЕННОЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ/МС

*Гаврилин М.В., Антюшин А.В.*

*Пятигорский филиал ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет Минздрава России», 357532, Ставропольский край, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11, [farmnauka@mail.ru](mailto:farmnauka@mail.ru)*

В связи с тем, что в растительном сырье основная часть флавоноидов находится в гликозилированной форме, их идентификация представляется затруднительной. Поэтому целесообразной является идентификация агликонов после предварительного гидролиза.

Для выполнения работы использовали цветки сурепки, собранные в районе Кавказских минеральных вод в 2012 году. В качестве стандартного образца использовали кемпферол, кверцетин, изорамнетин и апигенин (Phytolab), которые растворяли в диметилформамиде (концентрация 1,0 мг/мл).

Экстракцию точной навески сырья (около 1г) сырья проводили смесью 30 мл кислоты хлороводородной разведенной и 70 мл спирта этилового. С этой целью колбу присоединяли к обратному холодильнику и в течение 1 часа проводили экстракцию при умеренном кипении экстрагента. По истечении указанного времени извлечение охлаждали до комнатной температуры, фильтровали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили до метки спиртом этиловым и перемешивали. Аликвоту данного раствора в объеме 2 мл помещали в фарфоровую чашки и испаряли в токе воздуха, а затем растворяли в 2 мл диметилформида.

В работе использовали систему для ВЭЖХ Dionex UltiMate 3000, сопряженную с МС детектором AmaZon SL (Bruker), ионизация – электрораспылением. Хроматографирование вели в градиенте от 5 до 60 % ацетонитрила за 40 минут, при скорости потока 0,3 мл/мин, в качестве второго компонента подвижной фазы использовали раствор кислоты муравьиной в воде (2 г/л), для разделения использовали колонку 150×4,6 мм, заполненную обращеннофазным сорбентом с привитыми октадецильными остатками. При этом установлено, что на хроматограмме БАБ из цветков, полученной с применением детектирования при 360 нм отмечаются 3 основных пика, которые могут быть отнесены к агликонам флавоноидов и ряд минорных пиков. Анализ масс-спектров основных пиков показал наличие ионов с массами ( $m/z^+$ ) 303,2<sup>+</sup>; 317,1<sup>+</sup>; 287,2<sup>+</sup>; 348,2<sup>+</sup>. При этом основному пику соответствует величина  $m/z^+$  равная 303,2, что соответствует флавоноиду с молекулярной массой 302,1. Полученные результаты и анализ литературных данных позволяет предположить наличие в цветках кверцетина (основной компонент) и изорамнетина. Сигнал с массовым числом 278,2<sup>+</sup> может быть характерен как для кемпферола, так и для лютеолина. В литературе имеются сведения о возможности наличия в данном сырье гликозидов лютеолина. Анализ хроматограмм растворов стандартных образцов позволил отнести пик с временем удерживания около 38 минут к кемпферолу. В то же время на хроматограмме имеется минорный пик с временем удерживания около 26 минут, которому соответствует массовое число 278,2<sup>+</sup>, что может свидетельствовать о наличии следовых количеств лютеолина.

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОМЕРНОГО СОСТАВА ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА ОЧАНКИ КОРОТКОВОЛОСИСТОЙ

Кроткова О. А.<sup>а</sup>, Бомбела Т. В.<sup>а</sup>, Петриченко В. М., Горбунов А. А.<sup>б</sup>

Пермская государственная фармацевтическая академия<sup>а</sup>,

614990, г. Пермь, ул. Полевая, д. 2; perm@pfa.ru

Институт технической химии УрО РАН<sup>б</sup>,

614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 3; agorbunof@mail.ru

В последние годы полисахариды растительного происхождения все в большей степени рассматривают в качестве биологически активных веществ, что связано с установлением широкого спектра их фармакологической активности: иммуномодулирующей, антиоксидантной, противовоспалительной, противовирусной, отхаркивающей, противоопухолевой. В связи с этим актуальным является исследование углеводных комплексов лекарственных растений научной и народной медицины и дальнейшее изучение их фармакологической активности.

Очанка коротковолосистая – *Euphrasia brevipila* Burn. et Grenli, (сем. норичниковые – *Scrophulariaceae* Juss.) – однолетнее травянистое полупаразитическое растение, широко распространенное на территории России. Установлено, что экстракционные препараты очанки коротковолосистой обладают антиоксидантной, противовоспалительной, гипотензивной и антимикробной активностью. Сведений о составе полисахаридов и их роли в фармакологическом действии растений рода Очанка в доступной литературе не обнаружено. Целью нашей работы являлось исследование мономерного состава полисахаридных фракций, выделенных из травы очанки коротковолосистой, методом ГХ-МС.

Выделение полисахаридов проводили, используя методику последовательного фракционного разделения Н.К. Кочеткова. Таким образом были получены фракции: водорастворимых полисахаридов (ВРПС), пектиновых веществ (ПВ), гемицеллюлозы А (ГЦА) и Б (ГЦБ). Для установления моносахаридного состава фракций полисахаридов их подвергали кислотному гидролизу трифторуксусной кислотой с последующим силированием гексаметилдисилазаном. Пиридиновые растворы триметилсилильных производных анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890N/5975B. Идентификацию веществ проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST08, хроматограмм стандартных образцов и индексов удерживания из базы NIST ([webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov)), количественную оценку – по методу внутренней нормировки.

Было установлено, что фракция ВРПС наиболее разнообразна по компонентному составу. В нем преобладали гексозы (> 40%) – галактоза, глюкоза и другие, имелись пентозы (>30%), в основном – арабиноза, 6-дезоксигексозы (7-8%), уроновые кислоты (≈10%) и небольшое количество тригидроксильных соединений (≈5%). С ВРПС была сходна по составу фракция ПВ, отличающаяся от первой меньшим разнообразием, в частности – отсутствием тригидроксильных соединений и меньшим количеством дезоксигексоз и уроновых кислот. Около 90% состава фракции ГЦА приходилось на пентозы, среди которых преобладала ксилоза (≈60%), при наличии также арабинозы и рибозы. Остаток составляли гексозы (галактоза, глюкоза) и 6-дезоксигексозы. ГЦБ имела сходный состав при большей доле гексоз и дезоксигексоз (25-30%).

Наличие обнаруженных в полисахаридном комплексе очанки коротковолосистой компонентов позволяет считать перспективным его фармацевтическое использование.

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ ВЕЩЕСТВ

<sup>1,2</sup>Крылов В. А., <sup>2</sup>Созин А.Ю., <sup>2</sup>Чернова О.Ю.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,  
603950 ГСП-20, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,  
603950 ГСП-75, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49  
E-mail: [k658995@mail.ru](mailto:k658995@mail.ru)

Повышенный интерес к изотопно-обогащённым кремнию и германию с предельно низким содержанием примесей связан с возможностью уточнения на их основе числа Авогадро, производства квантового компьютера и счетчика нейтрино. Исходными веществами для получения кремния и германия в высокочистом состоянии являются их гидриды. Перспективным методом анализа изотопно-обогащённых гидридов кремния и германия высокой чистоты является хромато-масс-спектрометрия. Литературные данные по использованию хромато-масс-спектрометрического метода для анализа летучих неорганических гидридов практически отсутствуют.

Нами разработана методология анализа изотопно-обогащенных летучих веществ высокой чистоты. Проведена идентификация примесей в изотопно-обогащенных силане, германе и гексафториде серы высокой чистоты. Особенностью примесей в изотопно-обогащенных соединениях является присутствие примесей с изотопно-смещенным составом. Это технологические примеси, связанные с «памятью» центробежных установок к ранее полученным веществам, или соединения с близким молекулярным весом к рассматриваемым объектам. Идентификация примесей с использованием библиотеки масс-спектров NIST дополнялась анализом молекулярных ионов, образовавшихся при положительной химической ионизации, и сравнением времен удерживания веществ. Идентифицировано более 50 примесных компонентов, включая гидриды, углеводороды и их галогенпроизводные, постоянные газы, диоксид углерода, фторсилоксаны, кремнийорганические соединения. Большинство примесей обнаружено впервые.

Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки. Определение веществ, отсутствующих в индивидуальном состоянии, основывалось на связи чувствительности определения с сечением их ионизации. Пределы обнаружения примесей составляют  $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-9}$  мол. %, что в 8–20 раз меньше приведенных в литературе. Высокая чувствительность определения органично сочетается с малой массой (десятые доли миллиграмма) пробы, что очень важно для контроля изотопно-обогащенных веществ высокой чистоты.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТОБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ВИНА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Марковский М.Г., Агеева Н.М.*

*Государственное научное учреждение*

*Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт*

*садоводства и виноградарства Россельхозакадемии*

*350901, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, 39*

[8612525877@mail.ru](mailto:8612525877@mail.ru)

Одним из важнейших органолептических показателей винопродукции является аромат. Он обуславливается сортовыми особенностями исходного сырья – винограда, технологией производства винодельческого продукта, условиями его хранения. Состав ароматобразующего комплекса винопродукции может быть источником объективной информации о качестве вина или коньяка, подлинности их происхождения. Винодельческие продукты содержат множество ароматобразующих компонентов, концентрация которых варьирует в широком диапазоне. Ароматобразующие вещества вин и коньяков в зависимости от их содержания обладают различным запахом и могут формировать в продукте как хороший аромат (или букет), так и посторонние тона в зависимости от порога чувствительности или порога воспроизводимости того или иного химического соединения, которые варьируют от 0,0001 мг/дм<sup>3</sup> до 15-20 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, исследование концентрации и качественного состава ароматобразующих компонентов требует применения современных высокочувствительных методов анализа, сочетающих прецизионное оборудование для идентификации и квантификации компонентов пробы совместно с улучшенными средствами пробоподготовки.

Разработана методика улучшенной пробоподготовки для хромато-масс-спектрометрического анализа ароматобразующих компонентов винопродукции на базе твердофазной экстракции на сверхсшитых полистирольных сорбентах и проведена ее апробация на сухих белых и красных винах новых и традиционных сортов винограда. Показано преимущество данного подхода по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией.

Проведено исследование образцов винопродукции для идентификации летучих ароматобразующих компонентов, в том числе и присутствующих в микроколичествах. Анализ проводился средствами газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Clarus 600T (PerkinElmer, США). Пробоподготовка заключалась в твердофазной экстракции на основе концентрирующих патронов Диапак П (БиоХимМак СТ, Россия) и Isolute C18/ENV+ (Biotage, Швеция). Для сравнения проводилась жидкостная экстракция, причем в качестве растворителей использовались пентан, метилхлорид и их смеси.

В результате проведенных исследований в составе ароматобразующего комплекса вин и коньяков определено около 300 соединений. При этом впервые выделен ряд компонентов, в том числе терпенов, кетонов, ароматических альдегидов и кислот, обуславливающих формирование в винах и коньяках специфических тонов.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ АНТИОБРАСТАЮЩЕГО БИОЦИДА**

*Мусорина Т.Н., Киселева Н.В., Питькина Е.А.*

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»*

*e-mail: lab284b@mail.ru.*

В комплексе мероприятий по защите от биообрастания металлических и железобетонных конструкций, контактирующих с морской водой, в настоящее время считаются эффективными различные композитные материалы, модифицированные биоцидами. В настоящей работе изложены результаты исследования изучаемого антиобрастающего компонента покрытий Sea-Nine 211, представляющего собой 4,5-дихлор-2-н-октил-4-изотиазолин-3-он. На основе диффузного статического эксперимента изучена динамика высвобождения биоцида, введенного в полимерное связующее покрытие. Исследования проводили в лабораторных условиях с использованием естественного солнечного освещения в аэрируемом 1.8% солевом растворе, имитирующем морскую воду.

Идентификация и количественное определение высвобождающегося биоцида проведены хроматографическими методами: газовой хроматографии с детектором электронного захвата (Shimadzu GC-2010 ECD), а также масс-спектрометрическим (Shimadzu GC-2010 GCMS-QP2010 Plus) с разделением компонентов на кварцевых капиллярных колонках DB-1 и Quadrex 5MS при программированном нагреве. Расшифровку спектров осуществляли по электронным библиотекам «Wiley8 mass spectral library» и «NIST-05», интегрированным в программно-аппаратный комплекс.

Установлено, что со временем, отработав, высвобождающийся биоцид Sea-Nine 211 фотохимически деградирует в морской воде с образованием н-октанала, н-октиламина, N-н-октилацетамида, н-октилизотианата, 4,5-дихлор-3-н-октил-тиазолин-2-она. На основании анализа хроматографических исследований можно сделать вывод о возможности применения в антиобрастающих покрытиях нового поколения Sea-Nine 211 и соответствии его требованиям экологической безопасности.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С 2-АМИНОЭТАНОЛОМ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Первова М.Г.<sup>а</sup>, Горбунова Т.И.<sup>а</sup>, Салютин В.И.<sup>а</sup>, Смирнов С.В.<sup>б</sup>*

<sup>а</sup>*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/Академическая, 20;*

<sup>б</sup>*Институт машиноведения УрО РАН  
620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34  
[pervova@ios.uran.ru](mailto:pervova@ios.uran.ru)*

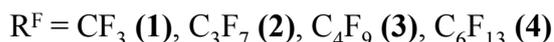
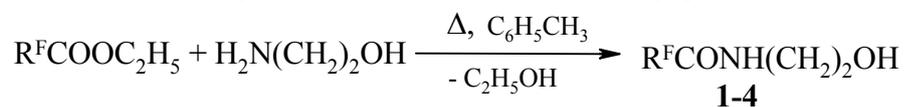
Азотсодержащие ингибиторы коррозии органической природы являются эффективными защитными средствами, применяемыми для предотвращения износа металлических частей оборудования, эксплуатирующихся в агрессивных средах. Среди них высокой антикоррозионной активностью обладают фторсодержащие соединения. Существенной проблемой при выборе ингибитора является его растворимость в коррозионной среде. Решение этой задачи – введение в структуры соединений функциональных групп, способствующих растворимости целевых продуктов.

Целью данной работы является хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия перфторкарбонových кислот, их сложных эфиров с 2-аминоэтанолом (2-АЭ), обладающим НО-группой, благоприятно влияющей на растворимость органических соединений в водных средах.

При анализе продуктов взаимодействия 2-АЭ и перфторкарбонových кислот на хроматограммах регистрировались пики соединений, в масс-спектре которых присутствовал двойной набор пиков ионов, характерных как для масс-спектра свободной перфторкарбоновой кислоты, так и для масс-спектра несвязанного 2-АЭ.

При взаимодействии 2-АЭ и сложных эфиров перфторкарбонových кислот на хроматограммах регистрировались пики соединений, в масс-спектрах которых пики молекулярных ионов  $[M]^+$ , характерные для соответствующих амидов, отсутствовали, но регистрировались пики их депротонированной формы  $[M-H]^+$  с интенсивностью 0.2-0.7 %. Образование амидов доказывает наличие в масс-спектрах пиков ионов  $[CH_2OH]^+$  с  $m/z$  31,  $[CF_2CONHCH_3]^+$  с  $m/z$  108 и  $[CONHCH_2CH_2OH]^+$  с  $m/z$  88, а также присутствие пиков ионов  $[M-CHOH]^+$  и  $[M-CH_2OH]^+$  высокой интенсивности (60-100 %), которые подтверждают наличие свободной НО-группы.

Дополнительные исследования всех синтезированных соединений методом ИК спектроскопии показали, что при использовании в качестве субстратов перфторкарбонových кислот образуются соли 2-АЭ, а при использовании сложных эфиров – амиды **1-4**:



Методом поляризационного сопротивления проведено исследование скорости равномерной коррозии ( $K_n$ ) низкоуглеродистых сталей в 1М соляно-кислотной среде с добавлением растворимых амидов **1-4** в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$ М. Установлено, что амиды **3** и **4** проявляют наибольшую ингибирующую активность, снижая  $K_n$  в 4-5 раз, а амид **1** практически равнозначен нефторированному аналогу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-123-2045).*

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОФОКУСИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

<sup>1,2</sup>Крылов В. А., <sup>1</sup>Мосягин П. В., <sup>1</sup>Савельева О. А.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, ГСП-20, 603950

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ул. Троишнина, д.49, ГСП-75, 603950  
[ola\\_saveleva@mail.ru](mailto:ola_saveleva@mail.ru)

Уникальные технологические и физико-химические свойства полихлорированных бифенилов (ПХБ) и огромные объемы их производства привели к глобальному распространению ПХБ и всеобъемлющему загрязнению этими веществами. Способность ПХБ распространяться по трофическим цепям определяет актуальность их контроля в природных средах, в том числе в различных водах, на низких уровнях - для многих полихлорированных бифенилов ПДК не превышают  $10^{-7}$  масс. %.

Для снижения относительного предела обнаружения нами был использован подход, основанный на термофокусировании ПХБ на начальном участке капиллярной колонки. Этот метод может быть использован благодаря различию в температурах кипения ПХБ и основного компонента (экстрагента, в качестве которого использовались изооктан и гексан).

Нами установлены оптимальные условия проведения газохроматографического разделения ПХБ при вводе больших объемов проб в колонку (нескольких мкл). Для 2,2',3,4,4',5,5'-гептахлорбифенила эффективность хроматографической колонки находилась в диапазоне от 16000 до 20000 тт/м при варьировании объема пробы, поступающей в колонку, от 1 до 10 мкл. Начальная температура колонки должна быть близкой к температуре кипения основного компонента (органический растворитель) смеси. В течение первой минуты после ввода пробы деление потока газа-носителя отключалось. За это время проба перемещалась из испарителя в колонку. При этом ПХБ концентрировались на начальном участке колонки, а основной компонент уносился газом-носителем далее, не мешая хроматографическому разделению ПХБ. Через 1 мин начинался программируемый нагрев колонки, благодаря чему происходило хроматографическое разделение сконцентрированных на начальном участке колонки ПХБ.

Рост объема вводимой пробы должен снижать относительный предел обнаружения примесей. Нами установлено влияние чистоты основного компонента на чувствительность определения ПХБ. Основное влияние оказывают примеси, молекулярные массы которых больше или равны молекулярным массам определяемых компонентов. Это приводит к формированию фонового сигнала линиями масс-спектра «тяжелых примесей». Необходимо контролировать чистоту растворителей, применять дополнительные процедуры по их очистке. Нами разработана методика очистки растворителей методом рэлеевской дистилляции.

Проведенное исследование в сочетании с микроэкстракционным концентрированием позволило существенно повысить чувствительность хромато-масс-спектрометрического определения ПХБ в воде.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№11-03-00524-а).*

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ВОДЕ С ЖИДКОФАЗНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Крылов В.А.<sup>1,2</sup>, Савельева О.А.<sup>1</sup>, Волкова В.В.<sup>1</sup>, Мосягин П. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

<sup>2</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН  
603950 ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

E-mail: [k658995@mail.ru](mailto:k658995@mail.ru)

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются одними из наиболее токсичных и распространенных загрязнений окружающей среды. Основным методом определения ПХБ в объектах окружающей среды является хромато-масс-спектрометрия. Прямой хромато-масс-спектрометрический анализ воды не позволяет определять примеси ПХБ концентрацией ниже  $10^{-2}$  мг/л. Необходимо использовать предварительное концентрирование примесей. Перспективным методом концентрирования является дисперсионная жидкостная микроэкстракция [1].

Нами проведено исследование возможностей дисперсионного микроэкстракционного концентрирования примесей ПХБ из воды с применением ультразвукового диспергирования экстрагентов с большей и меньшей, чем у анализируемых водных растворов плотностью. Исследованы четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, гексан, *изо*-октан, толуол. Для «легких» экстрагентов использовался капиллярный метод выделения [2]. Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность концентрирования примесей. Разработанная методика характеризуется высокими коэффициентами концентрирования, их значения составляют 210–420.

Определение примесей проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Детектирование осуществляли в режиме селективного ионного мониторинга. Для разделения примесей использовали капиллярные колонки со слабополярной неподвижной жидкой фазой DB-5ms (полидиметилфенилсилоксан) и термически стойкой карборановой фазой HT-8 (1,7-дикарба-клозо-додекарборан фенилметилсилоксан)  $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ . Анализ осуществляли в режиме программирования температуры: начальную температуру  $50^\circ\text{C}$  поддерживали в течение минуты, затем нагревали со скоростью  $40^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $289\text{--}300^\circ\text{C}$ . Содержание примесей ПХБ в модельных водных растворах концентрацией  $10^{-2}\text{--}10^{-4}$  мг/л устанавливали по процедуре приготовления, исходя из их содержания в стандартной смеси 36906 Fluka. Для сокращения числа стадий разбавления ПХБ эмульгировали ультразвуковой обработкой. Этот прием впервые использован в мировой практике. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют по ПХБ  $10^{-5}\text{--}10^{-6}$  мг/л.

### Литература

1. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В. А. Крылов и [др.] // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341–360.
2. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта / В. А. Крылов и [др.] // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 1–8.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПОСЛЕ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА В ТЕХНОЛОГИИ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА**

*Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Низамутдинова Н.Р.*

*Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан Управление государственного аналитического контроля г. Уфа, e-mail ugak5@mail.ru*

Широкое внедрение в мировой практике метода сорбции золота активными углями считается одним из главных достижений в развитии металлургии этих металлов за последние годы. По данной технологии работают свыше 30 заводов и установок в США, 10 в Австралии, 20 в ЮАР; есть также предприятия и в России. [1,2].

Нами был изучен готовый продукт технологии подземного выщелачивания золота на Восточно-Семеновском месторождении в Башкирском Зауралье, представляющий собой насыщенный золотом активированный уголь, через который многократно пропускался продуктивный раствор, представляющий собой водный раствор хлора, подкрепленный соляной кислотой. При этом на угле сорбировалось не только золото и тяжелые металлы, но и органические примеси, содержащиеся в продуктивном растворе [3].

Идентификация органических соединений, сорбированных на угле, была проведена методом ХМС. Установлено, что в составе органических веществ, обнаруженных в пробе готового продукта (угольного концентрата), присутствуют хлороформ, бромдихлорметан, 2,2-дихлортриметилбутан, 3-хлорбутанон-2, бромтрихлорметан, тетрахлорциклопропен, пентахлорциклопропан, гексахлорэтан и другие токсичные органические соединения. Легкие хлорированные углеводороды, ранее выявленные в составе промвыбросов предприятия подземного выщелачивания золота и в продуктивном растворе [3], такие как хлористый метилен, дихлорэтаны, трихлорэтаны, дихлорпропан и другие, в угольном концентрате не были обнаружены.

Полученные результаты свидетельствуют, что при прохождении продуктивного раствора через сорбционную колонну на активированном угле сорбируются более тяжелые углеводороды, обладающие большими молекулярными массами. Основную долю соединений в пробе готового продукта составляют тригалометаны: хлороформ – 50% от общего содержания галогенорганических соединений, бромдихлорметан – 6,45%.

Таким образом, впервые показано, что угольный концентрат технологии подземного выщелачивания золота содержит не только целевой компонент и сопутствующие ему тяжелые металлы (медь и др.), но и токсичные галогенсодержащие органические вещества.

### ***Библиографические ссылки***

1. Металлургия благородных металлов: Учебник. В 2-х кН. Кн. 1 / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко – М.: МИСИС., Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 432 с.
2. М.А. Меретуков Активные угли и цианистый процесс. – Издательский дом «Руда и Металлы», 2007. – 288 с.
3. А.Н. Кутляхметов, В.И.Сафарова, Г.Ф. Шайдулина, Н.Р. Низамутдинова, Е.В. Фатьянова Образование и миграция галогенуглеводородов в природных средах при подземном хлоридном выщелачивании благородных металлов / *Экология Урбанизированных территорий* №3, 2012. С. 56-59

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ МЫШЬЯКА В МОРЕПРОДУКТАХ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.

