

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.Ломоносова
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЗАО НТЦ «БиАСеп»**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
И
КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ**

Материалы
Всероссийской конференции

Краснодар 2010

**Всероссийская конференция
«Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»
Краснодар, 26 сентября - 01 октября 2010 г.**

Организационный комитет

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

Конференция проводится при финансовой поддержке

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

ФГУП «Антидопинговый Центр» Министерства спорта, туризма и молодежной
политики Российской Федерации
ЗАО "МС-АНАЛИТИКА"
ООО "Группа Симас"
Абакус Аналитические Системы ГмбХ
ООО "Спектроника"
ООО "Интераналит-регион"
ЗАО НТЦ "Ленхром"
ЗАО "Амперсенд"
ООО "Аналит Продактс"
ООО "Люмэкс"
ООО "Интерлаб"
ООО "Термо-техно"
ООО «МС Сервис»

Именной указатель

А браменкова О.И.	23
Авакян А.П.	271
Авраменко В.А.	203
Агеева Н.М.	256
Агеева Ю.А.	190
Адамсон В.Г.	227, 261, 266
Александрова А.Г.	188
Александрова Г.П.	41
Алексеева А.В.	123, 233
Алексеев А. Н.	124
Алексенко С.С.	90, 223, 244
Алешин Н.С.	23
Алешина Н.В.	155
Амелин В.Г.	23, 152, 248
Ананьева И.А.	24, 224
Андреева Е.Ю.	70
Анисимович О.С.	141
Антоненко М.В.	156
Аншаков А.И.	207
Апяри В.В.	71
Арутюнов Ю.И.	12
Атаян В.З.	142, 165
Афонина Д.О.	142
Ахунджанов К.А.	39
Б абинцева М.В.	22
Баглай А.А.	55
Балакина М.Е.	76
Балдин М.Н.	62
Балушкин А.О.	139
Балятинская Л.Н.	138
Баных А.А.	8
Барышева С.В.	137, 165
Басаргин Н.Н.	83
Баскин З.Л.	34, 35, 43, 49, 51, 93, 104
Бекетов Б.Н.	76
Белая Е.В.	142
Беленова А.С.	80
Белинская Е.А.	85
Белов П.Е.	77
Березкин В.Г.	52, 61, 139
Бессонова Е.А.	234, 235
Бехтерев В.Н.	63
Бобрускин А. И.	151
Богданова Л.А.	164

Боймирзаев А.С.	41
Бойченко А.П.	132, 179
Болотов С.Л.	15
Большаков Д.С.	248
Борзенко А.Г.	196
Борисенко Н.И.	149, 150, 171
Борисенко Р.Н.	150
Бородин Е.В.	73
Бочкарева Л.В.	19, 65, 81, 82
Браун А.В.	97
Бродский Е.С.	94, 106, 115
Брудник В.В.	90
Брыкалов А.В.	253, 254
Булычев Н.А.	265
Бурмакина Г.В.	148, 239, 240, 267
Бурметьева М.С.	68
Бурмистров А.А.	265
Буряк А.К.	14, 46, 217
Бутырская Е.В.	184
Буякова А.А.	72
В алитова Я.Р.	183
Ванеева Л.В.	117
Ванифатова Н.Г.	221, 265
Варламов В.П.	13
Варфоломеева В.В.	177, 197
Васильева В.И.	47, 78, 205
Васильева О.Г.	43, 49, 51, 104
Васильева С.Ю.	73
Ващенко Е.С.	167
Веденин А.Н.	143, 144
Верещагин А.Л.	204
Ветрова Е.В.	150
Вилкова А.Н.	233
Вирюс Э.Д.	118
Витер И.П.	199
Власенко Е.В.	8
Влах Е. Г.	11, 53
Воейкова Т.А.	139
Волкова Е.Ф.	95
Волощенко Л.В.	96
Волынкина А.Н.	68
Воробьева Е. А.	47
Воробьева И.С.	44, 101