*Каунова А.А., Сидоров С.И.*

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

*E-mail: [analyt@chem.kubsu.ru](mailto:analyt@chem.kubsu.ru)*

Морепродукты являются важной частью рациона питания человека и служат источником необходимых для развития организма белков, омега-3 жирных кислот, витаминов D и B<sub>12</sub>, селена и йода. С другой стороны, морепродукты зачастую накапливают в своей структуре различные экотоксиканты, в частности соединения мышьяка. Наиболее распространенными формами мышьяка в морепродуктах животного происхождения являются арсенит AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, арсенат AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, монометиларсиновая кислота (ММА), диметиларсиновая кислота (ДМА), арсенохолин (AsC), и арсенобетаин (AsB). Интерес к определению индивидуальных форм мышьяка в объектах окружающей среды обусловлен их различной токсичностью, химическими свойствами и канцерогенностью. Неорганические формы мышьяка (As(III), As(V)) являются наиболее токсичными, их летальные дозы составляют 34,5 мг/кг и 41 мг/кг соответственно. Токсичность диметиларсиновой и монометиларсиновой кислот составляют 1200 и 1800 мг/кг соответственно, нетоксичными формами мышьяка являются арсенохолин, арсенобетаин, а так же арсеносахара.

Среди методов, позволяющих определять химические формы мышьяка, приоритет отдается методу высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС-ИСП), обеспечивающему необходимую селективность и высокую чувствительность.

В качестве объекта исследования были выбраны следующие формы мышьяка: арсенит, арсенат, монометил- и диметиларсиновая кислоты и арсенобетаин.

Исследования проводились на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific XSeries 2 и жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20AD Prominence. Для эффективного разделения химических форм мышьяка оптимизировались условия хроматографирования (выбор аналитической колонки, состава подвижной фазы и параметров элюирования). Определение содержания аналитов при выбранных условиях хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования осуществляли методом градуировочного графика.

Изучены условия экстракционного извлечения соединений мышьяка с использованием различных реагентов, а так же микроволновой и ультразвуковой экстракции. Установлены оптимальные режимы извлечения всех форм аналитов.

При оптимизированных параметрах извлечения, разделения и определения были проанализированы образцы, приобретенные в торговой сети. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой было определено общее содержание мышьяка, которое составило 13,6±2,71 мг/кг сухого веса. Установлено, что содержание арсенита в исследуемом образце составляет 0,88±0,05 мг/кг, арсената – 0,28±0,05 мг/кг, ММА и ДМА – 0,71±0,06 и 0,69±0,21 мг/кг соответственно и арсенобетаина – 10,3±0,51 мг/кг. Правильность результатов анализа была проверена методом «введено-найдено».

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРОВ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ПАТОЛОГИЙ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

<sup>1</sup>Солдатенко Е.М., <sup>1</sup>Доронин С.Ю., <sup>1</sup>Юрасов Н.А., <sup>2</sup>Шеметова Г.Н., <sup>1</sup>Чернова Р.К.

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
кафедра аналитической химии и химической экологии

410026 Саратов, ул. Астраханская, 83, корп.1, E-mail: [DoroninSU@mail.ru](mailto:DoroninSU@mail.ru)

<sup>2</sup>Саратовский государственный университет им. В.И. Разумовского,  
кафедра поликлинической терапии

410004, г. Саратов, 1-й Станционный проезд, 7, E-mail: [Nenadyk@yandex.ru](mailto:Nenadyk@yandex.ru)

Одним из основных методов определения биомаркеров сердечно-сосудистых патологий (ССП) является хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС, ВЭЖХ-МС, тандемная МС, SIFT-технология и др.). К наиболее специфичным биомаркерам ССП можно отнести соединения №№1-4 (табл.).

№ п/п	Биомаркер (ССП)	Выявляемые заболевания и группа риска
1	CS <sub>2</sub> и пентан	Заболевания коронарных артерий
2	Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	Острый инфаркт миокарда, перекисное окисление липидов, оксидативный стресс
3	Пентан и его производные	Острый инфаркт миокарда
4	8-изопропан	Хроническая сердечная недостаточность
5	NO	Сердечно-сосудистая недостаточность, ишемия, гипертензия
6	Электролиты: Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>	Сердечно-сосудистая недостаточность
7	Ацетон, этанол	Сердечно-сосудистая недостаточность

Возможно определение содержания сероуглерода (более 4 пмоль/л) в выдыхаемом воздухе с предварительной твердофазной экстракцией в ловушках, содержащих графит и молекулярное сито. Применяется также термодесорбция с криоконцентрированием в 2 ступени и последующим анализом методом ГХ/МС.

С помощью ГХ/МС «методом изотопного разбавления» в режимах отрицательной химической ионизации определялась концентрация 8-изопропана в конденсате выдыхаемого воздуха на уровне 30 пкг/мл.

Концентрацию пентана в выдыхаемом воздухе можно определять как методом ГХ с пламенно-ионизационным детектором, так и методом ГХ/МС на уровне концентраций 0,1 – 7,0 нмоль/л. Предварительное концентрирование проводят на активированном угле, затем десорбируют с помощью микроволновой энергии.

В настоящей работе рассмотрены также различные варианты концентрирования указанных биомаркеров в выдыхаемом воздухе (криогенное; твердофазная и жидкостная экстракция; хемосорбционное концентрирование). Обсуждается возможность твердофазного концентрирования и определения биомаркеров с помощью сорбционных трубок трех типов в сочетании с термодесорбером "ТДС-1" и хромато-масс-спектрометром Trace GC-DSQ.

Дана сравнительная характеристика различных типов сорбентов применительно к концентрированию указанных биомаркеров. Показано преимущество твердофазного концентрирования по сравнению с криогенным (0 – -5°C). Установлены оптимальные временные и температурные интервалы для эффективной термодесорбции индивидуальных биомаркеров.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО ИОННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Туров Ю.П., Гузьяева М.Ю.*

*Сургутский государственный университет*

*628412 Сургут просп. Ленина, 1 [yuri\\_tom@rambler.ru](mailto:yuri_tom@rambler.ru)*

Традиционные варианты селективного ионного детектирования (СИД) в хромато-масс-спектрометрии предусматривают реконструкцию хроматограммы по интенсивностям характеристических ионных пиков в масс-спектрах целевых веществ-аналитов. При исследовании многокомпонентных нефтяных образцов, в составе которых присутствует большое количество гомологов и изомеров каждого класса веществ, эффективность применения традиционных приемов СИД-методов значительно снижается. Это происходит вследствие близости механизмов фрагментации молекулярных ионов каждого класса нефтяных соединений, обусловленных общностью структуры их молекул. Поэтому возможности обычного СИД-метода в нефтяном анализе ограничены в таком случае групповой классификацией и идентификацией. Даже при попытках получения молекулярно-массовых распределений путем восстановления хроматограмм по интенсивностям пиков молекулярных ионов они заканчиваются в большинстве случаев неудачей из-за интерференции пиков молекулярных ионов со стороны фрагментных и псевдомолекулярных других компонентов смесового образца.

Для повышения эффективности СИД-метода при обнаружении индивидуальных веществ в составе многокомпонентных смесей предлагается реконструировать хроматограмму не по интенсивностям отдельных ионных пиков, а использовать для этого значение некоторого функционала  $F\{M\}$  от интенсивностей характеристических ионов в масс-спектре целевого вещества и интерферирующих ионов, которые маскируют присутствие интересующего нас анализита. В качестве простейшего варианта этой функции можно выбрать линейную комбинацию интенсивностей соответствующих ионных пиков:

$$F\{M\} = I_M - \sum_i k_i I_i,$$

где  $M$  – масса молекулярного или характеристического иона в спектре целевого компонента,  $I_M$  – интенсивность ионного пика с массой  $M$ ,  $I_i$  – интенсивности интерферирующих ионов,  $k_i$  – коэффициенты, количественно учитывающие характер интерференции пиков в масс-спектрах целевых и маскирующих компонентов смеси,  $k_i = 1 \div 5$ .

В том случае, когда целью анализа является обнаружение конкретного изомера с известным масс-спектром, и когда известны масс-спектры интерферирующих веществ, выбор дифференцирующих комбинаций (и конкретного вида функционала) может быть определен на основе исследования ковариаций интенсивностей ионов в спектрах целевого и интерферирующих (мешающих) веществ.

Предлагаемый вариант СИД-метода позволяет существенно расширить возможности масс-спектрального детектора в хроматографии даже в область считающихся неразрешимыми задач идентификации изомеров по их масс-спектрам.

Для иллюстрации новых возможностей модифицированного СИД-метода приводятся примеры решения модельных и практических задач в области нефтяной геохимии, контроля технологических процессов, химии окружающей среды.

## ГХ, ГХ/МС И ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННОЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПИАТОВ В КРИМИНАЛИСТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

<sup>1</sup>Хасанов У., <sup>1</sup>Расулев У.Х., <sup>1</sup>Исхакова С.С., <sup>2</sup>Эрова Т.Х., <sup>2</sup>Никишин Г.Ф.

<sup>1</sup>Институт Ионно-плазменных и Лазерных Технологий АН РУз, Академгородок, ул. Дурмон Йули, д.33, Ташкент e-mail:khasanov@aiie.uz

<sup>2</sup>Экспертно-криминалистический Центр МВД РУз, Юнус Ражабий, д.1, Ташкент e-mail:erova\_mehri@mail.ru.

Определение и идентификация следовых количеств опиатов в различных криминалистических материалах является актуальной аналитической задачей. Для этих целей используют ТСХ, ГХ, ГХ/МС и другие методы. Однако относительно низкие эффективности ионообразования, применение предварительного разделения образцов и отсутствие селективности существенно ограничивают пределы обнаружения при анализе опиатов с традиционными способами ионизации.

Поверхностная ионизация (ПИ) в отличие от традиционных способов не является универсальным, но обладает высокой эффективностью (до 0,3-0,5) и уникальной селективностью (до  $10^8$  отн. растворителей и молекул воздуха) при ионизации азотистых оснований. К настоящему времени разработаны различные ПИ методы и газоаналитические приборы, действующие в вакууме и в атмосфере воздуха.

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей методов ГХ, ГХ/МС и термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектроскопии (ТДПИС) для высокочувствительного и селективного обнаружения и анализа опиатов в криминалистических материалах. Эксперименты выполнены с помощью хроматографа GC-14C “Shimadzu”, хромато-масс-спектрометра “Agilent” HP-6890/5973N и ТДПИ спектрометра “Iskovich-1”, работающий в атмосфере воздуха [1].

### ТДПИС характеристики для опиатов

Вещества	Брутто формула	М, масса	T <sub>max</sub> , °C при 50нг	Иониз эффект К/моль	Пред. обнар. П.моль	ЛДД
Морфин	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	285	190	~ 42	~1.1	3.0
Кодеин	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	299	130	~ 80	~0.33	3.5
Тебаин	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	311	150	112	~0.22	3.5
Папаверин	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N	339	165	58	~0.59	3.7
Наркотин	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> O <sub>7</sub> N	413	160	104	~0.27	3.0

Как видно из результатов ТДПИС исследований, молекулы опиатов ионизируются путем ПИ с высокой эффективностью. Она увеличивается от морфина к папаверину, что связано с уменьшением их потенциалов ионизации, соответственно этому линейно-динамический диапазон (ЛДД) калибровочных кривых опиатов составляет 3.0÷3.7 порядков величины. Температуры максимума характерны для каждого вещества и коррелируют с их структурной особенностью (летучестью), наличием полярных групп (морфин-тебаин) и их последовательной блокировкой с СН<sub>3</sub>. Пределы обнаружения опиатов составляют  $10^{-11}$ г -  $10^{-9}$ г. при времени на одного анализа ~ 3 мин.

В работе на примере криминалистических материалов продемонстрированы возможности методов при проведении качественного и количественного анализа опиатов, где полученные пределы обнаружения методом ТДПИС приблизительно на 2 порядка ниже ТСХ и на порядок чем ГХ и сравнимы с методами ГХ/МС и ВЭЖХ–МС.

### Литература

1. U.Kh. Rasulev, U. Khasanov, V.V. Palitsin, J. Chromatography A, 2000, v. 896, p. 3

## ГХ - МС ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗИНОВ, ИЗМЕНЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

*Шаповал Е.В., Колычев И. А., Киселева Н.В., Темердашев З.А.*

*Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий  
350040 Россия, Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

*E-mail: [shapoval.e@yandex.ru](mailto:shapoval.e@yandex.ru)*

В нормативных документах и методах испытаний бензинов для двигателя внутреннего сгорания отсутствуют данные о наличии и нормировании в них полициклических конденсированных аренов, которые преимущественно образуются при каталитическом риформинге исходного сырья, когда образовавшиеся ароматические углеводороды претерпевают дальнейшие термические превращения и, вследствие их термической стабильности, накапливаются и могут быть обнаружены в составе измененного бензина.

Методом ГХ-МС проанализированы образцы бензинов АИ-92 и АИ-95 разных производителей. Изучено происхождение и определены содержания полициклических ароматических углеводородов в бензинах как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия. На масс-хроматограммах всех исследуемых образцов, полученных по полному ионному току, кроме образца бензина прямой перегонки, были идентифицированы фенантрен, антрацен и их алкилпроизводные. В бензине прямой перегонки нефти из всех веществ в пределах чувствительности прибора был обнаружен только фенантрен.

Проведена количественная оценка содержания ПАУ в бензинах, претерпевших изменения при различных температурах. В результате проведенных нами анализов большого количества образцов подтверждается наличие в них би- и трициклических аренов, причем характер изменения отношения площадей их пиков в бензинах разных марок является индивидуальной характеристикой технологии переработки исходного сырья. Изучены зависимости изменения отношения содержания трициклических к бициклическим конденсированным аренам, а также изменения отношений площадей пиков фенантрена и антрацена в различных образцах бензинов от условий испарения (температура, время). Установлено, что независимо от степени испарения для каждой партии бензина характер зависимости является индивидуальной характеристикой технологии переработки исходного сырья.

Установлено, что независимо от степени испарения для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантрена и антрацена в них остается практически постоянным:  $5.2 \pm 0.5$  для образца бензина марки АИ-92 и  $7.5 \pm 0.5$  для образца АИ-95. Данный признак может быть использован в качестве идентификационного для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

## 6. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

### СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫМИ МЕЗОПОРИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ

*Карпов С.И.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>, Беланова Н.А.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>, Корабельникова Е.О.<sup>1</sup>, Крижановская О.О.<sup>1</sup>, Недосекина И.В.<sup>1</sup>*

*1 Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, 394006, Университетская пл., 1, Воронеж*

*2 Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany. e-mail: [karsiv@pochta.ru](mailto:karsiv@pochta.ru)*

Разработка подходов использования полимерных и высокоэффективных наноструктурированных мезопористых материалов для выделения и концентрирования физиологически активных веществ (ФАВ) является весьма актуальной задачей. Использование сорбционных технологий, с одной стороны, позволяет уменьшить количество стадий выделения и разделения физиологически активных веществ, с другой стороны, появляются сложности, обусловленные массопереносом и закреплением целевых компонентов в фазе сорбента. Актуальным является выбор таких материалов, которые характеризовались бы быстрым массопереносом в сорбционной системе, отсутствием каталитических свойств, приводящих к падению антиоксидантной активности молекул. Материал должен быть высокоспецифичным по отношению к определяемым, разделяемым молекулам.

Решением проблем выбора сорбционных и хроматографических материалов является использование сорбентов, снижающих диффузионные затруднения при высокой упорядоченности. К таким сорбентам можно отнести впервые синтезированные в 90-е годы прошлого столетия материалы с гексагональной структурой с использованием темплатного синтеза [1]. Области использования этих материалов могут быть расширены за счет получения органосиликатных композитов на их основе, позволяющих варьировать гидрофобность, природу межмолекулярных взаимодействий.

Настоящая работа предполагает синтез органо-неорганических высокоупорядоченных материалов с сохранением преимуществ полимерных сорбентов для их использования в качестве сорбционных и хроматографических материалов, в аналитической химии. Для оптимизации сорбционных свойств нанокompозитов проводится синтез мезопористых материалов при варьировании условий, соотношения неорганического силиката, темплата и в присутствии добавок, приводящих к изменению структуры композита, объемных, сорбционных свойств.

Для оптимизации процессов разделения с использованием композитов на основе высокоупорядоченных наноструктурированных мезопористых материалов представлены данные по кинетике, равновесию и динамике сорбции физиологически активных веществ. Знание влияния структуры силикатов, их фазового состава, объемных и поверхностных свойств, гидрофобности на разделение ФАВ, обладающих высокой антиоксидантной активностью, позволяет проводить усовершенствование методик их количественного определения, разделения и концентрирования с использованием мезопористых композитов, а также наноструктурированных материалов с молекулярными отпечатками ФАВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение № 14.В37.21.0804*

1. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J.S. Beck et al. J. Am. Chem. Soc., 1992. Vol. 114 P. 10834.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОБ, НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ, МЕТОДОМ ИХ ПРЯМОГО ВВОДА В ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ

*Арыстанбекова С.А., Гюрджиян А.И., Мазепа Е.А., Зырина Е.Н.*

*Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»,*

*142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, S\_Arystanbekova@vniigaz.gazprom.ru*

Основным продуктом промышленной подготовки сырья газоконденсатных месторождений является нестабильный газовый конденсат (НГК), который может находиться под давлением до 10 МПа. Традиционный подход к анализу НГК заключается в предварительном разгазировании пробы и последующем хроматографическом анализе полученных продуктов (газа дегазации и дегазированного конденсата). Полученные результаты объединяют с учетом конденсатогазового фактора. Наряду с большой трудоемкостью и длительностью, большое количество операций увеличивает суммарную погрешность определения состава НГК.

В международной практике широкое распространение получил прямой (без разгазирования) анализ проб НГК (стандарт GPA-2186). Аналогичная методика химического анализа проб НГК разработана в химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Этот подход положен в основу СТО Газпром 5.5-2007 и ряда других стандартов ОАО «Газпром». Для прямой подачи в хроматограф проб НГК применяют кран поршневого типа. Для предотвращения разгазирования во время подачи пробы в хроматограф в ней поддерживают избыточное давление при помощи гидравлического пресса. Фактически, это единственное существенное отличие данного подхода от стандартной процедуры газохроматографического анализа. Наряду со значительным упрощением процедуры анализа при одновременном сокращении его длительности (1 ч), погрешность определения состава проб уменьшается за счет сведения к минимуму подготовительных операций. Между результатами определения компонентно-фракционного состава проб НГК с предварительным разгазированием и без него наблюдается хорошая сходимость.

Разработанный подход успешно реализован в анализе НГК различных российских месторождений для определения их углеводородного состава, а также легко- и среднелетучих серосодержащих соединений [1]. Данный метод также актуален для анализа любой углеводородной продукции, находящейся под давлением до 10 МПа, в том числе и сжиженных углеводородных газов. Разработанные подходы использованы для расчета детального химического состава пластового газа газоконденсатных месторождений [2].

### Литература

1. С.А. Арыстанбекова, М.С. Лапина, А.Б. Волынский, В.С. Устюгов, А.И. Алмаметов. Прямое (без разгазирования) определение серосодержащих соединений в нестабильном газовом конденсате методом газовой хроматографии. Ж. аналит. химии, 2012, 67, № 7. С. 735-743.
2. СТО Газпром 5.40 – 2011 «Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава» (авторы - А.Б. Волынский, С.А Арыстанбекова, В.Г. Квон, Е.А. Мазепа), 243 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ АВТОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ УСКОРЕННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Косткина М.И., Шаталов Э.В., Горбунов А.Ю.*

*ЗАО «Экрес-Инжиниринг»*

*199178, Россия, Санкт-Петербург, Малый пр. В.О., д. 58А, info@ingecros.ru*

Автоматические системы ускоренной пробоподготовки производства компании Fluid Management Systems Inc. (FMS), США предназначены для подготовки образцов различной природы и сложности к определению органических загрязнителей, в том числе стойких органических загрязнителей (СОЗ), таких как полихлорированные диоксины и фураны (ПХДД/ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полибромдифениловые эфиры (ПБДЕ), хлорсодержащие пестициды, фталаты и др.

Рассматриваемое оборудование объединяет и автоматизирует основные этапы пробоподготовки в едином комплексе: жидкостная/твердофазная экстракция, очистка экстракта методом сорбционной и/или гель-проникающей хроматографии и концентрирование образца.

Система ускоренной жидкостной экстракции PLE реализует метод EPA 3545 и предназначена для извлечения анализируемых веществ из твердых и полутвердых образцов при повышенных температуре и давлении. При этом используются традиционные жидкие растворители, что позволяет реализовать уже разработанные методы и методики. Повышенная температура растворителя многократно ускоряет процесс экстракции и увеличивает степень извлечения аналитов.

Система твердофазной экстракции SPE реализует метод EPA 3535 и предназначена для извлечения анализируемых веществ из жидких образцов путем сорбции на твердом носителе с последующим их элюированием подходящим растворителем в автоматическом режиме.

Системы колоночной очистки PowerPrep реализуют методы EPA 3610, 3611, 3620, 3630 и 3640 и предназначены для очистки экстрактов от мешающих примесей методами сорбционной и/или гель-проникающей хроматографии. Выбор используемых колонок определяется природой анализируемого образца и извлеченных соединений.

Система концентрирования SuperVar позволяет проводить концентрирование анализируемых соединений методом упаривания растворителя инертным газом при нагревании.

Все системы могут использоваться отдельно по независимым программам для подготовки образцов различной природы по различным методикам и в интегрированных вариантах совместной последовательной работы.

В докладе обсуждаются технические и конструктивные особенности оборудования, приводятся примеры практического применения для определения ПХДД/ПХДФ и ПХБ в объектах окружающей среды, пищевых и сельскохозяйственных продуктах.

Высокая степень извлечения анализируемых веществ, устранение влияния мешающих примесей и эффективное концентрирование позволяют обеспечивать низкий предел обнаружения, точность, достоверность и воспроизводимость результатов анализа.

Автоматизация всего процесса пробоподготовки, минимизация времени и эксплуатационных расходов, снижение необходимых требований к квалификации обслуживающего персонала, улучшение условий труда делают автоматические системы ускоренной пробоподготовки незаменимым инструментом для анализа стойких органических загрязнителей (СОЗ) в объектах окружающей среды, биологических образцах, пищевых продуктах, сельскохозяйственной продукции и др.

## **ВВЕДЕНИЕ БОЛЬШИХ ПРОБ В КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ**

*Крылов В. А.*

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,  
603950 ГСП-20, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, ГСП-20, 603950*

*Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,  
603950 ГСП-75, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49, ГСП-75, 603950*

*E-mail: [k658995@mail.ru](mailto:k658995@mail.ru)*

Введение больших проб в капиллярные колонки является одной из проблем аналитической хроматографии. Дозирование больших проб в капиллярные колонки позволяет существенно понизить пределы обнаружения примесей, ускорить пробоподготовку, уменьшить расход вспомогательных веществ, повысить точность и экологичность анализа. Сочетание высокой эффективности капиллярных колонок и дозирования больших проб представляет собой весьма непростую задачу. Сохранение высокой эффективности капиллярных колонок при введении в них больших проб возможно при эффективном удалении из хроматографируемой смеси основного компонента (растворителя) или при использовании его как дополнительной неподвижной фазы.

Разработанные в настоящее время методы дозирования больших проб ориентированы на определение веществ меньшей летучести, чем основной компонент и чаще всего основаны на испарении растворителя в начальной стадии хроматографического процесса. Можно выделить четыре основных метода дозирования:

- 1) с делением пробы и газа-носителя;
- 2) без деления пробы;
- 3) дозирование непосредственно в колонку;
- 4) использование испарителя с программированием температуры.

Первые два метода позволяют вводить в капиллярную колонку 1-10, третий – до 100, четвертый – сотни микролитров пробы жидкости. Проведено сравнение методов дозирования и рассмотрены факторы, ограничивающие возможности методов:

- 1) влияние загрязненности образца нелетучими соединениями;
- 2) лабильность хроматографируемых веществ;
- 3) загрязненность газа-носителя;
- 4) диффузия загрязнений из полимерных материалов;
- 5) неполнота десорбции веществ из испарителя и т.д.

Обсуждены вопросы сочетания дозирования больших проб с концентрированием веществ жидкостной хроматографией и микроэкстракцией.

Методы дозирования больших проб нашли широкое применение в разработке высокочувствительного газохроматографического анализа объектов окружающей среды, высокочистых веществ, продуктов питания, медицине и т.д. Достигнутые в настоящее время пределы обнаружения примесей составляют  $10^{-9}$ – $10^{-12}\%$

## ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

*Статкус М.А., Борисова Д.Р., Цизин Г.И., Большов М.А.*  
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*  
*химический факультет, Москва*  
*E-mail: [mstatkus@gmail.com](mailto:mstatkus@gmail.com)*

Создание гибридных проточных методов анализа, включающих стадии сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения, повышает чувствительность и селективность анализа, расширяет круг решаемых задач по сравнению с прямым ВЭЖХ определением. Однако увеличение чувствительности определения за счет концентрирования нередко приводит к увеличению ширины пиков на хроматограмме и ухудшению разрешения.

Нами предложен подход, позволяющий повысить эффективность сочетания сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения за счет использования так называемой субкритической воды (нагретой свыше 100 °С под давлением в несколько десятков атмосфер) в качестве десорбирующего раствора.

В работах, опубликованных за последние 15 – 20 лет, предложена и развита идея применения воды, нагретой свыше 100 °С под давлением в несколько десятков атмосфер, в качестве растворителя, свойства которого существенно отличаются от свойств воды в обычных условиях. Температура и давление при этом существенно ниже критических параметров воды, поэтому вода не переходит в состояние сверхкритического флюида, а остается жидкостью – так называемой субкритической водой. При повышенных температуре и давлении уменьшается вязкость и диэлектрическая проницаемость воды, что позволяет использовать ее в качестве альтернативы органическим растворителям при проведении ВЭЖХ разделения, экстрагирования и сорбционного концентрирования. Установлено, что свойства воды как элюента при температурах 150 – 250 °С сопоставимы со свойствами чистых ацетонитрила или метанола.

Применение субкритической воды в качестве элюента в ВЭЖХ позволяет управлять селективностью разделения за счет изменения температуры подвижной фазы; использовать детекторы (ПВД, ИСП-МС, ЯМР), применение которых сопряжено с трудностями при использовании водно-органических смесей; проводить разделение веществ при более высокой скорости пропускания элюента за счет снижения его вязкости. Перспективно использовать субкритическую воду и для сорбционного концентрирования веществ (на стадии десорбции), для управления селективностью и с целью получения водного концентрата.

В докладе будет представлен обзор современных работ, посвященных использованию субкритической воды в качестве элюента в жидкостной хроматографии, а также результаты исследований, проведенных авторами, по использованию субкритической воды в качестве десорбирующего раствора при сочетании сорбционного концентрирования и обращено-фазного ВЭЖХ определения фенола и его производных.

## **СОЧЕТАНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ QuEChERS И ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТНО – ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ЭСТРОГЕННОГО ХАРАКТЕРА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Королев Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В.*

*ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»  
(ФГБУ «ВНИИЗЖ»), Россия, 600901, г. Владимир, мкр. Юрьево,  
E-mail: mail@arriah.ru*

Вопрос о мониторинге веществ, обладающих эстрогенным действием особенно актуален, ввиду того, что круг их применения на сегодняшний день необычайно широк. В первую очередь это бисфенолы (в особенности бисфенол А) и нестероидные эстрогены производные стильбена (диэтилстильбэстрол, гексэстрол, диенэстрол). Бисфенолы уже более 50 лет используют в производстве пластмасс для пищевой промышленности, нестероидные эстрогены производные стильбена – как анаболические препараты в животноводстве. Данные соединения имеют высокую биологическую активность и опасны даже в следовых количествах.

Разработана простая и экспрессная методика одновременного определения бисфенола А, диэтилстильбэстрола, гексэстрола и диенэстрола в консервированных продуктах, питьевой воде, алкогольных и безалкогольных напитках методом газожидкостной хроматографии с электроннозахватным и масс-спектроскопическим детекторами. Аналиты извлекали из твердых проб ацетонитрилом с использованием пробоподготовки QuEChERS, после чего концентрирование проводили дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, где в качестве экстрагента был использован тетрахлорметан, диспергатора – конечный экстракт по методу QuEChERS. Микроэкстракцию проводили в среде бидистиллированной воды без добавления солей и изменения pH. Эффективность диспергирования увеличивали обработкой полученной эмульсии ультразвуком. Дериватизацию проводили трифторуксусным ангидридом при температуре 60 °С с добавлением катализатора триэтиламина.

Были подобраны оптимальные объемы и условия для микроэкстракции определяемых компонентов, степень извлечения которых близка к 100%, а степень концентрирования конечного экстракта - 40. Пределы определения аналитов составили 1 мкг/кг.

По разработанной методике были проведены исследования пищевых продуктов. В ряде проб были обнаружены бисфенол а (консервированные овощи) и диэтилстильбэстрол (рыба).

## ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ СЛОЖНЫХ МАТРИЦ К ВЭЖХ АНАЛИЗУ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВОБОДНЫХ И СВЯЗАННЫХ АМИНОКИСЛОТ, УГЛЕВОДОВ, ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ

*Захарова А. М.\**, *Карцова Л.А.\*\**, *Гринштейн И.Л.\**

*\*ООО «Аналит», 199106, СПб, 26-линия Васильевского острова, д. 15, кор. 2, Лит. А.*

*\*\*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет*

*198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26*

*[za@analit-spb.ru](mailto:za@analit-spb.ru)*

Основные проблемы при анализе объектов со сложной матрицей заключаются в низком содержании определяемых аналитов и значительном количестве сопутствующих компонентов. Обсуждаются варианты пробоподготовки таких различных объектов, как комбикорма, пищевые продукты, фармацевтические препараты, биологически активные добавки, сточная вода, промышленные выбросы. По результатам исследований разработан ряд методик, аттестованных во НИИМ им. Менделеева.

Предложен единый подход к пробоподготовке при определении свободных и связанных аминокислот (*глутаминовой и аспарагиновой кислот, гидроксипролина, серина, глицина, гистидина, аргинина, треонина, аланина, пролина, тирозина, валина, изолейцина, лейцина, фенилаланина, лизина*) в форме фенилтиокарбамильные производных в комбикормах, сухом экстракте мозга коров, мяса телят, кур-несушек, растительных экстрактов герани и биологически активных добавках.

Выявлено содержание органических кислот (*винной, муравьиной, яблочной, молочной, уксусной, лимонной, янтарной, fumarовой, пропионовой, масляной*), углеводов (*глюкоза, лактоза, мальтоза, манноза, сахароза, фруктоза*) и подсластителей (*ксилитол, сорбитол*) в пробах напитков, вин, соков, печенья, меда и молочных продуктов. Предложены варианты подготовки твердых и жидких проб и оптимизированы условия ТФЭ на сорбционных патронах С18 для очистки подготовленных к анализу экстрактов от мешающих компонентов.

Разработана методика по определению полициклических ароматических углеводородов (*антрацен, аценафтилен, аценафтен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г,н,и)перилен, дибенз(а,н)антрацен, 2-метилнафталин, нафталин, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен*) в атмосферном воздухе и промышленных выбросах. Пробоподготовка включала отбор пробы на последовательно соединенные мембранный фильтр и сорбционную трубку. Очистка полученных растворов от мешающих определению ПАУ примесей проводилась на полимерном сорбенте Supelprak-2.

## **7. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ, СОРБЕНТЫ И ДРУГИЕ СРЕДСТВА**

### **НАНОУГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Нестеренко П.Н.*

*Australian Centre for Research on Separation Science, School of Chemistry, University of Tasmania, 7001, Hobart, Australia; Pavel.Nesterenko@utas.edu.au*

Открытие и изучение новых форм углерода, и в первую очередь нанюглерода, определенно можно считать одной из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники. Исследователи все чаще обращают свое внимание к использованию стеклоуглерода, фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена и нанюалмаза при разработке новых сорбционных материалов. Такой интерес связан не только с высокой химической, гидролитической и термической стабильностью различных аллотропов углерода, но и уникальными сорбционными свойствами. Также, использование однородных по размеру нанюглеродных “кирпичиков” позволяет создавать высокоорганизованные пористые структуры, такими как, например, поверхностно-пористые сорбенты. Не последнюю роль в популярности углеродных сорбентов является их хорошая совместимость с различными биологическими макромолекулами.

В настоящем докладе рассмотрены основные способы использования нанюглеродных частиц для получения сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии, селективность различных сорбентов, нестандартные применения углеродных сорбентов.

## **ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ**

Яшкин С.Н.

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, [snyashkin@mail.ru](mailto:snyashkin@mail.ru)

Систематизированы и обобщены данные по аналитическому и физико-химическому применению углеродных адсорбентов в практике современной ВЭЖХ. Обсуждаются достоинства и перспективы использования углеродных адсорбентов при разделении сложных смесей структурных и пространственных изомеров органических соединений, компонентов агрессивных сред, ионогенных соединений органического и неорганического происхождения.

Подробно рассмотрено применение распространенных в ВЭЖХ теоретических подходов к описанию закономерностей удерживания на углеродной поверхности из среды жидкого элюента (моделей Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры, Ланина-Никитина, Абрахама и др.). Особое место уделено использованию молекулярно-статистической теории адсорбции и физической теории растворов для описания параметров удерживания на графитоподобной поверхности для априорной оценки параметров удерживания. Обсуждены вопросы структурной и функциональной селективности углеродных сорбентов применительно к представителям отдельных классов органических соединений. Отдельно рассмотрен "эффект полярного удерживания на графите" и причины его возникновения. Подробно рассмотрена проблема построения элюотропных рядов растворителей в ВЭЖХ и процедура подбора оптимального состава элюента в зависимости от целей анализа. Обсуждена классификация механизмов разделения на углеродных сорбентах. Детально рассмотрена методология физико-химических измерений ВЭЖХ-методом и возможности этого вида хроматографии в определении молекулярных констант соединений.

Приведены многочисленные примеры использования углеродных сорбентов для эффективного ВЭЖХ-разделения компонентов сложных смесей природного и синтетического происхождения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97001-р\_поволжье\_а)*

## ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗОКРЕМНЕЗЕМНЫЙ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ ПОЛУЧЕННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

<sup>1</sup>Кабулов Б.Д., <sup>2</sup>Юнусов Ф.У., <sup>2</sup>Эшметова Г.Х., <sup>1</sup>Залялиева С.В.,

<sup>1</sup>Ахунджанов К.А., <sup>3</sup>Красиков В.Д.,

<sup>1</sup>Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета, [kabulov@rambler.ru](mailto:kabulov@rambler.ru)

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана (Ташкент)

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН (С.-Петербург)

Создание нанокompозитов с новым комплексом физико-химических свойств и структурных особенностей является важной проблемой при решении многих задач, в частности, при создании многофункциональных нанокompозитных сорбентов органической и неорганической природы в качестве стационарной фазы в планарной хроматографии, являющейся наиболее универсальным экспрессным и легкодоступным методом в аналитической химии.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в указанной области, поиск новых функционализированных сорбционных материалов с повышенной эффективностью и селективностью разделения, а также путей их синтеза остается актуальной проблемой в настоящее время.

Используя гидролитическую поликонденсацию алкоксисиланов с функциональными полимерами, темплатами и допантами (оксидами, солями и комплексами металлов) можно получать функциональные нанокompозиты с высокоселективными свойствами. Именно золь-гель синтез позволяет получать новое поколение гибридных пористых нанокompозиционных материалов, при этом главное преимущество метода - одностадийность с гибким контролем функциональности и других важных свойств материалов. Процесс протекает в мягких условиях, что позволяет включать различные органические и неорганические соединения для получения функционализированных гибридных пористых нанокompозитов.

Тенденция к направленному изменению свойств производных целлюлозы вызвала появление новых наноструктурированных композиционных материалов, к получению которых применяются различные подходы. В связи с этим интерес представляет разработка синтеза гибридного наноструктурированного материала, состоящего из вторичного (или диацетата) целлюлозы и кремнезема.

Нами осуществлен одnoreакторный синтез в реакционной системе, состоящей из тетраэтоксисилана, диацетата целлюлозы и спиртов, растворенных в различных растворителях, и получен гибридный диацетатцеллюлозкремнеземный нанокompозиционный сорбционный материал, пригодный в качестве неподвижной фазы в хроматографии. Для этого был применен «безводный» золь-гель процесс. Особенностью «безводного» золь-гель процесса является то, что в отличие от водного золь-гель процесса синтез кремнезема можно выполнять без включения воды в органический растворитель. Для придания полифункциональности сорбенту использовалась добавка гидрохлорида L-лизина содержащего аминокгруппировки.

Изучены и выявлены основные закономерности, особенности формирования пористой структуры диацетатцеллюлозкремнеземного нанокompозиционного материала. Показана возможность регулирования пористой структуры и функциональных свойств путем включения спиртов различной химической природы в золь-гель процесс. Изучены физико-химические и сорбционные характеристики синтезированных кремнеземных нанокompозиционных материалов.

## АДСОРБЦИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАФИТОПОДОБНОМ АДСОРБЕНТЕ *HYPERCARB* В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

*Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.*

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д.244, главный корпус, [dasvetlov@mail.ru](mailto:dasvetlov@mail.ru)

Углеродные адсорбенты широко используются в практике ВЭЖХ для разделения сложных смесей органических соединений, концентрирования микропримесей из сред различной этиологии, в физико-химических исследованиях. Центральное место в данной группе сорбентов принадлежит материалу *Hypercarb*, поверхность которого образована кристаллическими слоями графита, является однородной в химическом и фазовом отношении и не содержит микропор. Высокая химическая инертность, возможность варьирования рН подвижной фазы от 0 до 14, высокий адсорбционный потенциал и селективность к структурно родственными соединениям, возможность реализации ОФ- и НФ-вариантов элюирования в условиях одного анализа обеспечивают поверхности этого адсорбента ряд очевидных преимуществ по сравнению с обычно применяемыми в практике ВЭЖХ силикагельными, алюмооксидными и полимерными материалами.

В настоящей работе в условиях равновесной ВЭЖХ изучено хроматографическое поведение большой группы карбо- (производные бензола, адамантана, циклогексана) и гетероциклических (производные тиофена, азотисные гетероциклы, цинхониновые кислоты) соединений на адсорбенте *Hypercarb* из подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (50%-50%) и модифицированной макроциклическими молекулами  $\beta$ -циклодекстрина (концентрация модификатора в подвижной фазе составила 6 ммоль/л). Экспериментально были определены основные термодинамические характеристики удерживания (ТХУ) рассмотренной группы веществ на поверхности *Hypercarb* из "чистой" и модифицированной подвижных фаз. Сопоставление параметров удерживания изученных в работе соединений показало, что модифицирование бинарного элюента молекулами  $\beta$ -циклодекстрина приводит к уменьшению параметров сорбции карбо- и гетероциклических соединений, способных образовывать в данных условиях комплексы включения по типу "гость-хозяин". Достигая условий, при которых между молекулами сорбата и  $\beta$ -циклодекстрина образуется комплекс состава 1:1, в работе определены их константы устойчивости, наиболее прочными из которых оказались комплексы образованные молекулами сорбатов, имеющими полярные заместители, которые вероятно могут вступать в дополнительные взаимодействия с периферическими ОН-группами  $\beta$ -циклодекстрина, тем самым стабилизируя образующийся комплекс (например, гидроксианилины).

Модифицирование подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  молекулами  $\beta$ -циклодекстрина позволило добиться полного разделения на колонке с *Hypercarb* модельных смесей изомеров анилина, содержащих различные функциональные группы в ароматическом кольце ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ). При чем значительно сократилось время проведения анализа, увеличилась степень разделения изомеров положения, а в некоторых случаях наблюдалось обращение элюирования изомеров из колонки с *Hypercarb*.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97002-р\_поволжье\_а)*

## **НОВЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С ПРОСТРАНСТВЕННО-УДАЛЕННЫМИ ГИДРОФИЛЬНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Затираха А.В., Щукина О.И., Смоленков А.Д., Штигун О.А.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, кафедра аналитической химии*

В современной ионной хроматографии (ИХ) использование высокоэффективных и селективных неподвижных фаз является необходимым условием для реализации успешного разделения и определения неорганических ионов. Основными способами повышения эффективности анионообменников на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) являются пространственное удаление функциональной группы от ядра сорбента, а также гидрофилизация функциональной группы или поверхности анионообменника.

В работе представлено несколько схем для получения анионообменников с пространственно-удаленными гидрофильными функциональными группами, а также варианты пространственного удаления функциональных групп с помощью гидрофильных спейсеров. Разработанные подходы основаны на проведении реакций ацилирования и восстановительного аминирования метил- или диметиламином, что позволяет вводить в структуру полимера вторичную либо третичную аминогруппу, соответственно, и предоставляет широкие возможности для дальнейшего модифицирования с использованием соединений класса оксиранов, а также для введения гидрофильных спейсеров, отделяющих функциональную группу от матрицы и содержащих от 0 до 3 четвертичных атомов азота и несколько гидроксигрупп.

Показано, что повышение гидрофильности спейсера, отделяющего функциональную группу от матрицы, приводит к заметному повышению эффективности анионообменников, и даже в случае сорбентов с негидрофильной триметиламмониевой функциональной группой максимальная эффективность при работе в изократическом режиме ИХ с использованием гидроксида в качестве подвижной фазы составляет 45000 тт/м для поляризуемого нитрат-иона. Полученные анионообменники с пространственно-удаленными функциональными группами при использовании карбонатных и бикарбонатных элюентов в изократическом режиме ИХ позволяют проводить разделение 8 анионов за 30 минут с эффективностью до 60000 тт/м для фосфат-иона. В градиентном режиме элюирования возможно разделение смеси семи неорганических анионов – фторида, хлорида, нитрита, бромида, нитрата, фосфата и сульфата – менее чем за 10 минут.

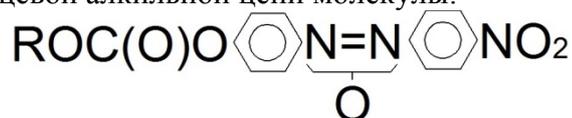
## 4-АЛКООКСИКАРБОНИЛОКСИ-4'-НИТРОАЗОКСИБЕНЗОЛЫ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Танеева А.В., Новиков В.Ф.

Казанский государственный энергетический университет

г. Казань, ул. Красносельская, д. 51

Известно, что селективность разделения позиционных изомеров на жидкокристаллических сорбентах зависит от их структурных особенностей и наличия различных по природе функциональных групп. Для выявления закономерностей между строением молекулы жидкокристаллической неподвижной фазы и ее сорбционными свойствами был исследован ряд 4-алкооксикарбонилокси-4'-нитроазоксибензолов, различающихся длиной концевой алкильной цепи молекулы:



где: R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

Для указанного ряда соединений были определены логарифмические и линейные индексы удерживания стандартных сорбатов, бензола, этанола, метилэтилкетона и нитрометана и выявлено, что их зависимость от длины цепи носит нелинейный характер. При этом наблюдается четно-нечетный эффект. Как правило, для нечетных заместителей характерны более высокие значения индексов удерживания, или четных. Метильный радикал, проявляющий ярко выраженные электроннодонорные свойства, способствует резкому уменьшению значений индексов удерживания для всех стандартных сорбатов. Это очевидно связано с существенными изменениями электронной плотности у ближайшего атома кислорода молекулы азоксибензолов в результате экранирования его неподеленной электронной пары. В результате этого эффекта энергия межмолекулярного взаимодействия полярных сорбатов ослабевает, что проявляется в уменьшении значений их индексов удерживания. Такая картина подтверждается оценкой неподвижных фаз на основе трехмерного пространства, путем развертки на плоскость правильного тетраэдра, когда расчет проводится на основе хроматографических факторов полярности Роршайдера. В этом случае также наблюдается отклонение от приведенной зависимости в случае метильного радикала.

Для исследуемого ряда сорбентов были определены температурные зависимости в области фазовых переходов для ароматических углеводородов изомерной структуры. При этом пара-мета селективность наблюдается в области изотропной жидкости, жидкокристаллического состояния и твердокристаллической области.

## КАПИЛЛЯРНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ПИРИДИНИЕВЫМИ И ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

*Шашков М. В., Сидельников В.Н.*

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сиб. Отд. РАН, 630090, Новосибирск,  
пр. Акад. Лаврентьева, 5*

*Новосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 3  
[shashkov@catalysis.ru](mailto:shashkov@catalysis.ru)*

Газохроматографические колонки на основе ионных жидкостей (ИЖ) представляют собой новый класс материалов для газожидкостной капиллярной хроматографии. Их высокая полярность при высокой термостабильности, а также уникальная селективность к различным классам полярных веществ, позволяют расширить круг задач, решаемых газовой хроматографией [1].

Недавно на рынке появились первые коммерческие образцы колонок с неподвижной жидкой фазой (НЖФ) на основе ИЖ в широком диапазоне полярностей от 59 (полярные) до 111 (чрезвычайно-полярные). По химической природе данные НЖФ представляют собой дикатионные ИЖ на основе алкилфосфониевых и алкилимидазолиевых катионов. Эти фазы показывают хорошую селективность для легких ароматических соединений и эфиров жирных кислот [2].

Появление нового класса НЖФ стимулирует развитие данного направления и поиск других видов ИЖ с целью возможного выявления характеристик, полезных для решения различных задач разделения. Поэтому, нами были приготовлены и исследованы колонки с фазами на основе пиридиниевых катионов и функционализированных имидазолиевых, (например ИЖ на основе цианопропил-имидазолиевых катионов).

В нашей работе рассматривается влияние количества и положения метильных групп в составе пиридиниевого кольца на полярность и хроматографическую селективность получаемых колонок. Также рассматриваются различия хроматографических характеристик однокатионных и дикатионных ИЖ в случае пиридиниевых и имидазолиевых катионов. Сравниваются цианопропил-имидазолиевые ИЖ с нефункционализированными ИЖ. Показаны свойства фаз, дающие преимущества перед другими полярными фазами.

Важными характеристиками, с помощью которых оценивают капиллярные колонки – загрузочные емкости и зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки от линейной скорости потока газа-носителя (ВЭТТ). В данной работе впервые для колонок с ИЖ были измерены загрузочные возможности и ВЭТТ-зависимости с аналитами различного класса, и проведено их сравнение с традиционными колонками для газожидкостной капиллярной хроматографии.

Приведены примеры разделения и показаны преимущества представленных колонок для анализа таких объектов как свободные карбоновые кислоты, спирты и фенольные соединения.

1. Sharma P. S., Payagala T., Zhang Y., Wanigasekara E., Huang K., Breitbach Z. S., Sidisky L. M., Armstrong D. W. // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 160–173
2. Supelco Ionic Liquid GC Column, Introduction to Technology // *Sigma-Aldrich*, 2012

## НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК ДРОЖЖЕЙ *Saccharomyces cerevisiae*

Аронбаев Д.М., Насимов А.М., Аронбаев С.Д., Кабулов Б.Д.  
Самаркандский Государственный Университет им. А.Навои,  
140104 г.Самарканд, Университетский бульвар, 15. E-mail: [diron51@mail.ru](mailto:diron51@mail.ru)

В работе представлены результаты исследований сорбционно-аналитических свойств клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и возможность их использования для предварительного концентрирования группы тяжелых металлов и радионуклидов в водных средах.