Ворожейкин С.Б.	202
Ворожцов Д.Л.	209
Воронкова Ф.В.	260
Г абриелян., Э.С.	271
Гаврикова Ю.С.	158
Гавриленко М.А.	68
Гаврилин М.В.	146, 160, 229
Гаврилюк В.В.	258
Галактионова Е.Б.	59, 218
Гармонов С.Ю.	159
Гарькин В.П.	58
Гладилович Д.Б.	255
Глубоков Ю.М.	72, 273
Говорухин С.Г.	185
Головкина Е.М.	253, 254
Голубенко А.М.	252
Голубицкий Г.Б.	182
Горбунов А.А.	133
Горбунов Н.А.	198
Горбунова Е.М.	163
Горбунова Т.И.	110
Горкин П.А.	30, 48
Горшков А.Г.	174
Горшков Н.И.	9, 32
Горячева И.Ю.	153
Гремяков А.И.	257
Гречкина М.В.	205
Григорчук О.В.	47, 205
Григорьев А.В.	123
Григорьев А.М.	27, 143, 144, 145, 180
Грузнов В.М.	62
Гуляев И.В.	74
Гунькин И.Н.	268
Гурский В.С.	44, 101
Густылева Л.К.	56, 64, 75, 210
Гущин А.С.	204
Гущина А.А.	204
Д аванков В.А.	4, 25, 84
Дегтярева О.А.	102
Джераян Т.Г.	265
Джурко Ю.А.	143, 144
Дикунец М.А.	67
Дискина Д.Е.	176
Дмитриев А.Б.	213

Дмитриенко С.Г.	70, 71
До Тхи Лонг	76
Дробот А.В.	132
Дучко М.А.	68
Дьячков И.А.	29
Е вгеньев М.И.	77, 129, 183
Евгеньева И.И.	77, 183
Егоров П.А.	257
Егорова М.В.	165
Егорова Ю.А.	90
Елецкая Е.В.	58
Елипашева Е.В.	98, 136, 201
Елфимова Я.А.	24
Енина И.В.	95
Ершов М.Б.	143, 144
Еслуфьев Е. В.	226
Ефимов Р.В.	241
Ефремов А.А.	119, 147, 154
Ж иброва Ю.А.	185
Жильцова А.В.	78
Жлоба А.А.	37, 121
Жмаева Е.В.	107
Журавлёва Г.А.	99
Журавлёва К.А.	79
Журба О.М.	124
Журкович И.К.	89
Журлов О.С.	32
Жуховицкий А.А.	74
З абирова И.Г.	145
Задорожный П.А.	157, 203
Зайцев В.Н.	55, 66
Зайченко Н.А.	205
Залялиева С.В.	20, 39
Занозин И.Ю.	22, 176
Занозина И.И.	22, 176
Запевалов М.А.	207
Засухин А.С.	135
Затираха А.В.	40
Золотов Ю.А.	16, 113
Зуев Б.К.	28, 48
Зык Н.В.	24
Зыкова Г.В.	85
Зяблов А.Н.	185

И ванов Ю.Б.	32
Иванова Л.И.	146, 166, 167
Иващенко А.Л.	179
Ивлева Е.С.	56, 64
Изотов Б.Н.	143, 144
Ильина О.В.	178
Иртуганова Э.А.	159
К абулов Б.Д.	20, 39
Каламбет Ю.А.	173, 192, 193
Калач А.В.	247, 249
Калиничев А.И.	15
Кальницкий А.Г.	130
Калякин С.Н.	240
Калякина О.П.	100, 120
Каменцев М.Я.	236
Карагулов Х.Г.	146
Карнаухов Ю.А.	87
Карпушина Г.И.	102
Карташов Е.В.	62
Карташова А.А.	178
Карцова Л.А.	84, 123, 219, 233, 234, 235
Киверо А.Д.	250
Киселева Н. В.	96, 130, 208
Китаева И.М.	111, 218
Климова И. О.	126, 128
Ковалева Н.В.	8
Ковалева Т.А.	80
Коваленко К.А.	263
Козьмин Ю.П.	192, 193
Коковкин В.В.	246
Колотвин А.А.	194, 195
Колычев И. А.	130, 134, 208
Комарова Н.В.	227, 228, 231, 249, 255, 261, 266
Компанцева Е.В.	167
Кондратьев А.Д.	91
Кононова Н. В.	151
Конопелько Л.А.	188, 211
Коноплев А.В.	95
Копейкин В.А.	56
Копылов В.М.	77
Коробков В.А.	134
Королев А.А.	5
Королев Д.С.	23