Осадочные дрожжи, отобранные из ЦКТ после отделения основного продукта – пива, были подвергнуты отмывке дистиллированной водой, автоклавированию при 120<sup>0</sup> С в течение 1,5 часов, центрифугированию при 5000 об/мин (~ 2600 г), сушке в вакуумном шкафу при 65<sup>0</sup> С и измельчению до размеров частиц 0,3 – 0,5 мм. Полученный сорбент состоял только из мертвых клеток, представляющих собой клеточные стенки дрожжей. Элементный анализ показал, что биомасса содержит 47,8 – 48,6 % С; 5,7-6,1 % N и 6,86% H. Поверхность сорбента, определенная по БЭТ, составила 98,7 м<sup>2</sup>/г. Зольность – 18-22%.

Исследования структуры дрожжевого сорбента физическими методами показало, что ИК-спектр клеточных стенок дрожжей схож с ИК-спектром целлюлозы, с присутствием в нем полос поглощения различной интенсивности, соответствующим гидроксильным, карбоксильным, карбонильным (альдегидо-кетонным), amino- и амидо-группам, а также в неспецифической области спектра – сульфогидрильным и фосфорильным группам. Некоторые из этих групп идентифицированы нами потенциометрическим титрованием протонированной 0,1 М HCl биомассы. Полученные значения рК со значениями 5,52; 6,7; 9,48 соответствуют карбоксильным, фосфорильным и amino-группам. Все перечисленные функциональные группы участвуют в образовании химических связей с ионами тяжелых металлов.

Визуализация и расшифровка Н<sup>1</sup>ЯМР спектра экстракта биомассы в дейтерированной воде при 80<sup>0</sup>С показали, что клеточные стенки дрожжей содержат фракции β-глюкана и манана, являющимися основными структурными элементами клеточной стенки. Поверхность биосорбента при нейтральном рН имеет отрицательный заряд порядка -15 ÷ -18 мв, который обуславливает физическую сорбцию положительно заряженных катионов тяжелых металлов.

Исследования сорбционной способности биосорбента на основе клеточных стенок дрожжей проводили равновесными методами. Определяли влияние рН, начальной концентрации ионов тяжелых металлов, дозы сорбента, времени активации на параметры биосорбции. Так, для ионов Cd(II), Pb (II), Cu (II) и U(VI) оптимальными оказались: рН 5 – 6,5; начальная концентрация перечисленных ионов в диапазоне 0 – 50 мг/л; доза сорбента 1-2,5 г/л., время активации – 0,5 – 1,5 час. Процесс биосорбции был описан моделями мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, показавших хорошую корреляцию с R<sup>2</sup> не хуже 0,93-0,98. При этом рассчитанные максимальные емкости биосорбента составляли: для кадмия – 34,48 мг/г; для меди – 25,60 мг/г; для свинца – 125,0 мг/г и для урана (уранил-ионов) – 183,3 мг/г.

Новый сорбционный материал на основе клеточных стенок дрожжей был применен для предварительного концентрирования ионов Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> в питьевых и поверхностных водах с последующим определением ИВ-методом. Показана возможность определения указанной группы ионов тяжелых металлов при их содержании значительно ниже установленных ПДК с относительной ошибкой 14-22%.

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

*Сайфутдинов Б.Р., Емельянова Н.С., Пимерзин А.А.*

*Самарский государственный технический университет*

*443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: sayf\_br@mail.ru*

Наиболее распространенным и изученным вариантом молекулярной жидкостной хроматографии, как известно, является обращенно-фазовая ВЭЖХ на силикагелях с привитыми неполярными группами. Между тем, классическая обращенно-фазовая жидкостная хроматография на октадецилсиликагеле в ряде случаев не позволяет добиться необходимой селективности разделения. Так, например, в силу функционирования преимущественно дисперсионных взаимодействий “сорбат–сорбент” в обращенно-фазовой ВЭЖХ удерживание определяется поляризуемостью и ван-дер-ваальсовым объемом молекул сорбатов, и, как правило, отсутствует селективность по отношению к наличию в молекулах кратных связей, центров льюисовой кислотности/основности, а также к пространственному строению молекул сорбатов. Ранее традиционно считалось, что основным варьируемым параметром для достижения оптимальной селективности разделения в обращенно-фазовой ВЭЖХ является качественный и количественный состав элюента. Однако создание новых высокоселективных сорбентов, чувствительных к электронному и пространственному строению молекул аналитов, позволяет добиться необходимой селективности также путем реализации обращенно-фазовой ВЭЖХ на сорбентах различной природы.

В докладе будут рассмотрены результаты систематического термодинамического изучения сорбции производных ароматических гетероциклов из водно-органических растворов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на силикагеле с привитыми фенильными группами, пористом графитированном углероде и нейтральном сверхсшитом полистироле.

Исследования проводили на жидкостном хроматографе “Prominence” фирмы “Shimadzu”. Сорбатами были арил-, гетарил- и циклогексилзамещенные 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,4,5-тетразины, а также гетеро- и алициклические производные тиафена и 2,2’-битафена, молекулы которых имеют различное электронное и пространственное строение. В качестве элюентов применяли водно-ацетонитрильные, водно-метанольные и водно-изопропанольные растворители с содержанием органического компонента от 20 до 90 об. %. Температуру колонки изменяли в интервале от 313.15 до 333.15 К с шагом 5 К. Сорбенты – силикагель с привитыми диметил-(4-фенил-*n*-бутил)силильными группами марки Ascentis®Phenyl, пористый графитированный углерод марки Hypercarb™ и нейтральный сверхсшитый полистирол со 150 %-ой шивкой, любезно предоставленный профессором В.А. Даванковым.

В результате проведенных исследований изучены особенности удерживания молекул ароматических гетероциклов разных классов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на пористом графитированном углероде и нейтральном сверхсшитом полистироле по сравнению с жидкостной хроматографией на силикагеле с привитыми фенильными группами. Показана высокая структурная чувствительность пористого графитированного углерода по отношению к соединениям с близким молекулярным строением. Установлена селективность сверхсшитого полистирола по отношению к наличию  $\pi$ -связей в молекулах гетероциклов. Будут обсуждены измеренные вклады энтальпийного и энтропийного факторов в селективность разделения в обращенно-фазовой ВЭЖХ на пористом графитированном углероде, сверхсшитом полистироле и силикагеле с привитыми фенильными группами.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 12-03-01108-а).*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВЭТСХ

*Дзёма Д.В., Карцова А.А., Сухомлинова А.Е., Найден С.В.*

*Химический факультет СПбГУ*

*198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26*

[dean@chem.spbu.ru](mailto:dean@chem.spbu.ru)

Метод высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) с денситометрическим детектированием в последнее время получил активное развитие при экспрессном определении биологически активных веществ, благодаря легкости модификации хроматографических систем. Это способствует повышению эффективности и селективности разделения компонентов сложных смесей и при этом обеспечивает получение новой информации о свойствах используемых модификаторов.

Интерес к дендримерным материалам, как к модификаторам подвижных и стационарных фаз в жидкостной хроматографии, обусловлен их уникальными физико-химическими характеристиками: термической стабильностью, не зависящей от внешней среды мицеллоподобной структурой, способностью к образованию комплексов включений, регулирующей растворимостью и т.д.

В работе рассмотрено влияние новых водорастворимых полимеров типа *ядро-оболочка* (PEI-OS), состоящих из функционализированного дендритного ядра (полиэтиленimina) и оболочкой привитых низкомолекулярных соединений (олигосахариды: мальтоза, лактоза, мальтотриоза), и полимеров с дополнительным уровнем (родамин В) на хроматографические характеристики водорастворимых витаминов и аминокислот в условиях ВЭЖХ. Проведены эксперименты по модификации подвижной и стационарной фаз различными полимерами, отличающимися размером ядра (5 и 25 kDa), степенью модификации олигосахаридами и наличием или отсутствием родаминовой оболочки: PEI-OS, PEI-Mal Rh (A, B, C). Подвижные фазы: дистиллированная вода или буферные растворы с различными значениями pH с добавками полимера.

Результаты сопоставлены с такими модификаторами как ПАВ (додецилсульфат натрия), циклодекстринами и высокофторированными анионными детергентами. А именно, 2 сополимера на основе перфторономеров ((перфтор(3,6-диокса-4-метил-8-нонен)сульфонилфторида (рис.1) и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (рис.2)

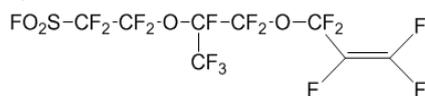


Рис. 1 АЭ ФС-101

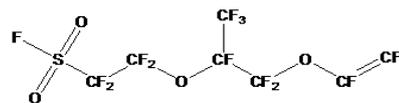


Рис.2 ФС-141

Обнаружено снижение пределов обнаружения витаминов В6 (от 1,25 мг/мл без модификатора до 0.66 мг/мл) и В12 (от 0,4 мг/мл до 0.04) при pH = 7; выявлено увеличение эффективности при определении витамина В2 в 100 раз и В12 в 10 раз по сравнению с результатами в отсутствие модификатора (pH 7); отмечен существенный рост параметров удерживания и эффективности при определении витамина В12 (pH = 9) и заметное снижение параметров удерживания витамина В6 (pH = 9), что является косвенным свидетельством возможного образования комплексов включения с PEI-MAl;

При введении в состав подвижной фазы фторированных полимеров выявлено значительное увеличение эффективности при разделении аминокислот и витаминов В1 и В12. Показано, что данный модификатор предотвращает взаимодействия аминокислот с силанольными группами силикагеля.

## СОРБЦИЯ $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛА И $\beta$ -СИТОСТЕРОЛА НА МЕЗОПОРИСТЫХ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Крижановская О.О., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Карпов С.И., Селеменев В.Ф.  
Воронежский государственный университет, химический факультет,  
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1  
e-mail: o.krizhanovskaya@gmail.com, karsiv@pochta.ru*

Наноструктурированные материалы, в которых в силу упорядоченного строения и высокоразвитой поверхности облегчена диффузия вещества внутрь пор, широко используются для выделения физиологически активных веществ. Широкие возможности модификации данных материалов различными функциональными группами как путем прививки, так и непосредственно во время синтеза, позволяют получать сорбенты, селективные по отношению к выделяемому веществу.

Изменение селективности материалов обусловлено изменением механизма удерживания веществ за счёт разной природы взаимодействия вещества с поверхностью сорбента. Для управления процессом сорбционного разделения веществ, близких по своей физико-химической природе, необходимо знать равновесные характеристики, а также учитывать характер взаимодействия вещества с сорбентом. В связи с этим целью данной работы являлось изучение равновесных параметров сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -ситостерола из гексановых растворов мезопористым материалом МСМ-41, а также органо-неорганическими композитными материалами на его основе. В задачи работы входило также изучение условий хроматографического разделения  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -ситостерола полученными мезоструктурированными материалами.

Вид изотерм сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -ситостерола на исходном МСМ-41, а также композитах на его основе свидетельствует о сложном характере взаимодействий извлекаемых веществ с сорбентом и характеризует полимолекулярную сорбцию вещества, что говорит о необходимости учёта межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент-растворитель. Для расчета равновесных параметров сорбции были использованы уравнения Лэнгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Тейлора, а также рассчитаны равновесные коэффициенты распределения. Полученные данные свидетельствуют, что путём модификации поверхности сорбента можно добиться изменения избирательности сорбента по отношению к извлекаемым веществам. Например, на основании сравнения величин равновесных характеристик адсорбции видно, что исходный и алкилированный МСМ-41 обладают большим сродством к  $\beta$ -ситостеролу, в то время как аминированный сорбент характеризуется значительной избирательностью по отношению к  $\alpha$ -токоферолу. Таким образом, равновесные параметры сорбции показывают, что модификация поверхности исходного материала позволяет добиться селективного выделения физиологически активного вещества из жидкой среды и получать фракции, обогащённые  $\alpha$ -токоферолом или  $\beta$ -ситостеролом, что подтверждается данными по разделению указанных физиологически активных веществ в динамических условиях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036 (соглашение № 14.В37.21.0804).*

## ВЫСОКОПОЛЯРНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

*Родинков О.В., Журавлёва Г.А.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
198510, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26  
gzhur@yandex.ru*

В ходе работы были изучены закономерности удерживания полярных органических веществ из газовой фазы сорбентами на основе солей переходных металлов. Установлено, что соли с однозарядными ионами металлов удерживают аналиты слабее солей с многозарядными катионами. При этом радиус и поляризуемость иона металла не оказывают решающего влияния на параметры удерживания полярных органических веществ. Наряду с солями переходных металлов к сильному удерживанию этих веществ способны и некоторые соли щелочных и щелочно-земельных металлов. Необходимым условием подобного удерживания является достаточно высокая растворимость соли в полярных органических растворителях. Разработанные сорбенты в отличие от активных углей и других гидрофобных сорбентов, широко используемых для концентрирования микропримесей органических веществ при анализе влажного воздуха, очень слабо удерживают неполярные и слабополярные вещества (гексан, хлороформ). Однако, в этом случае так же, как и при использовании активных углей, параметры удерживания резко снижаются при увеличении концентрации водяного пара в анализируемом воздухе.

Разработан селективный твердофазный осушитель на основе фторида калия, избирательно поглощающий водяной пар из потока воздуха и практически не удерживающий органические вещества из анализируемого воздуха, в том числе и наиболее полярные, такие как метанол и ацетон. Предложена и апробирована двухколоночная схема сорбционного концентрирования аналитов из влажного воздуха, включающая его пропускание через две последовательно соединенные колонки, первая из которых содержит осушитель, а вторая – сорбент для концентрирования аналитов.

Таблица. Сорбционные свойства непористых солей и их растворимость в метаноле и ацетоне при 20 °С.  $r$  – кристаллохимический ионный радиус металла;  $\alpha$  – электронная поляризуемость иона металла в кристалле.

Соль	Метанол		Ацетон		$r$ , нм	$\alpha 10^3$ , нм <sup>3</sup>
	$V_{R\text{ уд}}$ , л/Г	Растворимость, моль/л	$V_{R\text{ уд}}$ , л/Г	Растворимость, моль/л		
CoSO <sub>4</sub>	9,9	0,03	17,4	-	0,078	-
CoBr <sub>2</sub>	40,0	2,0	20,0	3,0	0,078	-
CoCl <sub>2</sub>	30,9	3,0	19,0	0,7	0,078	-
ZnCl <sub>2</sub>	12,2	2,6	7,8	4,1	0,083	0,8
CaCl <sub>2</sub>	10,7	4,4	8,5	-	0,104	1,1
MnCl <sub>2</sub>	12,7	-	13,6	-	0,091	-
NiCl <sub>2</sub>	18,8	-	17,3	-	0,074	-
CuCl <sub>2</sub>	2,0	4,4	6,9	-	0,08	0,2
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	44,1	2,3	25,0	1,9	0,074	0,072
LiClO <sub>4</sub>	5,2	17,2	4,0	-	0,068	0,03
LiCl	<0,5	10,6	<0,5	0,28	0,068	0,03

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-03-00640а).*

## СОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УРАЦИЛОМ И 5-ФТОРУРАЦИЛОМ

<sup>1</sup>Гайнуллина Ю.Ю., <sup>1</sup>Гуськов В.Ю., <sup>2</sup>Иванов С.П., <sup>1</sup>Кудашева Ф.Х.

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет. Уфа.

<sup>2</sup>Институт органической химии УНЦ РАН. Уфа

e-mail: [umashkova@mail.ru](mailto:umashkova@mail.ru)

Пористые полимерные сорбенты находят широкое применение для очистки выбросов от токсичных веществ, в качестве ионообменных смол, а также в газоадсорбционной хроматографии. Однако, несмотря на высокую сорбционную активность полимерные сорбенты остаются недостаточно селективными по отношению к тем или иным видам загрязнителей. Поэтому представляет интерес разработка новых селективных сорбентов на основе пористых полимеров. В настоящей работе исследованы сорбционные и термодинамические свойства сорбентов с нанесенными сетчатыми структурами урацила и 5-фторурацила.

Исходный сорбент на основе стирола и дивинилбензола (удельная поверхность  $800\text{ м}^2$ , размер пор 25А0) был модифицирован 5%5Ur и 5%5 Fur. Модифицирование осуществлялось из водных растворов при температуре  $60^\circ\text{C}$  путем отгона растворителя. Исследование проходило на хроматографе «СНРОМ-5» с детектором по теплопроводности в интервале температур  $180^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ , скорость газа-носителя азота составляла 60 мл\мин. В качестве сорбатов были выбраны органические вещества различной природы. Пробы веществ вводились в виде разбавленных паровоздушных смесей объемом 10 мкл. Это позволило работать в режиме бесконечного разбавления, в котором удерживаемые объемы равны константе Генри.

Установлено, что удерживаемые объемы для полярных молекул в результате модифицирования возрастают. Для неполярных молекул параметры удерживания остаются неизменными. Это свидетельствует о возрастающей полярности поверхности. Исследование полярности методом линейного разложения параметров удерживания с использованием в качестве параметров мольных изменений энергии Гельмгольца также показало рост полярности поверхности, за счет роста вклада донорно-акцепторных взаимодействий.

Установлено, что на сорбенте, модифицированном 5% урацилом наблюдалась инверсия зависимости энергии адсорбции спиртов от количества атомов углерода в гомологическом ряду. На модифицированном сорбенте 10% урацилом подобного явления не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что при нанесении 5% урацила молекула модификатора на поверхности не образует устойчивых ассоциатов между собой, что приводит к способности к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов. Для образца с 10% модификатора молекулы урацила, скорее всего, связаны между собой в супрамолекулярную структуру, что редуцирует их способность к образованию водородных связей с молекулами сорбатов.

## НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР

*Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х.*

*Башкирский государственный университет, 450076, г.Уфа, УЛ. Заки-Валиди, 32*

[guscov@mail.ru](mailto:guscov@mail.ru)

Многие органические соединения способны к самосборке с образованием ассоциатов сложного строения – супрамолекулярных структур. Урацил и ряд его производных и аналогов могут образовывать супрамолекулярные структуры сетчатого типа. В полостях этих структур возможна стереоселективная адсорбция некоторых органических молекул. Поэтому представляет интерес создание новых сорбентов на основе нанесённых на развитую поверхность супрамолекулярных сетчатых структур.

В качестве матрицы для модифицирования были выбраны пористые полимерные сорбенты по причине широких возможностей по варьированию свойств поверхности пористых полимеров. В отличие от других сорбентов, для пористых полимеров возможно изменение как пористости, так и полярности поверхности. В настоящей работе исходными сорбентами были полимеры на основе стирола и дивинилбензола L-285 и Полисорб-1. Их удельные поверхности и средние размеры пор 800 и 700, и 25 и 40 Å соответственно.

Для модифицирования поверхности были предложены урацил, 6-метилурацил, 5-фторурацил, 5-гидрокси-6-метилурацил, а также циануровая и барбитуровая кислоты. Нанесение супрамолекулярных структур проводилось из разбавленных водных растворов тремя способами: отгоном растворителя при 60 °С, медленным испарением при комнатной температуре и адсорбцией при комнатной температуре без отгона растворителя.

Исследование проводилось методом обращённой газовой хроматографии на хроматографах «Сhrom 5» и «Агат» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности соответственно. Использовались стальные колонки диаметром 500\*4 и 300\*3 мм. Скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин. В качестве величин, пропорциональных константе адсорбционно-десорбционного равновесия, использовались удельные удерживаемые объёмы, полученные путём введения разбавленных паровоздушных смесей сорбатов.

Было установлено, что для сорбентов с нанесёнными производными урацила наблюдаются размерные эффекты, связанные с адсорбцией некоторых молекул в полостях супрамолекулярных структур. Так, молярное изменение внутренней энергии адсорбции гексана на сорбентах, модифицированных 6-метилурацилом и 5-гидрокси-6-метилурацилом, будет больше такового для гептана и изо-октана. Для 5-фторурацила и урацила наблюдались стерические эффекты для пар пентан-гексан. Аналогичные зависимости наблюдались и для значений молярных изменений энтропии адсорбции. Данные по размерам молекул, для которых наблюдались стерические эффекты, коррелируют с размерами полостей соответствующих супрамолекулярных структур.

Для циануровой кислоты наблюдалась стереоселективность поверхности по отношению к парам бензол/гексан и толуол/гептан. Так, молекулы алканов будут иметь энергию адсорбции почти в 2 раза больше, чем соответствующие арены.

Таким образом, разработан новый класс селективных сорбентов. Большое количество супрамолекулярных структур и возможности управления их структурой позволяют в будущем создать сорбенты с заданной селективностью.

## РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫМ СЕНСОРОМ

*Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Калач А.В.\**

*Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, [duvanovaov@mail.ru](mailto:duvanovaov@mail.ru)*

*\*Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России*

В настоящее время в России производится более 2 млн. т. растительных масел, наиболее перспективными являются сорта и гибриды семян подсолнечника с высоким содержанием олеиновой кислоты. Преобладание олеиновой кислоты в составе жирных кислот обеспечивает их устойчивость к окислению и определяет особую физиологическую ценность. В связи с этим актуальным является создание способов определения массовой доли олеиновой кислоты в подсолнечных маслах, обеспечивающих достаточную экспрессность, точность, воспроизводимость результатов. Одним из перспективных средств экспрессного контроля являются пьезокварцевые сенсоры, которые могут применяться для решения аналитических задач в жидких средах.

Целью работы было разработка селективного покрытия для пьезокварцевых сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО).

Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов использовали полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. АД-9103 представляет собой смесь исходных мономеров 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Инициатором реакции полимеризации являлась термическая обработка системы при 453 К. Сшивающим агентом служил этанольно-бутанольный раствор. В качестве шаблона использовали олеиновую кислоту.

Установлено, что взаимодействие диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами проходит в 2 стадии. На первой стадии протекает реакция ацилирования диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты, а на втором – термическая дегидроциклизация (имидизация) ПАК с образованием полиимида (ПИ). Одновременно с ПМО в идентичных условиях, но в отсутствие молекулы-шаблона получали полимер сравнения. В качестве химических сенсоров были выбраны пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц.

Для построения градуировочного графика готовили стандартные растворы олеиновой кислоты квалификации «ч» в диапазоне 5-35 % концентраций. Градуировочный график для олеиновой кислоты описывается уравнением прямой вида  $\Delta F = 0,0103 \cdot c + 0,01139$ ,  $R^2 = 0.918$ .

Проверку правильности определения олеиновой кислоты с помощью модифицированного пьезорезонансного сенсора выполняли методом «введено – найдено», а также методом тонкослойной хроматографии. Разность результатов определения олеиновой кислоты пьезорезонансным сенсором и методом тонкослойной хроматографии не превышала 15 %.

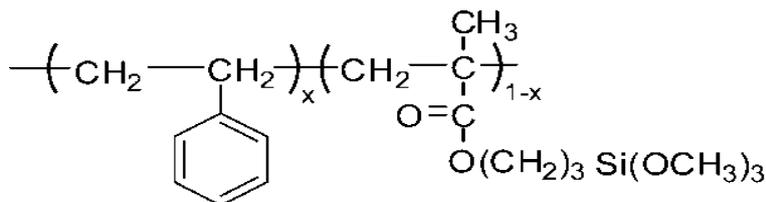
Установлено, что предлагаемый способ применим для определения олеиновой кислоты в растворах пьезорезонансным сенсором. Кроме того, высокая термо- и химическая стойкость полимера позволяет использовать его при работе в агрессивных средах и повышенных температурах.