Корягина Н.Л.	56, 64, 75, 103, 210
Косенко М.М.	256
Котова Д.Л.	73, 76
Кочетков А.И.	95
Кочнова Е.А.	168
Красиков В.Д.	9, 20, 31, 32, 39, 139
Краснов Е.А.	147
Крылов А.В.	19, 65, 81, 82
Крылов А.И.	187, 188, 211
Крылов В.А.	19, 65, 81, 82, 209
Крысанова Т.А.	76
Кубышев С.С.	45
Кудашева Ф.Х.	111, 218
Кудринская В.А.	71
Кузнецов М.А.	264
Кузнецова О.В.	238
Кузовников А.Е.	269
Кузьменко А.Н.	169, 170
Курбатова С.В.	191
Курганов А.А.	5
Курек Д.В.	13
Л аврик Е.П.	63
Лавринов А.А.	43, 49, 51, 104
Лакиза Н.В.	225, 251
Ланин С.Н.	8
Ланина К.С.	8
Лапин А.Г.	207
Лапина Н.Ф.	207
Лаптев А.Л.	35, 43, 49, 51, 104
Лебедев М.Ю.	257
Лебедева Е.Л.	225, 251
Лебедева М.В.	264
Лебедева Н.А.	126, 128
Левинсон Ф.С.	77, 183
Лекарь А.В.	171
Листвина В.П.	145
Лобанова Н.В.	257
Лобачев А.Л.	33, 50, 57, 212
Лобачева И.В.	33, 50, 57, 212
Логинова Л.П.	132, 179
Ложникова М.С.	258
Лопатин С.А.	13
Лопушанская Е.М.	187, 188, 211

Лосев В. Н.	226
Лукьянова Н.Н.	105
Лунева А.В.	253, 254
М ажуга А.Г.	24
Макаев Ф.З.	140
Макаров А.А.	128
Макарова Е.Л.	80
Максименко Е.В.	149, 150, 171
Максимов Н.Г.	239
Максимова Е.Ф.	53
Малахова И.И.	9, 31, 32, 139
Малыхин М.Д.	78
Мальцев С.А.	173, 192
Мамаев А.А.	259
Мамаева М.В.	259, 260
Маркова О.В.	126, 127
Марковский М.Г.	156, 256
Мартиросян С.С.	271
Мартыч Ю.Н.	235
Марченко Д.Ю.	54
Марютина Т.А.	107
Масякова Е.Н.	164
Маткивская Ю.О.	65, 81, 82
Мезенова Т.Д.	166, 213
Мельник А.А.	143, 144, 145, 180
Мельникова Е.И.	163
Мельникова И.Е.	106
Метелица С. И.	226
Милевская В.В.	134
Мильман Б.Л.	89
Миляев Ю.Ф.	214, 216
Мингазетдинов И.Ф.	159
Мир-Кадырова Е.Я.	106
Миронова В.В.	55
Михайлова К.В.	193
Мищенко И.В.	63
Моисеева С.М.	158
Моржухина С.В.	28
Морозова О.В.	227, 228, 255, 261, 266
Мосина А.Г.	273
Москалева Н.Н.	144
Москвин Л.Н.	236, 262
Мосягин П.В.	19, 65, 81, 82
Мудрикова О.В.	245
Мурашов Б.А.	186