## НОВЫЙ КАТИОНООБМЕННИК ДЛЯ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Смоленков А.Д., Дьячков И.А., Лошин А.А., Булакова А.Н.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Востребованная в экологии, фармацевтике, энергетике и химической промышленности задача определения гидразина и его производных может быть решена методом ионной хроматографии. Успех отделения мешающих компонентов и разделения целевых гидразинов определяется селективностью сорбента. Хорошие результаты, как правило, дают силикагели с привитыми через силоксановую связь алкилбенсульфоновыми функциональными группами, однако синтез таких сорбентов сложен и включает несколько стадий.

Предложен новый вариант синтеза сульфокатионообменников, основанный на пришивке к поверхности силикагеля сополимера стирола с 3-(триметоксисилилпропил)метакрилатом и последующем сульфировании бензольных колец на поверхности силикагеля хлорсульфоновой кислотой.



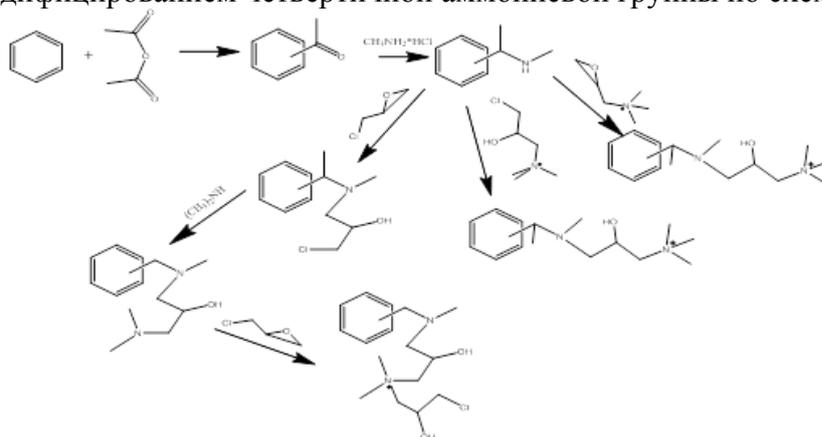
Хроматографические свойства полученного сорбента изучали на примере разделения смеси гидразинов при использовании для элюирования 50 мМ аммонийно-ацетатного буферного раствора с рН 5.2. Установлен следующий ряд удерживания: гидразин (Г)  $\approx$  2-гидроксиэтилГ  $\approx$  метилГ < 1,2-диметилГ  $\approx$  этилГ < 1,1-диметилГ < метилэтилГ  $\approx$  1,2-диэтилгидразин  $\approx$  *трет*-бутилГ  $\approx$  1,1,2-триметилГ < бутилгидразин. Таким образом, на колонке с размерами 150x3 мм удастся разделить смесь из 5 гидразинов, например, гидразин, 1,1- и 1,2-диметилгидразины, трет-бутил- и бутилгидразины, а также селективно определять 1,1-диметилгидразин в смеси с другими гидразинами. Колонка показала стабильность работы на протяжении как минимум 2 месяцев. При пропускании через колонку более 30 литров подвижной фазы разделяющая способность, эффективность и обратное давление колонки не изменились.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СПЕЙСЕРОВ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО УДАЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АНИОНООБМЕННИКОВ В ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Щукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.  
 Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова  
 Химический факультет, кафедра аналитической химии  
[shpigun@analyt.chem.msu.ru](mailto:shpigun@analyt.chem.msu.ru)

Основной проблемой при использовании анионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола в ионной хроматографии является размывание пиков поляризуемых анионов, таких как нитрат и бромид, которое обусловлено неионнообменными взаимодействиями этих анионов с матрицей. Для устранения данных взаимодействий применяют пространственное удаление функциональной группы от поверхности сорбента, а также, повышение гидрофильности неподвижной фазы.

В работе предложен метод синтеза, обеспечивающий пространственное удаление функциональной группы от матрицы и позволяющий вместе с тем гидрофилизовать поверхность анионообменника за счет введения гидрофильных спейсеров. Подход основан на введении в структуру сорбента вторичных или третичных аминогрупп за счет реакций ацилирования и последующего восстановительного аминирования с дальнейшим закреплением и модифицированием четвертичной аммониевой группы по схеме:



Получены анионообменники с традиционной триметиламмониевой функциональной группой удаленной от матрицы гидрофильным спейсером. В сравнении с сорбентами, у которых данная функциональная группа закреплена на поверхности матрицы, новые анионообменники характеризуются более высокой селективностью и эффективностью. Максимальное значение эффективности по поляризуемым нитрат- и бромид-ионам составляют 45000 ТТ/м и 50000 ТТ/м, соответственно. Кроме того, для данных анионообменников не наблюдается аномального (после фосфат- и сульфат ионов) удерживания поляризуемых анионов и разделение семи неорганических анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ ) возможно проводить за 10-15 минут.

Предложенный метод синтеза позволяет исследовать влияние дальнейшей гидрофилизации сорбента на хроматографические свойства за счет присоединения гидрофильных радикалов к четвертичному атому азота. Для этих целей проводится модифицирование функциональной группы оксиранами, например эпихлоргидрином или глицидолом. Эпихлоргидрин также может быть использован для последующего удлинения гидрофильного спейсера за счет чередования стадий алкилирования и аминирования. Достоинством сорбентов такого типа является высокая селективность. Полученные анионообменники позволяют проводить разделение восьми неорганических анионов, при этом эффективность по поляризуемому нитрат-иону составляет 18000 ТТ/м, а эффективность для фосфат-иона достигает 62000 ТТ/м.

## **МОНОЛИТНЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТОВ ПЕНТАЭРИТРИТА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Ибрагимов Т.Р., Викторова Е.Н., Королев А.А., Канатъева А.Ю., Курганов А.А.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.  
А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29.*

На основе три- и тетраакрилатов пентаэритрита были получены макропористые монолитные колонки путем варьирования состава полимеризационной смеси (доли мономера и природы “плохого” порогена). Полимеризация проводилась при 75 °С в течение 1 часа в соответствие с нашей предыдущей работой [1]. Было показано, что все полученные полимеры имеют бимодальную пористую структуру, и изменение состава полимеризационной смеси оказывает существенное влияние на свободный объем колонки, используемый для разделения полимеров.

Колонки, приготовленные при оптимальных условиях, способны проводить разделение до 11 компонентов полистирольных стандартов в диапазоне молекулярных масс от нескольких миллионов до 500 Da. Калибровочные кривые были аппроксимированы теоретической кривой в соответствие с моделью, предложенной группой Порре [2], позволяющей рассчитать характеристики пористости колонок.

Колонки с оптимизированной монолитной структурой были использованы для разделения белков, условия разделения были оптимизированы. Полученные результаты разделения были сравнены с результатами разделения на монолитных колонках на основе диметакрилата этиленгликоля.

1. Е.Н. Викторова, А.А. Королев, Т.Р. Ибрагимов, А.Ю. Канатъева, А.А. Курганов. Высокомолекулярные соединения, 2013, т. 55, No. 3. В печати.
2. G. Stegeman, J. C. Kraak, H. Poppe. J. Chromatogr., A, 1991, 550, pp. 721 – 739.

## РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕТРИРОВАНИЕ ФЛАВОНОИДОВ НА МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ

*Корабельникова Е.О., Беланова Н.А., Карпов С.И., Крижановская О.О., Недосекина И.В., Попов В.Н.*

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия,  
394006, Университетская пл., 1, Воронеж*

*e-mail: [ekachep@yandex.ru](mailto:ekachep@yandex.ru), [karsiv@pochta.ru](mailto:karsiv@pochta.ru)*

Флавоноиды обладают широким спектром биологического действия: антиоксидантной активностью, иммуностимулирующей, противоопухолевой, кардио-, радио-, гепато- и геропротекторной, антитромбической, антиаллергической, противовоспалительной и противовирусной активностью. Они широко распространены в природе, поэтому их извлечение из природных объектов является актуальной задачей. С целью выделения и концентрирования полифенолов используются экстракционные и хроматографические методы. Однако возникает проблема, связанная с ограниченным количеством сорбентов, позволяющих осуществлять групповое или селективное выделение флавоноидов. В последние годы, после появления высокоупорядоченных наноструктурированных материалов, все больший интерес представляют химически модифицированные материалы, которые являются широко используемыми селективными сорбентами.

Целью данной работы являлось разделение и концентрирование гликозидов и агликонов флавоноидов на мезопористом материале типа МСМ-41, модифицированном композите на его основе, а также высокоупорядоченном материале, синтезированном в присутствии кварцетина.

Методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии показано, что исходный мезопористый материал типа МСМ-41 обладает каталитической активностью по отношению к полифенолам, приводящей к структурным изменениям извлекаемых веществ. С целью нивелирования каталитической активности и увеличения сорбционной способности материала провели модификацию исходного МСМ-41 путем силилирования триметилхлорсиланом, а также синтез сорбента в присутствии кварцетина. При сорбции агликонов и гликозидов флавоноидов на модифицированном МСМ-41 и материале с молекулярными отпечатками полифенола увеличивается эффективность хроматографирования, улучшается разделение веществ, а также снижается адсорбция растворителя.

Использование композитов на основе материала МСМ-41 перспективно для сорбционно-хроматографического концентрирования полифенолов. Поверхностная модификация МСМ-41 органосиланами, а также синтез мезопористого материала в присутствии кварцетина позволяет снижать каталитическую активность силанольных групп, увеличивает сорбционную способность материала по отношению к полифенолам и делает возможным использование кремнезема как эффективного сорбента для концентрирования и разделения таких агликонов и гликозидов флавоноидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение № 14.В37.21.0804*

## КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА МОНОЛИТНОГО СОРБЕНТА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СРЕЗОВ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ

*Красовский А.Н.*<sup>1</sup>, *Борисова С.В.*<sup>1</sup>, *Новиков Д.В.*<sup>2</sup>,  
*Васильева И.В.*<sup>3</sup>, *Шмыков А.Ю.*<sup>1</sup>, *Курочкин В.Е.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт аналитического приборостроения РАН

198095, г. Санкт-Петербург, ул. И.Черных д. 31-33, литер А

[alex-krasovski@yandex.ru](mailto:alex-krasovski@yandex.ru)

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокомолекулярных соединений высокомолекулярных соединений РАН

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. ВО д.31

<sup>3</sup> Инженерно-технологический центр "Радиянт"

197183, г. Санкт-Петербург, ул. Дибуновская, 50

Ранее был изучен синтез монолитного сорбента *in situ* в кварцевых колонках для капиллярной электрохроматографии путем полимеризации смеси метилметакрилата, глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата под воздействием ускоренных электронов. Установлено, что степень заполнения кварцевых капилляров полимерными микроглобулами зависит от состава смеси мономеров, природы и содержания порогенных растворителей.

На основе данных растровой электронной микроскопии и кластерной решеточной модели изучена топология поверхности поперечных срезов монолитного сорбента, полученного радиационной полимеризацией смеси мономеров. Рассчитана решеточная плотность  $\rho(R)$  и функция радиального распределения  $g(R)$  агрегатов глобул на поверхности сорбента.

Показано, что для функции  $g(R)$  на масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  справедливо выражение:  $g(R) \approx (d/2\Omega)(R/R_0)^{d-2}$ , где  $R_0$  – радиус глобул,  $R$  – радиус окружности, вмещающей агрегат,  $d$  – фрактальная размерность агрегатов глобул,  $\Omega$  – степень заполнения поверхности глобулами. Вблизи пороговой степени  $\Omega$  заполнения поверхности срезов глобулами образуется бесконечный кластер глобул и фрактальный кластер пор с высокой вероятностью протекания  $P_\infty$  инжектированной жидкости по порам сорбента.

Для поперечных срезов получены топологические параметры ( $\xi$ ,  $\Omega$ ,  $\rho$ ,  $d$ ) поверхности и вероятность протекания  $P_\infty$  жидкости по порам монолитного сорбента для различных решеток в зависимости от состава смеси мономеров.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00523-а.

## ПОКРЫТИЯ СМЕСИ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ПОЛИСТИРОЛА НА ПЛАВЛЕНОМ КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

*Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Осмоловская Н.А., Борисова С.В.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт аналитического приборостроения РАН*

*198095, г. Санкт-Петербург, ул. И.Черных д. 31-33, литер А*

*alex-krasovski@yandex.ru*

Разработка способа получения покрытий (**Пк**) толщиной 100-300 нм на внутренней поверхности кварцевых микроколонок на основе ограниченно совместимых полимеров – полистиролсульфо кислоты (**ПСС**) и полистирола (**ПС**) представляет интерес для получения полых капиллярных колонок. Модельные Пк на кварцевом стекле КУ-1 получали из растворов в хлороформе ПСС (сополимера стирола, этилена, бутилена и стиролсульфоната; Sigma-Aldrich) и *at*-ПС ( $M_n=9.1 \times 10^6$  Да, Aldrich). Образцы кварца КУ-1 для снижения содержания силанольных групп предварительно модифицировали ускоренными электронами и олигомерным диизоцианатом СХ-100 (Cytec).

Обработка кварца ускоренными электронами (энергия электронов – 900 кэВ, ток – 1.0 мА, доза  $D = 25-100$  кГр) и диизоцианатом СХ-100 приводит к снижению поверхностной энергии  $\gamma$ . Величина  $\gamma$  изменяется экстремально с ростом отношения концентраций элементарных звеньев ПСС ( $m_2$ ) и ПС ( $m_1$ ) в Пк на кварце, что позволяет обосновать оптимальное соотношение  $m_2/m_1$  при получении полимерных Пк на внутренней поверхности микроколонок.

По данным лазерной сканирующей микроскопии, однородная структура взаимопроникающих фаз ПСС и ПС на кварце КУ-1, обработанном ускоренными электронами ( $D=25$  кГр) и диизоцианатом СХ-100, формируется при  $m_2/m_1=0.5$  и 1. ПСС и ПС составляют единый бесконечный кластер (размер дискретных кластеров  $\leq 3$  мкм, амплитуда высоты неоднородностей – 85 нм).

Результаты по разделению альбумина и трансферина на кварцевых колонках, модифицированных смесью ПСС и ПС, показывают, что время их аналитические свойства не уступают зарубежным аналогам применяемым для капиллярной электрохроматографии

Работа проводилась при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

## СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ СОРБЕНТОМ

*Минаева Л.А., Дударев В.И.*

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет  
664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

Важная экологическая и физиологическая роль марганца вызывает необходимость изучения и распределения марганца в природных водах. Для извлечения марганца (II) нами использован широкопористый углеродный сорбент АД-05-2, синтезированный на основе низкозольных ископаемых каменных углей. Адсорбент представляет собой черные гранулы неправильной формы с размерами от 0,5 до 2,0 мм. Предварительный ряд экспериментов с исходным сорбентом при кислотности среды  $pH=7,5$  показал, что время установления адсорбционного равновесия составляет 60 минут. Получены изотермы адсорбции в статических условиях при разных температурных режимах и рассчитаны константы сорбции. Результаты приведены в табл.

### Характеристические параметры сорбции

Параметры	Температура, К		
	298	308	318
K (молярный коэффициент сорбции) $10^{-5}$ моль/г	8,7	7,41	7,24
N (константа Фрейндлиха)	2,24	2,34	2,65
$A_{\infty}$ (предельная сорбционная ёмкость), моль/г	0,68	0,66	0,56
$K_p$ (константа адсорбционного равновесия)	1,7	2,8	3,8

Для усиления адсорбционных свойств нами была проведено модифицирование углеродного сорбента с использованием перекиси водорода  $H_2O_2$ .

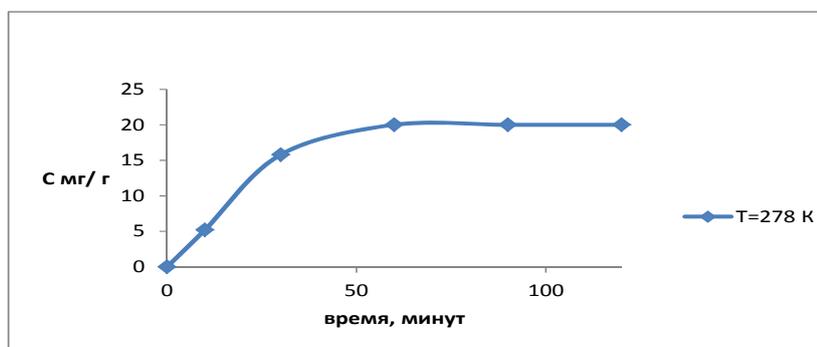


Рис.1 Кинетическая кривая сорбции марганца (II) при  $pH=9,2$

При такой обработке на поверхности адсорбентов, как правило, образуются дополнительные функционально-активные центры содержащие кислород, при этом ёмкость сорбентов возрастает. Экспериментально нами установлено, что оптимальная кислотность среды сместилась до  $pH=9,2$  для сорбции ионов марганца(II) на активированном АД-05-2, при этом сорбционная ёмкость возросла практически в три раза. Полученные результаты использованы нами для извлечения ионов марганца из модельных водных растворов сточных вод промышленных предприятий.

## ПОЛЯРНОСТЬ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

*Курганов А., Королев А., Ширяева В., Попова Т.*

*ФГУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.*

*119991 Москва, Ленинский проспект 29. e-mail: [kurganov@ips.ac.ru](mailto:kurganov@ips.ac.ru)*

Как известно, одним из вариантов классификации стационарных фаз является так называемая условная хроматографическая полярность, предложенная Роршнайдером [1], которая определяется из сравнительного расчета характеристик удерживания.

Для нового типа капиллярных колонок, заполненных монолитным блоком пористого полимера на основе дивинилбензола, диметакрилатэтиленгликоля, пентаэритритолтетраакрилата и пентаэритритолтриакрилата, были определены значения условной полярности (см. табл.).

Таблица

Стационарная фаза			
Дивинилбензо л	Диметакрилатэтиле н-гликоля	Пентаэритрито л-тетраакрилат	Пентаэритрито л-триакрилат
Условная хроматографическая полярность (P)			
16	29	33	47

На примере разделения модельной смеси двух гомологических рядов нормальных углеводородов C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> и алкилбензолов C<sub>6</sub> - C<sub>9</sub> исследовано влияние условной хроматографической полярности монолитных капиллярных колонок на порядок и время удерживания сорбатов из колонки.

Результаты исследований подтверждают предположение о том, что и на монолитных колонках время удерживания полярных сорбатов будет возрастать с увеличением полярности стационарной фазы и наоборот время удерживания неполярных сорбатов возрастает с уменьшением полярности стационарной фазы.

1. Rohrschneider L. // Z. anal. Chem. 1959. 170. №1. P. 256

## ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ИБУПРОФЕНА НА ХИРАЛЬНОМ АДСОРБЕНТЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ

Решетова Е.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3  
[lenire@yandex.ru](mailto:lenire@yandex.ru).

Получение чистых энантиомеров биологически активных соединений является актуальной проблемой современной фармацевтической промышленности, так как большинство лекарственных препаратов представляют собой хиральные вещества, оптические изомеры которых имеют различную фармакологическую активность. Одним из примеров таких лекарственных соединений являются производные 2-арилпропановой кислоты (профены), которые используются в клинической практике как противовоспалительные, жаропонижающие и обезболивающие средства. Известно, что более высокий уровень активности профенов связан с S-конфигурацией хирального центра; R-энантиомеры в некоторых случаях оказывают побочные эффекты. Предполагаемая противораковая активность (R)-профенов ставит проблему их получения в количестве, достаточном для лабораторных и доклинических испытаний. В настоящее время самым распространенным и эффективным методом разделения и определения оптически чистых энантиомеров является высокоэффективная жидкостная хроматография на хиральных неподвижных фазах (ВЭЖХ). Для оптимизации аналитических и препаративных методик ВЭЖХ по параметрам хроматографического эксперимента необходимо детальное изучение физико-химических процессов, протекающих в системе адсорбат-адсорбент-элюент, в том числе измерение изотерм адсорбции и установление закономерностей адсорбции разделяемых компонентов на границе раздела.

Измерены изотермы адсорбции S- и R-энантиомеров ибупрофена на ХНФ Chirasel-Diaspher-E из растворов состава ацетатный буфер:этанол (40:60, 50:50, 60:40) при различных температурах. Ацетатная буферная смесь содержала 0.1 М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с добавкой 1% уксусной кислоты. Измерения изотерм адсорбции проводили в диапазоне температуры 15 – 40 °С с рабочими растворами энантиомеров концентраций 4 и 40 г·л<sup>-1</sup>, объем пробы варьировали в диапазоне 5 – 80 мкл. Обработку хроматограмм осуществляли модифицированным методом Глюкауфа. В данном случае изотерма адсорбции получена из значений равновесных концентраций адсорбата в поверхностной (q) и объемной (C) фазах.

Выявлено, что изменение состава подвижной фазы существенно влияет на характер элюирования ибупрофена - формы кривых элюирования меняются от пиков с размытым хвостом до пиков с размытым фронтом. Кроме того, при модификации состава подвижной фазы (ацетатный буфер-этанол) от 40:60 до 60:40 происходит изменение формы изотерм адсорбции S- и R-энантиомеров, а также значительное увеличение адсорбированного количества оптических антиподов ибупрофена. При этом более нелинейными являются изотермы адсорбции, измеренные в подвижной фазе состава ацетатный буфер-этанол 40:60 (имеют вогнутую форму) для обоих энантиомеров. В изученном диапазоне концентраций адсорбата изотермы, измеренные в элюенте состава ацетатный буфер-этанол 60:40 характеризуются слабой нелинейностью и имеют вид, характерный для изотермы адсорбции би-Лэнгмюра.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00464-А и МК-675.2013.3.

## КОМБИНИРОВАННАЯ КОЛОНОЧНАЯ МНЕМОСХЕМА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ, ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ

*Сальников В.С.\*; Усова С.В.\*\*; Никитенко В.С.\*\**

*\*ООО НТФ «Сибирская Технология», 644050, Омск, ул. Химиков 25, [mail@chromosib.ru](mailto:mail@chromosib.ru)*

*\*\* ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М.Достоевского», 644053, Омск, пр. Мира 55-а, [usova@mail.ru](mailto:usova@mail.ru)*

В настоящее время существует широкий круг задач в различных областях науки, производства, экологии когда необходимо разделить и проанализировать сложную газовую смесь, в которую могут входить вещества группы перманентных газов ( $H_2$ , He, Ar,  $O_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CH_4$ ),  $CO_2$ , оксиды азота и серы, вода, органические соединения различных классов. Это могут быть смеси с любой комбинацией веществ. Как правило, в классическом варианте хроматографии анализируемые вещества должны быть разбиты как минимум на 4 аналитические группы, т.к. совместный качественный и количественный анализ для некоторых компонентов с использованием одной колонки и одного детектора либо невозможен, либо имеет ограничения, либо методически пока не отработан. Первая группа –  $H_2$  (He): детектор ДТП, г-н Ar/ $N_2$ ; вторая -  $O_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CH_4$ , детектор ДТП, г-н He/ $H_2$ /Ar. Для первой и второй групп - колонка с цеолитным или угольным сорбентом. Третья –  $CO_2$ ,  $H_2O$ , неорганические соединения, детектор ДТП, г-н He/ $H_2$ /Ar, колонка с полимерным, угольным или иным сорбентом. Четвертая – органические соединения (ОС), детектор ПИД/ДТП, г-н Ar/He/ $H_2$ , насадочная либо капиллярная колонка. Аналитический контроль такой сложной смеси потребует комплект детекторов, кранов-дозаторов и хроматографических колонок и, как правило, два хроматографа с набором методик и длительным суммарным временем анализа

Разработана методика одновременного – единовременный ввод пробы, анализа практически любой комбинации компонентов из перечисленных 4 групп. Предложенная колоночная мнемосхема выполнена на базе одного хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» с 2-4 аналитическими каналами (в зависимости от требуемой комбинации анализируемых компонентов), включающими 2-4 детектора ДТП/ПИД, комплект многопортовых кранов дозаторов-переключателей, набор (от 3-х до 6-ти) капиллярных и/или насадочных хроматографических колонок и *форколонок*. Анализ построен на принципе параллельно-последовательного перекрестного хроматографирования одновременно по всем аналитическим каналам путем автоматически программируемого переключения газовых кранов и потоков газа-носителя. Отработаны несколько вариантов комбинированных колоночных мнемосхем со следующими аналитическими каналами:  $H_2/O_2, N_2, CH_4, CO/CO_2, H_2O/OC$ ;  $H_2/O_2, N_2, /CO, CH_4, CO_2, H_2O/OC$ ;  $H_2, O_2, N_2/CO, CH_4, CO_2/OC$ . Возможны и некоторые другие комбинации компонентов по аналитическим каналам.