Мусина Н.С.	107
Мусорина Т.Н.	96
Н агаев И.Ю.	193
Назмутдинова Е.Е.	147
Назимов И.В.	270
Нарчуганов А.Н.	119
Натыкан А.А.	161
Нгуен Зунг Чунг	159
Неглядимова Е.	187
Негматов С.С.	20, 39
Нежникова А.А.	158
Неудачина Л.К.	225, 251
Нечаева Л.С.	184
Никешина Т.Б.	108, 162
Никитина Н.М.	143
Никитина Т.Г.	252
Никитченко Н.В.	12, 69
Николаева О.А.	26
Никонова А.А.	174
Никонов В.В.	252
Нифталиев С.И.	163
Новиков В.Ф.	178
Новикова А.Е.	250
Новикова Е.А.	12, 25
Носырев А.Е.	143
Нурисламова Г.Р.	159
Нуштаева Л.Б.	19
О ленин А.Ю.	28
Онучак Л.А.	12, 25, 69
Орлова О.И.	56, 64
Осипова А.В.	83
Осипова С.И.	69
Оскотская Э.Р.	83
Остапишин В.Д.	63
Островская В.М.	217
П авлова Л.А.	25
Панкеев Н.Н.	151
Патрушев Ю.В.	26
Пашкова Е.Б.	21, 169, 170
Пепеляев С.Г.	38
Первова М.Г.	110
Перекотий В.В.	141, 206
Петракова А.Н.	137
Петриченко В.М.	133

Петров Б.И.	86
Петров С.И.	54
Петровский А.С.	232
Печенова А.В.	229
Пирогов А.В.	21, 29, 169, 170
Платонов И.А.	12, 25, 69
Платонова Г. А.	11
Победнов Ю.А.	259
Повар И.Г.	140
Подколзин И.В.	152
Позмогова Г.Е.	273
Поликарпов Н.А.	234, 235
Полунин К.Е.	175
Полунина И.А.	175
Полынцева Е.А.	100, 120
Полякова Е.В.	237, 243, 263
Попик М.В.	199
Попова Т.П.	5
Потолицына В.Е.	234, 235
Прасолов И.С.	36
Прозапас О.Н.	137
Прокопенко О.А.	217
Прокопов С.В.	191
Просеков А.Ю.	245
Проскурнин М.А.	48
Прохорова А.Ф.	224, 264
Пучнин В.С.	37, 158
Р адилов А.С.	64, 75, 103
Рапута В.Ф.	246
Ревельский А.И.	
Ревельский И.А.	74
Ревинская Е.В.	33, 50, 57, 212
Редькин Н.А.	57, 58
Ренкевич А.Ю.	132
Ретинский Э.А.	214
Решетников Г.Г.	108, 162
Решетняк В.Ю.	169, 170
Роговая И.В.	28
Родин И.А.	92, 97, 109, 230
Родинков О.В.	79, 99
Родченков Г.М.	6, 36, 67, 118, 168
Рожанец В.В.	145
Романова Т.Е.	243
Рубайло А.И.	148, 239, 240, 267

Рудаков О.Б.	27, 180
Рудакова Л.В.	27
Руденко А.О.	84
Руднев А.В.	265, 269
Руник В.Е.	108, 162
Русанова Т.Ю.	153
Рыбальченко И.В.	7, 92, 230
Рыбина А.В.	87
С абуров В.В.	214, 216
Савельева Е.И.	56, 64, 75, 103, 210
Савин Ю.И.	116, 117
Савчук С.А.	143, 144, 145, 172
Салахов И.А.	159
Салоутин В.И.	110
Самойлик Л.В.	145
Саморукова М.А.	110
Самсонов Д.П.	116
Санина Г.С.	42
Сарварова Н.Н.	129
Сафарова В.И.	59, 111, 218
Светлов Д.А.	198
Свидрицкий Е.П.	274
Севастьянов В.С.	28
Селеменев В.Ф.	42, 88, 184, 185
Семенистая Е.Н.	118
Семёнов С.Ю.	85
Семенова Т.Л.	157
Сенчакова И.Н.	83
Сенченко С.П.	160, 229
Сергеев Г.М.	98, 136, 201
Сергеев О.В.	115
Сергеева В.П.	201
Сердюк Т.М.	46
Сидельников В.Н.	18, 26
Сидоров С.И.	206
Сидорова А.А.	123
Сизой В.Ф.	168
Симакова О.Е.	102
Синицын М.Ю.	196
Сляднев М.Н.	220
Смирнов В.Н.	85
Смирнов И.П.	273
Смирнов К.Н.	29
Смирнов П.В.	12, 69
Смирнов Р.С.	109, 230