Разработанный комплект насадочных *форколонок* с сорбентом переменной сорбционной способности по длине колонки предназначен для: селективного пропускания необходимой группы компонентов на одну из основных хроматографических колонок; защиты основной колонки от хроматографических ядов или трудно десорбируемых компонентов и увеличения ее межрегенерационного периода; выполнения функции вторичной газовой дозы. Форколонки работают в режиме прямой и обратной продувки с коротким циклом авторегенерации – полной очистки к началу следующего анализа. Для каждого аналитического канала имеется индивидуальная форколонка. Общее время анализа определяется в основном каналом ОС и составляет 5-20 мин. в зависимости от комбинации компонентов в исходной газовой смеси.

## КРЕМНЕЗЕМ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГРУППАМИ АМИДОКСИМА, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Тихомирова Т.И., Витер И.П., Нестеренко П.Н.*

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, 119991 Москва, Ленинские горы д.1, стр.3*  
[tikhomirova-tatyana@yandex.ru](mailto:tikhomirova-tatyana@yandex.ru)

Сорбенты на основе кремнезема, модифицированные органическими реагентами, благодаря жесткой широкопористой структуре матрицы отличаются хорошими кинетическими параметрами, а закрепленные на поверхности кремнезема реагенты-модификаторы обеспечивают высокую эффективность и селективность сорбционного извлечения микрокомпонентов.

Кремнезем, химически модифицированный реагентом с группами амидоксима (ХМК-АО), был использован для извлечения ряда переходных металлов. Установлено, что сорбция осуществляется за счет образования комплексов ионов металла с привитой группой сорбента. Применение ХМК-АО позволило разработать методики определения ванадия, молибдена и вольфрама в объектах с высоким солевым фоном при их низком содержании (морская вода) или в сложных по составу (легированные сталь), не требующих дополнительных операций для достижения эффективности и селективности извлечения.

Высокая селективность и скорость установления сорбционного равновесия, обратимость сорбции ионов переходных металлов обусловили возможность использования сорбента ХМК-АО в качестве неподвижной фазы в методе ВЭЖХ для разделения ионов металлов.

Сорбент синтезирован на основе кремнезема Силасорб С-600 (Суд 530-600 м<sup>2</sup>/г, d пор 4-8 нм, размером частиц 5 мкм). Емкость сорбента по данным потенциометрического титрования составила 0,56 ммоль/г. В качестве подвижной фазы использован раствор цитрата натрия, так как цитрат-ионы образуют с изученными металлами комплексы различной устойчивости в широком интервале рН. Сочетание комплексообразования ионов металлов на сорбенте с комплексообразованием в подвижной фазе создает дополнительные возможности для варьирования селективности разделения. Кроме того, цитратные комплексы ионов металлов характеризуются сравнительно высокими молярными коэффициентами поглощения ( $\epsilon_{254} = 8 \cdot 10^2 - 3,2 \cdot 10^3$ ) в УФ-области спектра, что позволило проводить прямое фотометрическое детектирование разделенных ионов металлов. Основными варьируемыми параметрами являлись кислотность и концентрация комплексообразующего реагента в подвижной фазе. Изучено хроматографическое поведение Cu(II), Fe(III), U(VI), Mo(VI), W(VI) в интервале рН 2-5, где наблюдаются наибольшие различия коэффициентов распределения этих ионов металлов. Установлено, что Co(II), Ni(II), Cd(II), Cr(III), Mn(II), которые в изученном интервале кислотности подвижной фазы слабо взаимодействуют с амидоксимными функциональными группами сорбента, практически не удерживались на колонке.

Возможность определения ионов металлов методом ВЭЖХ изучена на примере Mo(VI). Градуировочная зависимость линейна в области 20 – 500 нг. Абсолютный предел обнаружения равен 5 нг. Определению молибдена(VI) не мешают более чем 100-кратные количества Na, K, Ca, Mg, Co, Ni, Cd, Zn, 15-кратные количества Cu(II), а также 40-кратные количества сульфат- и карбонат-ионов и 400-кратные количества нитрат- и хлорид-ионов.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ СОРБЕНТОВ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

<sup>1</sup>Федянина О.Н., <sup>2</sup>Нестеренко П.Н.

<sup>1</sup>Химический факультет, Московский государственный университет,  
119992, Ленинские горы, Москва, Россия

<sup>2</sup>Австралийский научно-исследовательский центр по методам разделения,  
Университет Тасмании, Хобарт, Тасмания, 7001, Австралия  
Email: Pavel.Nesterenko@utas.edu.au

Поиск и разработка новых селективных и эффективных сорбентов остается одной из основных задач современной хроматографии. В последнее время все больше внимания уделяется таким свойствам сорбентов как химическая и механическая прочность, термостабильность и теплопроводность. И с этой точки зрения алмаз является идеальным материалом для использования в хроматографии.

Микродисперсные спеки детонационных наноалмазов (МСДН) представляют собой углеродсодержащие адсорбенты с диаметром пор  $d_{\text{пор}} = 1.2-7.5$  нм и высокой удельной поверхностью 150-250 м<sup>2</sup>/г. Химия детонационных наноалмазов сложная, на его поверхности сконцентрировано большое количество как полярных, так и неполярных функциональных групп. Это позволяет использовать МСДН в различных вариантах жидкостной хроматографии.

Несмотря на интенсивные исследования свойств синтетического алмаза, адсорбционные свойства алмаза до сих пор остаются слабоизученными, практически отсутствуют примеры их хроматографического применения.

Настоящая работа обобщает накопленные за последнее пятилетие знания в данной области исследования. Систематически изучены адсорбционные и хроматографические свойства МДСН, определены области его применения в жидкостной хроматографии, произведено сравнение его свойств со свойствами других сорбентов используемых в ВЭЖХ. Изучены закономерности хроматографического удерживания широкого круга веществ: алкилбензолов, диалкилфталатов, полиароматических углеводородов, фенолов, бензойных кислот, прекурсоров нуклеиновых кислот и других органических соединений. Всего в работе изучено около 100 органических соединений. Установлены закономерности удерживания веществ от природы элюента, содержания органического растворителя в ПФ, температуры хроматографической колонки, структуры молекулы сорбата и других факторов.

Определены условия для изократического разделения многокомпонентных смесей органических соединений в условиях нормально-фазовой и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Максимальная эффективность, полученная на колонке с МСДН в условиях НФ ВЭЖХ, составила 45000 теоретических тарелок/метр. Продемонстрирована возможность использования МСДН в жидкостной хроматографии при высоких температурах вплоть до 200°C. Также изучены ионообменные свойства сорбента.

Будем надеется, что через какое время алмаз займет достойное место среди широко используемых на сегодняшний день адсорбентов, найдет широкое практическое применение для решения конкретных аналитических задач и станет поистине лучшими друзьями не только девушек, но и хроматографистов.

# ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА И ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Хабаров В.Б.<sup>1</sup>, Панина Л.И.<sup>2</sup>, Чумичева О.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: Khabarov@phycche.ac.ru

<sup>2</sup>НИОКО "Биоэкомониторинг", Москва

<sup>3</sup>НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГБУ "НЦЗД" РАМН, Москва

В газовой хроматографии (ГХ) широко применяются термостойкие пористые полимерные сорбенты для разделения и концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред.

Изучены хроматографические свойства термостойкого пористого полимерного сорбента полифенилхиноксалина (ПФХ) [1] (табл. 1) для определения методом ГХ санитарно-химических характеристик полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и изделий на его основе (мг/м<sup>3</sup>, мг/кг). Методика предусматривает санитарно-химическую оценку изделий, содержащих ПАН-волокно, в моделированных условиях (табл. 2) и определение органических веществ в ПАН-волокне методом динамического парофазного анализа (табл. 3) – концентрирование и газохроматографическое разделение органических веществ на ПФХ.

Таблица 1. Физические свойства полифенилхиноксалина

Сорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, Å	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Температурный предел использования, °С
ПФХ	68,1	1600	1,25	0,13	320

Таблица 2. Санитарно-химическая оценка тканей, содержащих ПАН-волокно, в моделированных условиях при насыщенности 1 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, температуре 33 °С и газообмене 0,7 об/ч, мг/м<sup>3</sup>

№	Наименование ткани	Акрилонитрил, мг/м <sup>3</sup>
1	Костюмная ткань, содержащая 60 % ПАН-волокна и 40 % шерсти	0,03
2	Костюмная ткань, содержащая 52 % ПАН-волокна и 48% шерсти	0,01

ПДК<sub>с.с.</sub> акрилонитрила 0,03 мг/м<sup>3</sup>. Отн. погреш. измерений (P = 0,95, n = 5) акрилонитрила ± 5 %.

Определение органических веществ, содержащихся в ПАН-волокне и изделиях на его основе методом динамического парофазного анализа. Навеску ПАН-волокна 0,15 г или ткани 0,3 г помещают в камеру при температуре 100 °С, соединяют с патроном-концентратором с ПФХ и регулятором расхода. Экстрагирование органических веществ из образцов проводят в следующем режиме: 25 минут нагревают при температуре 100 °С камеру с образцом, затем через неё прокачивают азот со скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин в течение 6 минут. Количество анализов 8-12. Строят график зависимости lg C органического вещества от время (t) газовой экстракции. Для расчёта используют ниспадающий участок зависимости lg C (t). Концентрацию органического вещества (C, мг/кг) в образце рассчитывают по формуле:  $C = (S_0 \cdot K \cdot 1000) / m$ , где: S<sub>0</sub> – площадь пика определяемого вещества, полученная на графике lg C (t), экстраполяцией ниспадающего участка на ось абсцисс при t = 0; K – абсолютный градуировочный коэффициент определяемого вещества; m – масса образца, г.

Таблица 3. Содержание акрилонитрила в ПАН-волокне и костюмных тканях, мг/кг

№	Наименование ПАН-волокна или ткани	Акрилонитрил	Диметилформамид
1	ПАН-волокно марки Д белого цвета	0,40	4,1
2	ПАН-волокно марки С белого цвета	0,29	-
3	ПАН-волокно марки С белого цвета	0,32	-
4	ПАН-волокно марки С, содержащий сажу	0,60	-
5	Костюмная ткань, содержащая 60 % ПАН и 40 % шерсть	0,17	-
6	Костюмная ткань, содержащая 52 % ПАН и 48 % шерсть	0,12	-

В ПАН-волокне марки С не содержится диметилформамид. Отн. погрешность измерений (P= 0,95, n = 5) акрилонитрила ± 6,5 % и диметилформамида ± 5 %.

1. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И., Забельников Н.С. Сорбент для газовой хроматографии. А.С. СССР № 699422. Бюл. 1979. № 43.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИГАРЕТНЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ТВЁРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ

Халиков И.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», 249038, г. Обнинск Калужской области, ул. Победы, 4  
e-mail: post@typhoon.obninsk.ru*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к числу наиболее опасных загрязнителей природной среды, включая и водные объекты, в связи с их мутагенными и канцерогенными свойствами. Из сотен ПАУ, обнаруженных в объектах природной среды, в список приоритетных загрязнителей в развитых странах включены 16 соединений - по требованиям ЕС (Европейского сообщества) и ЕРА (Агентства по охране окружающей среды, США).

При определении ПАУ в водных объектах, как правило, требуется предварительная пробоподготовка образца. Одним из наиболее технологичных методов пробоподготовки является твердофазная экстракция (ТФЭ). Применение ТФЭ позволяет обрабатывать пробы большого объема с использованием сравнительно малых количеств сорбента, что в свою очередь требует меньшего расхода растворителей для последующей десорбции сконцентрированных соединений.

Целью настоящей работы являлась разработка простого, экономически эффективного и быстрого способа извлечения ПАУ из воды с помощью сигаретного фильтра. В ходе работы изучены условия сорбции разных концентраций ПАУ (смесь ЕРА 610 + 1-метилнафталин и бенз(е)пирен) из дистиллированной, водопроводной, речной и морской воды, и десорбции ПАУ с сорбента, определены оптимальные элюенты и условия элюирования.

Выделение ПАУ из воды проводили в динамическом режиме с помощью ТФЭ на полипропиленовых картриджах (1 мл, Supelco) с сорбентом (половина сигаретного фильтра LD, ацетатное волокно) и использования вакуумного манифолда VacMaster-10. Активацию и очистку картриджа проводили 1 мл этанола, с последующим уравниванием 1 мл бидистиллированной воды. Анализируемый образец воды (100 мл) с добавлением 1 мл этанола пропускали через картридж со скоростью около 5 мл/мин. Загрязнения вымывали 1 мл 20% этанола, далее картридж сушили под вакуумом в течение 3 мин и элюировали ПАУ (2x1 мл этанола).

Для идентификации и количественного определения 17 ПАУ использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием (детектор «RF-20А») и использованием детектора на диодной матрице («SPD-M20А»), что позволило обеспечить правильность идентификации. Измерения проводили на хроматографе «LC-20 Prominence» (Shimadzu) с колонкой Envirosep PP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) производства фирмы Phenomenex, и с предколонкой Kromasil фирмы Akzo Nobel, заполненной сорбентом C<sub>18</sub>, 5 мкм, в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 50% до 90%, при скорости потока 1 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем вводимой аликвоты – 10 мкл. С помощью программного обеспечения «LC Solution» устанавливали оптимальные длины волн поглощения и возбуждения.

Степень извлечения составляла для 2 и 5-6 ядерных ПАУ от 40 до 60% и для 3-4 ядерных - от 80 до 100%, используя разные концентрации.

Сигаретные фильтры обладают большим потенциалом для применения в ТФЭ из-за хороших адсорбционных свойств и низкой стоимости.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТАХ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Агеева Ю.А., Яшкин С.Н.*

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, physchem@samgtu.ru*

Углеродные адсорбенты с нанесенными слоями жидких фаз различной природы и полярности нашли применение в аналитической газовой хроматографии для определения микропримесей полярных веществ, повышения селективности разделения различных типов изомеров углеводородов и их производных, а также в анализе большой группы других органических соединений, включая карбоновые кислоты, фреоны, амины и т.д. Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование термодинамических характеристик сорбции (ТХС) производных адамантана на поверхности графитированной термической сажи (ГТС), модифицированной полиэтиленгликолем *Carbowax 20M* в условиях равновесной газовой хроматографии, а также установление роли различных типов межмолекулярных взаимодействий каркасных молекул в объеме полярной жидкости и на поверхности неспецифического адсорбента в суммарную энергию сорбции. Представляло интерес изучение селективности модифицированных углеродных адсорбентов по отношению к структурным и пространственным изомерам в ряду производных адамантана.

Показано, что в случае модифицированной ГТС степень разделения структурных изомеров производных адамантана заметно выше по сравнению с исходной ГТС, при этом модифицирование поверхности приводит к существенному уменьшению времен удерживания адсорбатов. Исследована термодинамика удерживания адамантансодержащих соединений на ГТС, модифицированной полиэтиленгликолем марки *Carbowax 20M*. Был установлен молекулярный механизм разделения и сделан вывод о большей структурной селективности смешанного адсорбента по сравнению с удерживанием на исходных *Carbowax 20M* и ГТС. Показано, что нанесение полярной НЖФ на углеродный носитель значительно повышает ТХС функциональных производных адамантана по сравнению с системой "полярная НЖФ – инертный носитель", что свидетельствует о заметном вкладе адсорбции на углеродной поверхности в суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия. Выполнен подробный термодинамический анализ степени влияния углеродной поверхности на характеристики удерживания в системе "каркасная молекула-полиэтиленгликоль-ГТС". Порядок выхода производных адамантана на колонках с ГТС, модифицированной полиэтиленгликолем, совпадает с адсорбцией на чистой ГТС и отличается от удерживания на колонках с полиэтиленгликолем, нанесенным на инертный носитель. Установлено, что замена инертного носителя углеродным адсорбентом приводит к изменению положительного характера отклонений от идеальности в растворах "каркасная молекула-полиэтиленгликоль" на отрицательный, при этом доминирующий вклад энтальпийного фактора в избыточную свободную энергию смешения сменяется на энтропийный. Несмотря на наблюдаемые различия в порядке элюирования изомеров и отдельных групп соединений на сорбентах *Carbowax 20M+Carbopack B-DA* и *Carbowax 20M+Supelcoport*, заметного увеличения степени разделения изомеров производных адамантана при нанесении полислоев *Carbowax 20M* на углеродный носитель нами не обнаружено. По-видимому, описанное в литературе возрастание степени разделения характерно для сорбентов с нанесенными монослоями модификатора, когда практически нивелируется вклад абсорбции в суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем, значительное увеличение ТХС при замене инертного твердого носителя углеродным материалом существенно повышает сорбционную емкость исследованных систем, что может найти применение при разработке новых методов концентрирования органических соединений на рассмотренных смешанных сорбентах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97002-р\_поволжье\_а)*

## АДСОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ДИМЕТИЛАМИНОАДАМАНТАНОВ НА КОЛОНКАХ С ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕЙ

*Яшкина Е.А., Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Климочкин Ю.Н.  
ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, physchem@samgtu.ru*

Особое место среди производных адамантана занимают аминокпроизводные, характеризующиеся широким спектром физиологического действия и нашедшие применение в качестве высокоэффективных лекарственных препаратов. Несмотря на достигнутые успехи в хроматографическом определении этой группы веществ, нерешенными остаются вопросы разделения и выделения отдельных изомеров из сложных синтетических смесей, особенно стереоизомеров, что негативно сказывается на качестве получаемых конечных лекарственных форм. Целью настоящей работы явилось газохроматографическое и молекулярно-статистическое исследование адсорбции изомерных молекул диметиламиноадамantanов (в частности, используемого в качестве лекарственного препарата *мемантина* и его изомеров) на поверхности графитированной термической сажи (ГТС) и оценка селективности этого адсорбента при разделении рассмотренных соединений.

На основании полученных экспериментальных данных (использовали стеклянную микронасадочную колонку, размером 1.00 м × 1.5 мм, заполненную обработанной водородом ГТС марки *Carbopack C HT* (60-80 меш.;  $s_{уд}=10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) [1]) можно сделать вывод о том, что на удерживание изомерных метиламиноадамantanов на базисной грани графита в значительной степени влияет положение аминокгруппы, а также число и взаимная ориентация метильных групп в молекуле адсорбата. Установлено, что изомерные *цис-/транс-2,5-диметил-1-аминоадамantanы* заметно различаются по величинам ТХА, что хорошо согласуется с ранее полученными нами данными по разделению смеси изоструктурных *цис/транс-1,3,4-триметиладамantanов*. Степень разделения *цис/транс-2,5-диметил-1-аминоадамantanов* при средней температуре хроматографического эксперимента (433 К) составляет  $\alpha_{цис-/транс-}=1.72$ , что близко к аналогичной величине для изомеров 1,3,4-триметиладамantanа ( $\alpha_{цис-/транс-}=1.98$ ). Высокая структурная селективность ГТС наблюдается и при сопоставлении параметров удерживания структурных изомеров. Так, установлено, что *цис*-изомер 2,5-диметил-1-аминоадамantanа взаимодействует с поверхностью графита слабее, а *транс*-изомер, напротив, сильнее по сравнению с *мемантином*. При этом степень разделения изомеров ( $\alpha_{мемантин/цис-}=1.36$  и  $\alpha_{транс-/мемантин}=1.26$ ) указывает на возможность их практически полного разделения на использованной микронасадочной колонке с *Carbopack C HT*.

С помощью молекулярно-статистических расчетов показано, что аминокгруппа обладает более высоким адсорбционным потенциалом по сравнению с метильной группой при взаимодействии с поверхностью графита. Показано, что рассчитанные методами молекулярной статистики значения параметры адсорбции могут быть использованы при газохроматографической идентификации продуктов аминирования смеси *Z,E*-изомеров 1,4-диметиладамantanа и 1,3-диметиладамantanа без использования стандартных образцов отдельных стереоизомеров. Кроме того, экспериментально и теоретически были определены значения равновесных теплот и энтропий адсорбции молекул диметиламиноадамantanов на графите. Установлена взаимосвязь между геометрическим строением молекул исследованных адсорбатов и значения их термодинамических характеристик адсорбции на базисной грани графита. Выполненный теоретический анализ величин удерживания позволил объяснить наблюдаемый порядок выхода отдельных изомеров и сделать вывод о вкладе различных факторов в суммарную энергию их межмолекулярного взаимодействия с графитоподобной поверхностью.

[1] С.Н. Яшкин, Е.А. Яшкина, Д.А. Светлов, Ю.Н. Климочкин // Изв. РАН. Сер. хим., 2013, Т.61, №3, С.567.

## УДЕРЖИВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В УСЛОВИЯХ ГАХ И ВЭЖХ

*Светлов Д.А., Галчанская А.А., Яшкин С.Н.*

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, physchem@samgtu.ru*

Цинхониновые кислоты являются перспективными соединениями для фармацевтической индустрии, некоторые представители которых уже нашли применение в качестве высокоэффективных лекарственных препаратов. Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей удерживания и адсорбции молекул различных производных цинхониновых кислот на поверхности углеродных адсорбентов в условиях равновесных ГАХ и ВЭЖХ.

В условиях ГАХ на микронасадочных колонках (250 мм×1 мм) с графитированной термической сажей (ГТС) (*Carbopack C HT*) определены константы адсорбционного равновесия, теплоты и энтропии адсорбции, а также индексы удерживания производных 4-хинолинкарбоневой кислоты с различными функциональными группами в 2- и 6-положениях хинолинового фрагмента. Показано влияние природы и числа функциональных групп, а также особенностей геометрического строения на закономерности удерживания рассмотренных соединений. Определены вклады различных заместителей в значения термодинамических параметров удерживания (ТХУ). Установлено, что вклады заместителей в ТХУ, расположенных в 2-положении хинолинового фрагмента заметно отличается от аналогичных величин, полученных для изоструктурных производных нафталина, что связано с особенностями распределения электронной плотности в гетероциклической системе. Полученные газохроматографические величины удерживания производных цинхониновых кислот могут быть использованы для разработки ГХ-методик их определения и концентрирования из различных объектов, включая лекарственные препараты и биологические жидкости.

В условиях равновесной ВЭЖХ на колонках с пористым графитоподобным адсорбентом *Hypercarb* из среды различных элюентов определены величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции большой группы производных 4-хинолинкарбоневых кислот. Обсуждено влияние температуры и природы элюента на степень разделения близких по строению изомерных соединений. Показано, что введение в состав подвижной фазы добавок  $\alpha(\beta)$ -ЦД в количестве, необходимом для образования комплексов включения "сорбат- $\alpha(\beta)$ -ЦД" в соотношении 1:1 оказывает заметное влияние на значения ТХУ, что отражается на порядке элюирования соединений из колонки с *Hypercarb*. Показано, что с молекулами  $\beta$ -ЦД комплексы включения образуются более прочные по сравнению с  $\alpha$ -ЦД. Впервые в интервале температур 20°C-60°C определены константы устойчивости комплексов "сорбат- $\alpha(\beta)$ -ЦД" и параметры их температурных зависимостей. Установлено, что основным фактором, определяющим связывание молекул производных хинолина с  $\alpha(\beta)$ -ЦД является энтропийный фактор, оказывающий доминирующее влияние на разделение рассмотренных соединений в присутствии добавок  $\alpha(\beta)$ -ЦД.