Смирнова И.П.	269
Смоленков А.Д.	40, 91, 97, 109, 199
Соболева И.Г.	112
Соболевский Т.Г.	36, 168
Созин А.Ю.	209
Сомов С.И.	60
Сопин В.Ф.	183
Сорокин А.А.	58
Сорокина Н.М.	45
Сорокина О.Н.	137, 142, 165
Софронова О.В.	210
Софронова С.С.	227, 228, 255, 261, 266
Сохраняева А.С.	113
Сперанская О.А.	115
Спиваков Б.Я.	221
Спиридонова И.В.	22, 176
Старкова Н.М.	45
Староверов С.М.	264
Статкус М.А.	16, 113
Степаненко Н.А.	189
Степанов И.С.	8
Степанова А.В.	71
Стойнова Н.В.	250
Стойнова О.Ф.	88
Страшила Н.Ю.	247, 249
Стрепетова Т.А.	8
Струкова Е.Г.	147, 154
Стурова И.В.	249
Сумина Е.Г.	137, 142, 165
Сургутскова А.Г.	239
Суркова Л.А.	145
Сурякова В.В.	148, 240, 267
Суханова И.И.	67
Суховерхов С.В.	157, 203, 215
Съедин А.В.	160
Сыркина Е.В.	22
Сычева К.Ю.	161
Т ан Цзянань	70
Танеева А.В.	178
Танюхина О.Н.	75, 210
Татаурова О.Г.	199
Темердашев А.З.	130
Темердашев З.А.	96, 134, 141, 206, 208, 268

Темерев С.В.	86
Тенникова Т.Б.	9, 11, 31, 53
Терентьев А.В.	177, 197
Тимербаев А.Р.	223, 238
Тимофеева Е.А.	100
Тихомирова К.С.	150
Тихомирова Т.И.	45
Тихонов П.В.	193
Третьяков А.В.	108, 152, 162, 248
Третьякова С.В.	90
Трофимов Д.А.	238
Трохименко А.Ю.	125
Трохименко О.М.	114
Трублаевич Ж.Н.	105
Тумашов А.А.	135
Турчин В.О.	66
Тяглов Б.В.	139
У колов А.И.	56, 64
Ульянов А.В.	175, 217
Усов К.И.	204
Ушакова Л.С.	146
Ф атьянова Е.В.	59
Федина П.А.	131
Федоров А.И.	189
Фешин Д.Б.	106, 115
Физер К.В.	250
Филимонов В.Н.	138
Филонова О.В.	149, 150, 171
Фимушкин П.В.	115
Фотеева Л.С.	223, 238
Фролова Н.А.	134
Х алаф В.А.	55, 66
Халиков И.С.	116, 117
Хальзова С.А.	185
Харитоновна Е.Ю.	44, 101
Хатмуллина Р.М.	59, 111, 218
Хачванкян Г.Ю.	271
Хизбуллин Ф.Ф.	87
Хлебникова Н.С.	56
Холявка М.Г.	80
Хомушку Г.М.	37, 95, 158
Хоришко С.А.	216
Хохлова Т.Д.	8
Хребтова С.С.	61