В рамках молекулярно-статистической теории адсорбции рассчитаны равновесные значения констант адсорбционного равновесия "адсорбат-графит", а также теплоты и энтропии адсорбции. В значения атом-атомных потенциалов атомов N и C введены поправки, учитывающие реализацию внутримолекулярных взаимодействий заместителей в хинолиновом фрагменте. Полученные данные сопоставлены с экспериментальными величинами. Сделан вывод о пригодности использования теоретических величин ТХУ для априорной оценки величин удерживания производных цинхониновых на углеродных адсорбентах из газовой (ГАХ) и жидкой (ВЭЖХ) сред. Показано, что в случае ВЭЖХ данные мол.-статистических расчетов хорошо коррелируют с экспериментальными величинами, полученными при адсорбции из среды метанол-вода.

## 8. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ, МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ХЕМОМЕТРИКА В ХРОМАТОГРАФИИ

### К ВОПРОСУ О ТЕРМИНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Комарова Н.В.

Группа компаний «Люмэкс», 192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 70, корп. 2, knv@lumex.ru

В докладе обсуждаются общие и частные вопросы терминологии, относящейся к электромиграционным методам, реализуемым в капиллярах.

Несмотря на имеющиеся для капиллярных электромиграционных методов рекомендации ИЮПАК от 2003 г. в части англоязычных терминов и определений, отметим, что они охватывают только самые распространенные методы и минимальный набор терминов, аббревиатур и символов. Для такого динамично развивающегося направления в группе сепарационных методов это непростительно мало и требует актуализации.

Российская терминология для капиллярных электромиграционных методов все еще формируется и до сих пор не закреплена даже на уровне главных наименований и символов. В качестве основных источников терминов выступают научные специализированные иностранные (англоязычные) журналы, и такая тенденция понятна с точки зрения гармонизации научной терминологии, наименований и понятий. Английские термины в подавляющем большинстве случаев обретают логичные русские эквиваленты. Однако богатство русского языка играет с некоторыми исследователями злую шутку при отсутствии рамок, установленных отечественными терминологическими комитетами. Очевидно, что русскоязычный сленг и профессионализмы, рожденные среди специалистов, использующих в работе капиллярные электромиграционные методы, должны таковыми и оставаться, не проникая в научные и учебные издания.

Ввиду активного развития электромиграционных методов и появления новых способов и алгоритмов, в том числе различных вариантов on-line концентрирования, отмечено отсутствие по ряду направлений русских эквивалентов, что, временно можно компенсировать, например, употреблением русского варианта (прямого перевода с английского) вместе с английской версией.

Использование термина *капиллярный электрофорез* в качестве общего термина для всех капиллярных электромиграционных методов не рекомендовано ИЮПАК, поскольку некоторые из объединенных этим словосочетанием методов (капиллярный гель-электрофорез, капиллярный аффинный электрофорез, капиллярная изоэлектрическая фокусировка) имеют отличные от электрофореза принципы разделения.

Нам же представляется, что термин *капиллярный электрофорез* может являться объединяющим в случаях, когда в учебной или научной литературе нужно описать всё многообразие электромиграционных методов, реализуемых в капиллярах. В то же время при обсуждении конкретных механизмов и принципов разделений следует приводить четкие названия методов, например, мицеллярная электрокинетическая хроматография.

Будут приведены термины, устоявшиеся в российской практике для капиллярного электрофореза, и предложения для «черного списка» терминов. Также собрана небольшая коллекция забавных терминов, используемых нашими исследователями в публикациях. Подготовлены предложения в НСАХ.

## ХЕМОМЕТРИКА В ОЦЕНКЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Занозина И.И., Спиридонова И.В., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю., Дискина Д.Е.*

*Открытое акционерное общество «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»*

*446200, Самарская область, г.Новокуйбышевск, ул.Научная, 1*

*[zanzoinaii@svniinp.ru](mailto:zanzoinaii@svniinp.ru), [zanzoinaii@mail.ru](mailto:zanzoinaii@mail.ru)*

В аналитической службе ОАО «СвНИИ НП» более 50-ти лет ведутся работы по сопоставительной оценке качества различных техногенных материалов: нефть, сырьевые потоки технологических процессов, масла, присадки и т.д.. Кроме того, накоплен богатый опыт применения элементов математической статистики для решения определенных задач, поставленных технологами. В отдельных случаях экспрессность газохроматографического (ГХ) анализа и малое количество исследуемого образца на испытание играют важную роль в коммерциализации технологических процессов, когда расчётные методы для оценки характеристик объектов получают статус общепризнанных.

На данный момент самый простой пример использования хемометрики в процессе компаундирования товарных топлив - получение расчётных эксплуатационных характеристик бензиновых фракций на основе результатов детального ГХ-анализа. Надо отметить, что применение метода прямого ГХ-анализа нефтяных дистиллятов без предварительного выделения парафинового концентрата, разработанного нами, позволило в ходе отработки технологического режима производства основы рабочей жидкости РЖ-8 установить корреляционные зависимости между фракционным составом, содержанием и соотношением n-алканов, температурой застывания целевого продукта и минимизировать затраты на аналитический контроль. В ходе создания противозадирной присадки и обеспечения оперативного контроля реакций синтеза была выполнена работа по оценке противозадирных свойств получаемого объекта на основе ГХ-идентификации и соответствующего уравнения.

Кроме того, в сообщении будут приведены конкретные примеры взаимозаменяемости расчётных методов на основе хроматографических данных и традиционных (длительных, ресурсозатратных).

Необходимо заметить, что ещё в 1973 году Д.Е. Дискиной в диссертационной работе впервые «для всех разработанных методик дана статистическая оценка точности», в 1975 году ей оформлено пособие «Использование элементов математической статистики для решения определенных задач газовой хроматографии», которое по сей день находит применение при оценке надежности результатов измерений широкого ряда физико-химических методов исследований.

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ АНИОНОВ

*Гурский В.С., Харитонов Е.Ю.*

*ФГУП «НИТИ им. А.П.Александрова», г.Сосновый Бор, gurskyvs@yandex.ru*

Определение анионов в воде высокой чистоты является одной из наиболее важных задач, решаемых с использованием ионной хроматографии. При практической разработке методик анионного анализа воды высокой чистоты возникает ряд специфических проблем, от правильного решения которых во многом зависит достоверность получаемых результатов. К таким проблемам следует отнести, прежде всего, отбор и хранение анализируемых проб, осуществление градуировки хроматографов, установление точностных характеристик разрабатываемых методик. В настоящем докладе обобщены результаты экспериментальных работ по разработке и метрологической аттестации методик измерения содержания анионов в высокочистых водных сред атомных электростанций.

Эспериментально установлено, что при содержании анионных компонентов в анализируемых пробах на уровне (0.3 - 0.5) ppb реализация достоверного анализа в пробоотборном режиме возможна только с применением специальных мер предосторожности, предотвращающих случайное загрязнение проб. Определение меньших концентраций возможно только в режиме анализа on-line.

В соответствии с действующими нормативными документами обоснована допустимость реализации градуировки хроматографа методом калибровки по одной точке (для случая анионного анализа с прямым вводом проб, щелочным элюентом и подавлением фоновой проводимости). Это позволяет снять проблему приготовления градуировочных растворов с концентрациями менее 1-2 ppb.

При проведении метрологической аттестации методик для установления характеристик погрешности измерения (показатели повторяемости, воспроизводимости, точности) обосновано использование метода стандартных добавок в рабочие пробы. Для получения достоверных результатов при реализации этого метода в области микроконцентраций предложены и экспериментально апробированы схемы автоматизированного приготовления проб с добавками с использованием гидравлической схемы хроматографа, в которую вводятся многопортовые краны-переключатели потоков. Представлены экспериментальные данные по оценке метрологических характеристик методики определения концентрации хлорид-ионов в диапазоне концентраций (0.1-1.0) ppb. Приведены результаты анализа технологических сред АЭС.

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПЕРЕМЕННЫМИ УСЛОВИЯМИ АНАЛИЗА

Прудковский А.Г.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),  
119991 г. Москва, ул. Косыгина, д.19, [prudkovsky@gmail.com](mailto:prudkovsky@gmail.com)

Моделирование сорбционного обмена в колонке – весьма сложная задача, требующая разных подходов для разных условий этого обмена. При этом есть нечто общее, что можно увидеть, перейдя к предельно малым концентрациям исследуемых компонентов пробы. В этом приближении уравнения хроматографии можно считать линейными, что весьма упрощает задачу, делая возможным унификацию модели для самых разных видов хроматографии. В линейном приближении не учитываются сложные нелинейные эффекты хроматографии, влияния одного компонента пробы на другой, зато можно рассмотреть достаточно сложные превращения одного и того же компонента. Превращения могут быть как химические (диссоциация, комплексообразование), так и фазовые (растворение) и чисто сорбционные, например, в газовой хроматографии условия сорбции зависят от того каким боком сорбируется молекула...

Систему уравнений абстрактного хроматографического процесса (для одного компонента) в колонке длины  $L$  можно представить в виде уравнения весьма напоминающего матричное уравнение Шредингера:

$$h \frac{\partial c_i}{\partial t} = \hat{A}_{ij}(x,t)c_j - h\delta_i \frac{\partial}{\partial x}(v(x,t)c_i) + h^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i(x,t) \frac{\partial c_i}{\partial x} \right),$$

где  $c_i$  - вероятности нахождения вещества данного компонента в одной из форм и/или фаз,  $h$  - малый параметр, определяющий высокоэффективность хроматографии ( $h = V_{\text{ЭТТ}}/L$ ),  $v$  - скорость подвижной фазы,  $\delta_i = 1$  для вещества компонента в подвижной фазе и нулю – для вещества на неподвижном сорбенте,  $\hat{A}_{ij}$  матрица перехода компонента в разные фазы и формы,  $D_i$  коэффициент продольной диффузии.

Приведенное уравнение принципиально отличается от уравнения Шредингера тем, что матрица  $\hat{A}_{ij}$  - несимметрична (неэрмитова) и вырождена  $\sum_i A_{ij} \equiv 0$  для любого  $j$ . Последнее есть следствие закона сохранения вещества пробы (предполагается, что проба не поглощается сорбентом).

При этих условиях возможно применение асимптотических методов, позволяющих найти положение и дисперсию пика компонента на хроматограмме. Результирующие формулы применимы к любому виду хроматографии ВЭЖХ, газовой... Формулы для дисперсии позволяют учесть как эффект диффузионного расширения пика, так и градиентную фокусировку, связанную с разницей скоростей переднего и заднего фронтов зоны пробы в колонке.

Выведенные формулы позволили обобщить методы изократической оптимизации, использующие динамическую карту хроматографической системы, на переменные режимы анализа. Алгоритмы оптимизации градиентной ионной хроматографии позволяют не только сократить общее время, но и в некоторых случаях добиться разрешения пиков в «запрещённых» областях, где изократические режимы неприменимы.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ОПИСАНИИ ФОРМЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

*Ларин С. Л.<sup>1</sup>, Романенко С. В.<sup>1</sup>, Сурсякова В. В.<sup>2</sup>, Бурмакина Г. В.<sup>2</sup>, Рубайло А. И.<sup>2</sup>,*

<sup>1</sup> *Томский политехнический университет,*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: larin@tpu.ru*

<sup>2</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН,*

*660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 24*

Моделирование аналитических сигналов (АС) актуально при изучении разрешающей способности аналитического метода, а также систематической погрешности, вносимой каким-либо способом математической обработки аналитического сигнала. При этом случайная составляющая погрешности нивелируется и появляется возможность плавного изменения размера АС и его формы. Феноменологические модели аналитических пиков позволяют достаточно точно описать практически любой аналитический пик и становится возможным использование таких моделей для моделирования аналитического эксперимента.

В хроматографии и капиллярном электрофорезе наиболее распространенной моделью является экспоненциально модифицированный пик Гаусса (ЭМГ). Наибольшее распространение получило выражение, в которое входит функция ошибок (erf). Достоинством этих моделей является способность достаточно точно описывать хроматографические пики. Несмотря на это, у этих функций есть ряд существенных недостатков: сложные соотношения между параметрами модели и характеристиками (свойствами) пика, а также необходимость использования функции ошибок (erf), которая представляет собой не имеющий аналитического решения интеграл. Также, достаточно часто используется разложение пика по Грам — Шарле (Gramm — Charlier) и восьмипараметрическая модель, предложенная Чеслером (Chesler) и Кремом (Cram). Обе модели являются достаточно универсальными, однако значения параметров не должны выходить за определенные пределы, иначе на модельной кривой появятся дополнительные максимумы и перегибы и выражение становится непригодным для описания экспериментальных пиков.

Предлагаемая авторами работы [Романенко С. В., Стромберг А. Г. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 11. С. 1144–1148.] классификация не только систематизирует разрозненные ранее аппроксимационные модели аналитических пиков, но и позволяет увидеть пути получения новых моделей, обладающих необходимыми для исследователя свойствами.

На основе этой классификации нами было проведено исследование применимости указанных моделей для моделирования аналитических сигналов в хроматографии и капиллярном электрофорезе. Показано, что не все модели способны адекватно описать рассмотренные группы пиков во всем изученном диапазоне концентраций и наиболее пригодными являются модели на основе модифицированного пика Гаусса. Число параметров окончательной модели может быть от трех до девяти. На практике достаточно шести параметров для получения модели, адекватно описывающей практически любой реальный пик и имеющей достаточную гибкость, чтобы учесть варьирование формы пика внутри этой группы аналитических сигналов. Преимуществом предложенных моделей является низкая вычислительная сложность, все параметры модели связаны с геометрическими параметрами пика (полуширина, высота, несимметричность и т.д.), отсутствует влияние параметров функции друг на друга, кроме того, при любом возможном значении параметров функция сохраняет форму пика и на модельной кривой не появляются дополнительных максимумов и перегибов.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В ФОРМЕ ГЛИЦИНА

*Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф.  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,  
394006, Воронеж, Университетская пл. 1  
E-mail: bev5105@yandex.ru; lsnechaeva06@yandex.ru*

Структура ионообменников на микроскопическом уровне определяет механизм многих процессов, происходящих с их участием. Например, организация молекул воды вблизи фиксированного и подвижного ионов в ионообменнике обуславливает особенности механизма удерживания при хроматографическом разделении на ионообменниках, причины различия эффективности ионообменников для целей концентрирования веществ и др. В работе выполнено квантово-химическое и молекулярно-динамическое исследование структуры ионной пары сульфокатионообменника КУ-2 в форме глицина. Для установления взаимного расположения фиксированного и подвижного ионов в структуре сульфокатионообменника в форме глицина проведена оптимизация и рассчитаны ИК спектры приближенных фрагментов данного катионообменника с контактной и гидраторазделенной ионными парами с использованием программы Gaussian03, расчетной модели HF/6-311G(d,p) и модели сольватации РСМ (модель поляризационного континуума Tomasi). Исследовались безводная структура и структуры с четырьмя, шестью и десятью молекулами воды, дальнейшее увеличение числа молекул воды не влияет на частоты колебаний сульфонатной группы. Анализ ИК спектров оптимизированных фрагментов сульфокатионообменника с показал, что рассчитанные значения расщепления дублета асимметричных колебаний сульфонатной группы фрагментов катионообменника с гидраторазделенной ионной парой значительно лучше согласуются с экспериментальными, чем для структур с контактной ионной парой.

На следующем этапе работы проведено молекулярно-динамическое моделирование структуры фрагмента сульфокатионообменника в форме аминокислоты. Исследуемая модель включала в себя одно составное повторяющееся звено сульфокатионообменника в форме глицина, помещенное в водное окружение. В качестве начальной структуры исследуемого ионообменника была выбрана структура с контактной ионной парой. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что до времени эволюции системы 6150 пс взаимное расположение фиксированного и подвижного иона осциллирует между контактной ионной парой и гидраторазделенной ионной парой. Далее образуется гидраторазделенная пара, которая сохраняется до конца расчета (10000 пс).

Расчеты, проведенные методами квантовой химии и молекулярной динамики, указывают на диссоциацию ионной пары сульфокатионообменника в форме глицина. Наличие молекул воды между противоионами позволяет сделать вывод, что при хроматографическом разделении аминокислот на сульфокатионообменнике удерживание катиона глицина осуществляется не только за счет электростатического взаимодействия фиксированного и подвижного иона, но и за счет водородной связи между их гидратными оболочками. Энергия активации транспортного акта противоиона для системы с диссоциированной ионной парой представляет собой сумму энергий разрыва водородной и ионной связей. Подсчитано, что энергия водородной связи на порядок больше энергии электростатического взаимодействия и вносит больший вклад в энергию активации транспорта аминокислоты в ионообменнике.

## ОСОБЕННОСТИ ГРАДУИРОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ МЕТОДОМ ИМИТИРОВАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

*Лобачев А.Л., Боровков П.Н., Фомина Н.В.*

*ФГБОУ ВПО Самарский государственный университет*

*443011. Россия, Самарская обл., г.о. Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1, [lobachev@samsu.ru](mailto:lobachev@samsu.ru)*

В настоящее время метод имитированной дистилляции является практически безальтернативным при определении фракционного состава нефти не только в условиях приемки-сдачи нефтяного сырья, но и в контроле технологических процессов ее переработки в режиме реального времени. Традиционные способы определения фракционного состава нефти не только не позволяют получать необходимую информацию оперативно, но и ограничены максимальными значениями температур кипения фракций 300 — 350°С.

Нами проведена работа по адаптации методики определения фракционного состава нефти методом имитированной дистилляции с использованием газового хроматографа TRACE GC ULTRA в соответствии с требованиями международных стандартов. В настоящее время в РФ отсутствуют ГОСТ для установления фракционного состава газохроматографическими методами. Обычно при выполнении таких работ руководствуются ASTM D 2887, ASTM D 3710, ASTM D 5307.

Работа проводилась с использованием аналитической системы сбора и обработки данных Chrom-Card, инжектора для прямого ввода образца непосредственно в капиллярную колонку, термоустойчивой неполярной капиллярной колонки MXT – 1 Silicosteel, длиной 6 м и диаметром 0,53мм (толщина слоя диметилполисилоксана — 0,15 мкм). Детектор — ПИД. Все используемые в работе газы (газ-носитель гелий, водород, воздух) были высокочистыми. Проба нефти растворялась в хроматографически чистом сероуглероде. Температура термостата колонок поднималась от -25°С до 350°С, градиент 15°С/мин.

Обеспечение правильности результатов определения фракционного состава нефти при использовании метода имитированной дистилляции возможно при выполнении следующих требований:

1. Контроль правильности выбора условий разделения в соответствии с ASTM D 2887.
2. Использование для получения калибровочных коэффициентов не менее 2 градуировочных смесей, имеющих разный фракционный состав.
3. Обязательный анализ холостой пробы сероуглерода для корреляции базовой линии.

Полученная нами кривая истинных температур кипения нефтяного сырья одного из месторождений Волгоградской области позволяет заключить, что выход бензиновой фракции (140°С) составляет около 30%, керосиновой (140-240°С) около 30% и дизельной (240-350°С) около 35%.

Таким образом, подобраны оптимальные условия определения фракционного состава нефти методом имитированной дистилляции на газовом хроматографе TRACE GC ULTRA. Установлено, что указанный хроматограф с имеющейся в комплекте колонкой и при данных условиях хроматографического разделения может использоваться для определения фракционного состава нефти в соответствии с ASTM D 2887.

Для референтной смеси (ГСО (C<sub>6</sub> – C<sub>44</sub>) + PW 500) получены градуировочные характеристики, позволяющие в дальнейшем определять фракционный состав образцов нефти различных месторождений.

Проведен анализ двух образцов нефти Волгоградского месторождения. Показано, что результаты определения фракционного состава нефти методом имитированной дистилляции (хроматограф TRACE GC ULTRA) полностью совпадают с результатами, полученными с использованием классических методов дистилляции (установка АРН 2, ДВУ и атмосферная перегонка).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКОВ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭФИРОВ *o*-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

<sup>1,2</sup>Крылов В. А., <sup>1</sup>Волкова В. В.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, 603950

<sup>2</sup>Институт химии высококипящих веществ Российской академии наук, г. Нижний Новгород ул. Троицына, д. 49, 603950  
k658995@mail.ru

Эфиры *o*-фталевой кислоты (*o*-фталаты) – широко распространенные соединения, опасные для здоровья в микроколичествах, поэтому их определение весьма актуально. Фталаты входят в состав большинства полимеров в качестве пластификаторов, их содержание может достигать 60 %. Из полимеров фталаты могут поступать в воду, воздух и пищевые продукты. Из-за широкого распространения эфиров фталевой кислоты в окружающей среде и материалах при их определении велика вероятность возникновения систематических погрешностей. Нами исследованы источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении фталатов.

Основной источник погрешностей связан с поступлением диалкилфталатов в газ-носитель и пробу из септы испарителя. Чаще всего идентифицируются дибутил- и бис-(2-этилгексил)фталат. Нами показано, что значения скорости поступления дибутилфталата, при контакте септ с жидким четыреххлористым углеродом, из септ Thermo Finnigan, SGE, Agilent и отечественного производства составляют  $8 \cdot 10^{-8}$  –  $2 \cdot 10^{-3}$ , а бис-(2-этилгексил)фталата –  $3 \cdot 10^{-7}$  –  $3 \cdot 10^{-3}$  мг·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>. Наибольшее поступление наблюдается из септ отечественного производства. Вспомогательные вещества, применяемые в газохроматографическом анализе также могут содержать диалкилфталаты. В промышленных растворителях часто присутствуют дибутилфталат и бис-(2-этилгексил)фталат, их концентрации находятся в интервале  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мас. %. Содержание диэтилфталата-денатуратора в этаноле может достигать  $10^{-2}$  мас. %.

Для эфиров фталевой кислоты в водной среде характерен гидролиз. Хранение образцов приводит к заниженным результатам анализа исследуемых водных растворов. Нами показано, что за 25 суток исследованные *o*-фталаты практически полностью гидролизуются в водном растворе.

В настоящем исследовании для уменьшения поступления эфиров *o*-фталевой кислоты в газ-носитель при анализе водных образцов использовали септы Agilent 5183-4757. Для этого также применена специальная насадка для испарителя фирмы Merlin. Очисткой растворителей методом релеевой дистилляции нами получены экстрагенты с содержанием примесей ниже пределов хромато-масс-спектрометрического обнаружения. Хранение образцов осуществляли в стеклянных ампулах с притертыми пробками. В результате достигнуты пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бис-(2-этилгексил)фталата и динонилфталата в сочетании с микроэкстракционным концентрированием –  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мг/л, что в 1.5 - 10 раз лучше, чем при других методах микроэкстракционного концентрирования.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-00524-а).*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОЛИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Канатьева А.Ю., Королев А.А., Дианов М.Е., Курганов А.А.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) 119999, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29*

[kanatieva@ips.ac.ru](mailto:kanatieva@ips.ac.ru)

С использованием кинетических кривых в форме зависимости Поппе, которая показывает зависимость времени удерживания несорбирующегося вещества, отнесенного к числу теоретических тарелок (ВТТ), от максимально возможного числа ТТ для данной системы при данной скорости потока подвижной фазы [1]  $t_0/N = f(N_{\max})$ , проведен анализ эффективности монолитных полимерных сорбентов на основе диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), полученных в кварцевых капиллярах, для работы в режиме газовой хроматографии высокого давления. Величины времени теоретической тарелки ВТТ и максимального числа тарелок оказываются в значительной степени зависящими от таких параметров синтеза полимерного монолита как относительное количество мономера в исходной смеси, температура и время полимеризации. Использование кинетических кривых позволяет выявить условия синтеза, способствующие получению сорбентов, наиболее подходящих как для проведения высокоскоростных анализов, так и для достижения наибольшей эффективности разделения. Показано, что построение кинетической кривой в ГХ на основании данных кривой Ван-Деемтера требует учета сжимаемости подвижной фазы.