Хрящикова Д.Н.	8
Ц ветников А.К.	215
Цзян М.Ш.	274
Цизин Г.И.	16, 113
Цюпко Т.Г.	268
Цюрупа М.П.	25
Ч астухина А.С.	194, 195
Чаусов А.В.	52
Чебочаков Д.С.	246
Чепелянский Д.А.	74
Черкашина Ю.А.	129
Чернобровкин М.Г.	161
Чернова О.Ю	81, 209
Черновьянц М.С.	155
Черноусова Н.И.	131
Чибисова М.В.	172
Чувиллин А.Н.	273
Ш айдулина Г.Ф.	59
Шамсутдинова Л.Р.	87
Шаповалова Е.Н.	37, 224, 264
Шапошник В.А.	184
Шашко А. Д.	126
Шашков М. В.	18
Шевченко Т.Н.	208
Шепель Д.Ф.	140
Шепель Ф.Г.	140
Ширева Е.Н.	266
Ширунов М.О.	163
Ширяева В.Е.	5
Шкинев В.М.	269
Шкурина Е.Е.	241
Шкутина И.В	88
Шпагина Е.К.	158
Шпак А.В.	196, 232
Шпигун О.А.	3, 21, 91
Шредер В.А.	135
Штыков С.Н.	202
Шуваева О.В.	237, 243, 263
Щ ербакова О. В.	133
Э кспериандова Л.П.	189
Ю лдашева А.Ю.	105
Юнусов Ф.У.	20, 39
Юрасов Н.А.	153

Юсенко Е.В.	120
Юшков Г.Г.	204
Я гов В.В.	30
Языкова Л.Н.	194, 195
Якимова Н.М	262
Якуба Ю.Ф.	242, 258
Янушкевич Е.Н.	120
Яровая Л.В.	105
Ярославцев Д.А.	243
Яшин А.Я.	17, 38, 131
Яшин Я.И.	3, 38, 131
Яшкин С.Н.	10, 181, 186, 190, 198
Яшкина Е.А.	181

1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И АППАРАТУРЫ

Штигун О. А., Яшин Я. И.
НПО «Химавтоматика», г. Москва,
E-mail: yashinchrom@mail.ru

Новые аналитические задачи, возникшие в последние годы, стимулируют развитие хроматографических методов. Это, в частности, протеомика, метаболомика, терроризм (определение ОБ, ВВ и БВ), контроль за уничтожением химического оружия, анализ биотоплив, определение биомаркеров заболеваний, контроль качества и безопасности пищевых продуктов, экспрессное определение последствий чрезвычайных ситуаций и др.

Внедрение нанотехнологий в детектирование и в производство сорбентов для хроматографии также способствует развитию хроматографических методов.

Для многих этих задач необходимы: колонки или системы колонок (многомерные варианты) для повышения разделительной способности, экспрессные варианты хроматографии, новые решения по снижению пределов детектирования.

В производство сорбентов и колонок внедряются новые технологии. Постоянное большое внимание уделяется методам пробоподготовки и концентрирования. Большими темпами развиваются новые методы ГХ-МС и ВЭЖХ-МС.

В докладе будут рассмотрены:

- новая хроматографическая аппаратура, появившаяся в последнее пятилетие;
- новые сорбенты и колонки;
- новые применения.

Будут выявлены новые тенденции развития хроматографических методов и аппаратуры.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДОБИОЛОГИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ

Даванков В.А.

Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова

Москва 119991, ул. Вавилова 28

E-mail: davank@ineos.ac.ru

Вопрос о происхождении жизни на Земле не может быть решен без предварительного решения вопроса о происхождении хиральности L-аминокислот и D-сахаров. Они являются элементарными звеньями макромолекул белков и нуклеиновых кислот, регулярные функционально активные структуры которых не могли возникнуть путем случайной самосборки исходя из рацемического набора мономеров. Для этого не хватило бы ни времени эволюции вселенной, ни имеющегося количества органогенных атомов. До начала процессов самосборки живой материи должно было установиться преобладание одной из энантиомерных форм исходных молекул аминокислот и сахаров, но источник первичной хиральности органической материи до сих пор не выявлен.