В качестве примера подробно рассмотрено влияние температуры синтеза монолита на его разделяющие свойства. Синтез монолитных капиллярных колонок проводили по методике, описанной в работе [2]. Измеренные кинетические кривые для монолитных капиллярных колонок, синтезированных при различных температурах полимеризации, показывают, что наиболее пологая кривая наблюдается для колонки, синтезированной при 70°C. Среди полученных колонок эта колонка позволяет получить наибольшее число ТТ при минимальной величине ВТТ в области наибольшей эффективности при значениях  $N_{\max} > 13\ 000$ . В то же время эта колонка при  $N_{\max} < 3\ 000$  обладает минимальной кинетической эффективностью из четырех синтезированных. Минимальное значение ВТТ позволяет получить колонка, синтезированная при 77°C. Выбор между системами с минимальным значением ВТТ (т.е. с наиболее скоростными анализами) и максимальным значением  $N_{\max}$  (т.е. с наибольшей эффективностью) должен осуществляться с учетом конкретной задачи. Рассмотрено также изменение кинетических кривых для монолитных полимерных сорбентов, полученных при использовании различных относительных количеств мономера в исходной полимеризационной смеси. Показано, что увеличение доли мономера приводит к смещению кривой Поппе в область более низких значений как для ВТТ (т.е. к возможности проведения скоростных анализов), так и для величин  $N_{\max}$  (т.е. к снижению общей эффективности системы).

### Литература:

1. *Poppe H.* // J. Chromator. A. 1997. V. 778. P. 3
2. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543 [Russian J. Phys. Chem. 79 (3). 457 (2005).]

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ПИКОВ ПРИ МНОГОКАНАЛЬНОМ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

*Туров Ю.П.,*

*Сургутский государственный университет*

*628412 Сургут просп. Ленина,1 [yuri\\_tom@rambler.ru](mailto:yuri_tom@rambler.ru)*

Использование многоканальных детекторов – масс-спектральных, эмиссионных и абсорбционных спектроскопических, люминесцентных – в различных видах хроматографии существенно расширили возможности метода за счет снижения требований к обязательному полному разделению хроматографических зон анализов на выходе из колонки. В случае наличия уникальных аналитических признаков в спектрах компонентов, свободных от наложения со стороны спектров не полностью разделенных хроматографически соседей, задача сводится только к необходимости проведения соответствующей калибровки.

Значительно сложнее решить задачу разделения перекрывающихся пиков при отсутствии свободных от наложения аналитических признаков. Этой проблеме посвящено большое количество публикаций, но предлагаемые решения носят, как правило, частный характер, позволяя решить задачу при выполнении дополнительных условий – если известны априори формы контуров элюирования перекрывающихся сигналов, если не совпадают максимумы перекрытых хроматографических пиков, если заранее известны спектры компонентов и т.п.

В настоящем сообщении предлагается метод разделения эволюционирующих хроматографических сигналов, свободный от априорных ограничений – не требующий предварительного знания спектров компонентов, знания или предположений о форме неразделенных хроматографических пиков, допускающий возможность разделения хроматографических пиков с полностью совпадающими максимумами (но с различающимися формами контуров элюирования), и не требующий наличия свободных от наложения аналитических признаков. Единственное, но вполне естественное требование – различие набора спектральных признаков компонентов – их спектры должны отличаться друг от друга.

Основой предлагаемого метода является целенаправленное преобразование решения задачи абстрактного факторного анализа – ортогонального разложения (в соответствии с теоремой Эккарта-Янга) матрицы данных, составленной из спектров-составляющих многоканального хроматографического детектора, полученных в различных точках смесового пика в последовательные моменты времени его элюирования. Алгоритм решения включает следующие этапы: формирование и нормировку исходной матрицы данных; сингулярное разложение этой матрицы и получение решения абстрактного факторного анализа; определение числа компонентов в неразделенном хроматографическом пике; преобразование решения с восстановлением форм элюирования компонентов и расчетом их спектров для идентификации компонентов. Все расчеты ведутся в среде MATLAB.

Возможности метода демонстрируются на примерах решения модельных и реальных задач методами хроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) и жидкостной хроматографии с многоканальным абсорбционным спектрофотометрическим детектором.

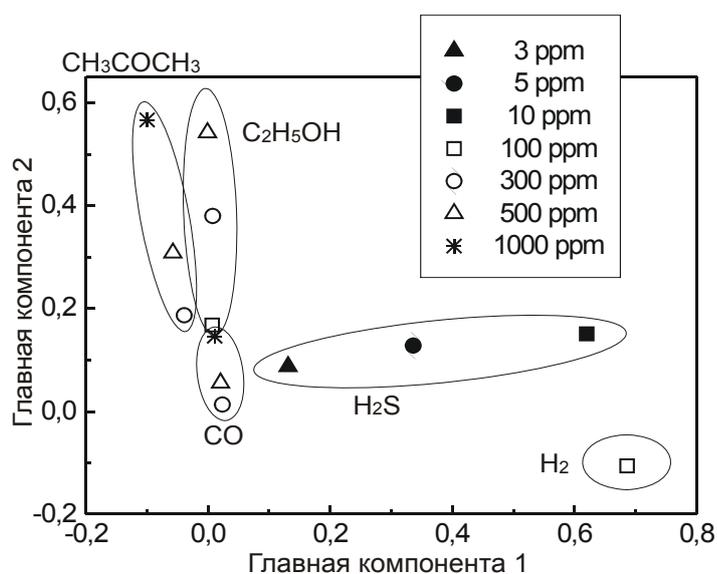
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МНОГОМЕРНЫХ МАССИВОВ ДАННЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Шапошник А.В., Звягин А.А., Мешкова Н.Л., Сизаск Е.А.*  
 ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 394087, г. Воронеж, ул. Мичурина, 1,  
[a.v.shaposhnik@gmail.com](mailto:a.v.shaposhnik@gmail.com)

При анализе среды с помощью нескольких приборов, а также при использовании спектральных методов исследователь получает массив многомерных данных. В этом случае обычно используют различные методы сжатия информации. Некоторые из них (проекционные методы) позволяют свести исходный массив данных к массиву меньшей размерности: одно-, дву- или трехмерному. Это действие можно представить как поиск наилучшей проекции многомерного пространства, обеспечивающей разделение между классами (объектами исследования). Подобные методы разработаны статистиками и широко используются в хемометрике. В настоящее время проекцию данных осуществляют в основном с помощью методов, называемых анализом главных компонент (PCA), а также родственными методами - факторным анализом (FA), сингулярным разложением (SVD), проекцией на собственные векторы.

В задачах обработки многомерных наблюдений типичными являются ситуации, когда общее число признаков, регистрируемых на каждом из наблюдаемых объектов, очень велико. Например, в многосенсорной системе газ некоторой концентрации представляется в виде набора из  $p$  откликов, где  $p$  - число сенсоров. В результате преобразований мы получаем набор из  $p$  главных компонент, которые имеют различную информационную значимость. Во многих случаях оказывается достаточным использовать только две первые компоненты.

На рисунке показаны результаты анализа газовых сред различного качественного и количественного состава с помощью «электронного носа», состоящего из 8 различных металлоксидных сенсоров, отличающихся друг от друга составом газочувствительного слоя и рабочей температурой.



Анализ главных компонент при определении «электронным носом» водорода, сероводорода, угарного газа, этанола и ацетона.

В результате преобразований были получены 8 главных компонент, из которых первые две были использованы для построения графика, а остальные – отброшены ввиду их невысокой информационной значимости. Как показано на рисунке, метод главных компонент позволяет не только идентифицировать качественный состав газовой среды, но также сделать вывод о концентрации аналита в газовой системе.

*Именной указатель*

<b>H</b> essel, M.	5
<b>K</b> öhler, E.	5
<b>L</b> ungfiel, K.	5
<b>N</b> dube-Tsolekile N.	16
<b>R</b> iess, A.	5
<b>R</b> oessner F.	155
<b>S</b> eubert, A.	5
<b>S</b> hephard G.S.	16
<b>T</b> eiz, A.	5
<b>T</b> rojanowicz, M.	8
<b>W</b> esthuizen, L.	16
<b>W</b> indhaus, J.	5
<b>А</b> браменкова О.И.	140
Агеева Н.М.	144
Агеева Ю.А.	46, 191
Азарова И.Н.	13
Алексеевко А.Н.	104
Алексенко С.С.	53
Алещенкова А.О.	90
Амелин В.Г.	59, 89, 140, 160
Антюшин А.В.	141
Аронбаев Д.М.	169
Аронбаев С.Д.	169
Артюх Е.В.	80
Арутюнов Ю.И.	95
Арыстанбекова С.А.	156
Афанасьева В.А.	106
Афанасьева Ю.А.	106
Ахунджанов К.А.	164
<b>Б</b> абаин В.А.	88
Бабинцева М.В.	195
Барам Г.И.	13
Бедова А.Ю.	109
Беланова Н.А.	155, 180
Белинская Е.А.	81
Белобородова Н.В.	109
Белоусова Д. Б.	125
Бендрышев А.А.	107, 120
Берлина А.Н.	17
Бескоровайна Д.А.	14
Бессонова Е.А.	57, 72

Бехтерев В.Н.	82
Блинков А.А.	81
Боголицын К.Г.	91, 94, 133
Болотник Т.А.	83, 96
Большаков Д.С.	59
Большов М.А.	159
Бомбела Т. В.	142
Борисова Д.Р.	18, 159
Борисова С.В.	181, 182
Боровков П.Н.	200
Бородина Е.В.	172
Бочкарева Л.В.	84
Браун А.В.	132, 138
Брежнева Ю.С.	19, 125
Брыкалов А.В.	60
Булавина Д.А.	23, 36, 41, 71, 75, 198
Буряк А. К.	12, 128
Буряков Т.И.	99
Буслакова А.Н.	177
Бутырская Е.В.	199
Буякова А.А.	139
<b>В</b> анифатова Н.Г.	54, 61
Васильева А.И.	20
Васильева Е.Н.	48
Васильева И.В.	181
Васильева М.В.	21, 68
Васияров Г.Г.	121
Величко Е.В.	118
Верниковская Н.А.	117
Викторова Е.Н.	179
Винник Ю.С.	41
Витер И.П.	187
Влах Е.Г.	22
Волков Е.А.	138
Волкова В. В.	84, 135, 148, 201
Волкова Н.М.	140
Володина Л.В.	176
Волокитина М.В.	22
<b>Г</b> абрук Н.Г.	62
Гаврилин М.В.	63, 74, 141
Гаврилова О.П.	130

Гагарина Л.Н.	20	Жердев А.В.	16, 17
Гаджиева П.М.	74	Журавлёва Г.А.	173
Гайнуллина Ю.Ю.	174	Журба О.М.	104
Галчанская А.А.	193	<b>З</b> алялиева С.В.	164
Гармонов С.Ю.	108	Занозин И.Ю.	86, 195
Гаттарова А.М.	108	Занозина И.И.	86, 195
Гаур М.С.	17	Затираха А.В.	166, 178
Гецина М.Л.	109	Захарова А. М.	161
Гладышев П.П.	23	Звягин А.А.	204
Глебова М.А.	26	Зенкевич И.Г.	33
Голубицкий Г.Б.	24	Зиятдинов М.А.	87
Гончарова И. С.	12	Зубехина Б.Ю.	88
Горбунов А. А.	142	Зыкова Г.В.	81
Горбунов А.Ю.	157	Зырина Е.Н.	156
Горбунова Т.И.	146	Зяблов А.Н.	26, 176
Горшков Н. И.	6, 30	<b>И</b> брагимов Т.Р.	179
Грибанов Е.Н.	110	Иванов С.П.	174, 175
Григорьев А.В.	134	Исхакова С.С.	153
Гринштейн И.Л.	161	<b>К</b> абина Е.А.	82
Гром Е.А.	111	Кабулов Б.Д.	164, 169
Гузьяева М.Ю.	152	Калач А.В.	26, 176
Гурский В.С.	196	Калинин М.Н.	110
Густылева Л.К.	85	Калинина Т.А.	19
Гуськов В.Ю.	174, 175	Каменцев М.Я.	88
Гуторова О.А.	79	Канатъева А.Ю.	25, 34, 179, 202
Гюрджиян А.И.	156	Кантор Л.И.	20
<b>Д</b> ейнека В.И.	11	Караев К. И.	112
Дейнека Л.А.	11	Каракашев Г.В.	32
Денисова Л.В.	124	Карасев В.С.	121
Джераян Т.Г.	54	Карасева Н.М.	89
Дзантиев Б.Б.	16, 17	Каратаева Е.С.	77
Дзёма Д.В.	171	Карпов С.И.	155, 172, 180
Дианов М.	25, 202	Карташова А.А.	27, 87
Дискина Д.Е.	86, 195	Карцова Л.А.	51, 55, 56, 57, 72, 134, 161, 171
Дмитриенко С.Г.	113	Каунова А.А.	150
Доронин С.Ю.	151	Кирсанов Д.О.	56
Дуванова О.В.	26, 176	Киселева Н. В.	80, 117, 137, 145, 154
Дударев В.И.	29, 43, 183	Климина И.П.	28, 90
Дудиков В.С.	95	Климов А.А.	26
Дьяченко А.С.	19	Климова О.В.	29
Дьячков И.А.	177	Климочкин Ю.Н.	192
<b>Е</b> горова О.С.	64	Ковалева Н.В.	62
Елипашева Е.В.	31, 38	Ковалькова Д.А.	84
Емельянова Н.С.	170	Кожевников А.Ю.	91
Еремин С.А.	16	Колесник Я. И.	136
Ефимова Ю.А.	139	Колычев И. А.	80, 154
<b>Ж</b> данов А.А.	65, 66		

Комаров А.А.	115	Малахова И. И.	6, 30, 64
Комарова Н.В.	88, 194	Малкова В.И.	118
Кондратьев А.Д.	76	Малыхин В.Д.	35
Кондриков Н.Б.	49, 78	Маркин А.Н.	49, 78
Копейкин В.А.	85	Марковский М.Г.	144
Копытин К.А.	95	Матвиенко В. Г.	137
Корабельникова Е.О.	155, 172, 180	Мельникова И.А.	108
Королев А.А.	25, 179, 184, 202	Меньшов В.М.	121
Королев Д.С.	160	Метальников П.С.	115
Королева В.Ю.	57	Мешкова Н.Л.	204
Королева Е.Н.	34	Милевская В.В.	117
Коротеева А.М.	47	Минаева Л.А.	183
Коротков М.Г.	118	Михалюк А.Н.	69
Корягина Н.Л.	32, 85	Моисеева С.М.	125, 126
Косткина М.И.	157	Мордвинова Н.М.	114, 116
Костромских А.А.	67, 120	Моржухина С.В.	23
Костылев А. И.	30	Морозова Т.Е.	32, 33
Косяков Д.С.	91, 94, 133	Мосягин П. В.	131, 147, 148
Кочук Е.В.	113	Мудрецова Ю.В.	63
Красиков В. Д.	6, 30, 64, 164	Мурко А.Ю.	6
Краснов Е.А.	114	Мусорина Т.Н.	145
Красовский А.Н.	181, 182	Мухина И.В.	23
Крижановская О.О.	155, 172, 180	<b>Н</b> азарова А.А.	37, 39
Кроткова О. А.	142	Назмутдинова Е.Е.	114
Крылов В. А.	84, 131, 135, 143, 147, 148, 158, 201	Найден С.В.	171
Кудашева Ф.Х.	174, 175	Насимов А.М.	169
Куликов А.Л.	24	Наянова Е.В.	31, 38
Куликов П.Н.	31, 38	Недосекина И.В.	155, 180
Кураева Ю.Г.	21, 68	Нестеренко П.Н.	162, 187, 188
Курганов А.А.	9, 25, 34, 179, 184, 202	Неудачина Л.К.	58
Курочкин В.Е.	181	Нечаева Л.С.	199
Кэлугэру С.В.	115	Низамутдинова Н.Р.	149
<b>Л</b> азарева Е.В.	54	Никешина Т.Б.	92
Лапшина Е.Ю.	70	Никитенко В.С.	186
Лапшова М.С.	11	Никитченко Н.В.	10
Ларин С. Л.	198	Никишин Г.Ф.	153
Лебедева Е.Л.	58	Николаев А.В.	55
Левченко О.Н.	116	Николенко М.О.	126
Литвин В. В.	136	Нифантьев Н.Э.	121
Лобачев А.Л.	15, 106, 200	Новиков В.Ф.	27, 77, 87, 100, 167
Лобачева И.В.	15	Новиков Д.В.	181
Логинова С.А.	82	<b>О</b> бъедкова Е.В.	56
Лошин А.А.	177	Окунь В.М.	50
Лунин В. В.	103	Олейникова И.И.	62
<b>М</b> азепа Е.А.	156	Оленин А.Ю.	109

Онучак Л.А.	21, 68, 95	Родинков О.В.	93, 173
Орехов В.А.	34	Романенко С. В.	198
Осипов А.А.	109	Рубайло А.И.	36, 41, 71, 75, 198
Оскотская Э.Р.	110	Руднев А.В.	54, 61
Осмоловская Н.А.	182	Рунова О.Б.	118
Островская В. М.	35	Рыбальченко И.В.	127
<b>Павельев В.С.</b>	10	<b>Савельева Е.И.</b>	85, 123, 130
Панина Л.И.	189	Савельева О. А.	147, 148
Паренаго О. О.	103	Саенко И.И.	11
Первова М.Г.	146	Сайфутдинов Б.Р.	170
Петракова А.В.	16	Салахов И.А.	108
Петриченко В. М.	142	Салоутин В.И.	146
Петрова М.В.	93	Сальников В.С.	186
Пилипенко Н.Ю.	60	Сарвин Б.А.	107
Пимерзин А.А.	170	Сафаров А.М.	90
Пирогов А.В.	7, 67, 97, 107, 120	Сафарова В.И.	28, 90, 149
Питькина Е.А.	145	Сафенкова И.В.	17
Платонов В.И.	10	Светлов Д.А.	46, 48, 165, 192, 193
Платонов И.А.	10	Селеменев В.Ф.	26, 37, 39, 45, 155, 172, 176, 199
Платонова Г.А.	22	Селифонова Е.И.	73
Плетнев Ф.И.	120	Семёнов С.Ю.	81
Покровский О. И.	103	Сенченко С.П.	74
Покрышкин С.А.	91, 94	Сергеев Г.М.	31, 38
Полотнянко Н.А.	70	Сергеев С. М.	35
Попов В.Н.	37, 180	Сидельников В.Н.	168
Попова О.В.	36, 71, 75	Сидоров С.И.	150
Попова Т.	184	Сидорова А.А.	134
Потолицына В.Е.	57, 72	Сизаск Е.А.	204
Похвощев Ю.В.	6	Сизоненко Г.М.	95
Почтовалова А.С.	94	Синяева Л.А.	37, 39
Прокопенко О. А.	35	Сирицо С.И.	44
Прокуда Н.А.	49, 78	Смирнов Р.С.	83, 96
Прудковский А.Г.	197	Смирнов С.В.	146
Пустовойтов А.В.	114	Смоленков А.Д.	76, 83, 96, 166, 177, 178
Пучнин В.С.	19, 125, 126	Соболева И.Г.	119
Пысина М.В.	73	Созин А.Ю.	143
<b>Радилов А.С.</b>	85, 123	Соколова Л.С.	67, 120
Разважная О.В.	14	Солдатенко Е.М.	151
Рамазанов А. Ш.	112	Сорокина О.Н.	40
Расулев У.Х.	153	Спиваков Б.Я.	54, 61
Ревельский А.И.	109	Спиридонова И.В.	86, 195
Ревельский И.А.	14	Ставрианиди А. Н.	132, 138
Ревинская Е.В.	15	Староверов С.М.	102, 121
Решетова Е.Н.	185	Статкус М.А.	18, 159
Родин И.А.	129, 132, 138	Стоянова О.Ф.	45

Ступников А.А.	68	Худяков С.А.	12
Сумина Е.Г.	40	<b>Ц</b> апко Ю.В.	99
Сурсякова В.В.	36, 41, 71, 75, 198	Цветков Д.Е.	121
Суховерхов С.В.	49, 78	Цизин Г.И.	18, 159
Сухомлинова А.Е.	171	Цюпко Т.Г.	111
<b>Т</b> анеева А.В.	167	<b>Ч</b> ванова А.О.	119
Тараканова А.А.	68	Чепелянский Д.А.	14
Темердашев А. З.	111, 137	Чернова О.Ю.	143
Темердашев З.А.	117, 154	Чернова Р.К.	73, 151
Тенникова Т.Б.	22	Чикляев Е.Г.	100
Теплякова О.В.	41	Чикляев М.Е.	100
Тимербаев А.Р.	53	Чулков А.Н.	11
Тимофеев А.А.	140	Чумичева О.А.	189
Титов В. Н.	103	<b>Ш</b> айдулина Г.Ф.	149
Титова Е.В.	121	Шанин И.А.	16
Тихомирова Т.И.	187	Шаповал Е.В.	154
Тишаева В.В.	42	Шаповалова Е.Н.	69
Толмачева В.В.	113	Шапошник А.В.	204
Толмачева Н.Г.	97	Шапошник В.А.	199
Третьяков А.В.	59, 89, 140, 160	Шаталов Э.В.	157
Трохименко О.М.	122	Шашков М. В.	168
Туров Ю.П.	152, 203	Шелехова В.А.	114
<b>У</b> гланова В.З.	40	Шеметова Г.Н.	151
Удалова А.Ю.	113	Шигабаева Г.Н.	42
Уколов А.И.	123	Ширяева В.	184
Уколова Е.С.	32, 123	Шкутина И.В.	45
Ульяновский Н.В.	91, 94, 133	Шмыков А.Ю.	181, 182
Урусов А.Е.	16	Шпак А. В.	52, 112
Усова С.В.	186	Шпигун О. А.	7, 129, 166, 178
Устинникова О.Б.	118	Шуваева О.В.	65
<b>Ф</b> атьянова Е.В.	28	Шуваева О.В.	66
Федянина О.Н.	188	<b>Щ</b> укина О.И.	166, 178
Филатова Е.Г.	29, 43	<b>Э</b> пштейн Н.Б.	19
Филимонов В.В.	55	Эрова Т.Х.	153
Филимонов В.Н.	44, 124	Эшметова Г.Х.	164
Фильчаков И.Ф.	99	<b>Ю</b> нусов Ф.У.	164
Финаков Г.Г.	81	Юрасов Н.А.	151
Фирсин Н. Г.	30	Юрьева М.Ю.	41
Фомина Н.В.	15, 200	<b>Я</b> куба Ю.Ф.	60, 101
<b>Х</b> абаров В.Б.	189	Ярошенко Д.В.	134
Халиков И.С.	98, 190	Яшин А.Я.	4, 105
Хальзова С.А.	26	Яшин Я.И.	4, 105
Харитоновна Е.Ю.	196	Яшкин С.Н.	46, 47, 48, 163, 165, 191, 192, 193
Хасанов У.	153	Яшкина Е.А.	48, 165, 192
Хатмуллина Р.М.	90	Яшунский Д.В.	121
Хомушка Г.М.	19, 125, 126		