В докладе обосновывается новая гипотеза [1] образования не рацемических, а энантиомерно обогащенных смесей органических молекул при остывании плазмы, в которой материя разогрета до состояния индивидуальных атомов и ионов. Все элементарные частицы нашей материи - благодаря нарушению четности слабых взаимодействий - обладают однозначной хиральностью, которая транслируется в инвариантную хиральность всех атомов. Атомы противоположной хиральности могли бы составить вещества антиматерии, которая несовместима с материей нашей вселенной.

В какой мере инвариантная хиральность нашей материи на атомном уровне может транслироваться в хиральность органических молекул, образующихся в плазменном реакторе, предстоит выяснить экспериментальным путем. Сам плазменный синтез органического вещества – явление распространенное, т.к. материя разогревается до состояния плазмы и при сверхвысокоскоростной бомбардировке планет метеоритами, и при электрических разрядах в их атмосфере.

Установление точного энантиомерного состава органических продуктов плазменного синтеза наталкивается на чисто аналитические проблемы, связанные с множественностью самих продуктов и малостью количества каждого индивидуального вещества. Тем не менее, прогресс хроматографического анализа энантиомерного состава аминокислот обнадеживает, и уже удалось установить, что небелковые аминокислоты некоторых хондритных метеоритов могут быть обогащены L-изомерами вплоть до 15%-ной степени энантиомерной чистоты. Эти факты говорят в пользу распространенности добиологической хиральности органической материи в нашей вселенной.

[1] Естественная гомохиральность элементарных частиц и метеоритная бомбардировка как возможный источник добиологической молекулярной хиральности, В.А. Даванков, ЖФХ, 83, №8 (2009) 1405-1416.

РАЗДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК РАЗЛИЧНОГО ДИАМЕТРА

Курганов А.А., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Исследованы разделяющие свойства и эффективность монолитных капиллярных колонок на основе полимера дивинилбензола (ДВБ) и кварцевых капилляров различного внутреннего диаметра в диапазоне от 0,01 мм до 0,53 мм на примере разделения тестовой смеси легких углеводородов C₁- C₄. В таблице приведены хроматографические данные, полученные на исследованных колонках для двух сорбатов изобутана и н-бутана.

Колонка			P _{атм.}		Ū, мм/с		H _{мин.} , мм		T _{удержив.} , сек.	
№	Длина, см	Диаметр, мм	Изо-C ₄	Н-C ₄	Изо-C ₄	Н-C ₄	Изо-C ₄	Н-C ₄	Изо-C ₄	Н-C ₄
1	47,7	0,53	36,5	36,5	75,0	75,0	0,1457	0,0871	100,8	157,1
2	46,7	0,32	48,6	65,8	80,5	111,2	0,1002	0,0532	93,8	92,8
3	46,9	0,25	39,7	39,7	65,1	65,1	0,1300	0,084	118,0	152,2
4	47,2	0,10	46,1	78,1	75,4	113,0	0,1233	0,0565	100,9	132,3
5	47,5	0,05	48,5	56,7	79,2	89,6	0,1402	0,0591	89,6	101,9
6	46,9	0,025	36,7	36,9	91,7	91,7	0,1554	0,0752	65,4	85,6
7	47,2	0,010	33,5	28,7	131,2	112,4	0,1531	0,0909	35,6	53,0

При использовании в качестве сорбата изо-бутана наименьшее значение высоты тарелки (H=0,1002) наблюдается для колонки 0.32мм, а для остальных колонок минимальная высота тарелки в довольно узком интервале 0,13-0,16 мм. Для н-бутана значения ВЭТТ находятся в диапазоне 0,05-0,09, при этом минимальное значение H=0,05 мм достигается у трех колонок (см. таблицу). Выпадение из общей закономерности наблюдается на колонке диаметром 0,010 мм, которая имеет наихудшую эффективность, что, по-видимому объясняется ее малой нагрузочной емкостью.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что в отличие от наполненных капиллярных колонок разделяющие свойства и эффективность монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии мало чувствительна к изменению диаметра колонок.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ДОПИНГОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Родченков Г.М.

ФГУП “Антидопинговый Центр” Министерства спорта, туризма и молодежной политики Российской Федерации, Москва 105005 Елизаветинский пер., д. 10

E-mail: grodchen@yandex.ru

Антидопинговый контроль стал по сути передовым направлением инструментальной аналитической химии. Необходимость одновременного качественного и количественного определения большого перечня запрещенных препаратов, относящихся к различным классам органических соединений, постоянное расширение Запрещенного списка Всемирного антидопингового агентства – все это требует совершенствования существующих аналитических методик и разработки принципиально новых подходов обнаружения допинговых препаратов и их метаболитов с применением современных хромато-масс-спектрометрических методов. Методология эффективного осуществления аналитического процесса требует селективного и чувствительного определения максимального числа аналитов с последующим подтверждением найденных соединений альтернативными методами, сокращение всего цикла анализа от поступления пробы до выдачи результатов, полный компьютерный контроль за работой приборного парка, систематизированный документооборот, сопровождающий работу технического персонала и манипуляции с каждой пробой, систематический контроль качества каждой процедуры и проведение внутреннего аудита.

В докладе рассмотрены новые хромато-масс-спектрометрические подходы обнаружения допинговых препаратов, разработанные в ФГУП «Антидопинговый центр» [1-3]:

- обнаружение допинговых препаратов последнего поколения с одновременным применением ряда хромато-масс-спектрометрических методов с различными способами ионизации и извлечения из биологической матрицы;
- оптимизация и сокращение числа существующих процедур с введением универсальных методов обнаружения допинговых препаратов с применением ВЭЖХ-МС/МС и ВЭЖХ-МСВР (масс-спектрометрия высокого разрешения);
- применение статистических методов, позволяющих выявлять системное применение допинга в малых дозах при исследовании индивидуальных стероидных и гематологических профилей спортсменов;
- исследование атипических стероидных профилей с применением C12/C13 изотопной масс-спектрометрии.

1. Mario Thevis, Simon Beuck, Andreas Thomas, Birthe Kortner, Maxie Kohler, Grigory Rodchenkov and Wilhelm Schänzer - Doping control analysis of emerging drugs in human plasma – identification of GW501516, S-107, JTV-519, and S-40503. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23 (3), 1139-1146 (2009)
2. Mario Thevis, Ines Möller, Andreas Thomas, Simon Beuck, Grigory Rodchenkov, Wolfgang Bornatsch, Hans Geyer, Wilhelm Schänzer - Characterization of two major urinary metabolites of the PPAR δ -agonist GW1516 and implementation of the drug in routine doping controls. *Anal Bioanal Chem*, 396 (4), pp. 2479–2491(2010)
3. E.D. Virus, T.G. Sobolevsky and G.M. Rodchenkov – Introduction of HPLC/Orbitrap mass spectrometry as screening method for doping control. *Journal of Mass Spectrometry*, 43 (6), 949 – 957 (2008)

РАЗВИТИЕ ХРОМАТО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КАК МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУР ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рыбальченко И.В.

Московский государственный открытый университет

129805, Москва, ул. Павла Корчагина, д.22,

E-mail: kafmgou@mail.ru

В докладе рассмотрена история создания и развития спектрометрических способов детектирования в газовой и жидкостной хроматографии. Дается сравнительная оценка эффективности и возможности комплексного использования таких методов как ГХ-МС, ГХ-ИКФД, ГХ-АЭД, ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-ЯМР и др. для решения задач идентификации органических соединений, включая структурные изомеры, в сложных матрицах неизвестного состава.

Обсуждены два пути реализации гибридных методов: использование спектрометрического детектора для формирования уникального образа индивидуального компонента смеси, разделенной высокоэффективной хроматографической системой, и использование низкоэффективной хроматографии для достижения требуемой селективности спектрального прибора. Приведены примеры аппаратурной реализации рассматриваемых методов. Обсуждена роль программного обеспечения хромато-спектрометрических комплексов.

Рассмотрены критерии оценки достоверности хромато-спектрометрической идентификации, применяемые в системе профессионального тестирования аналитических лабораторий, а также примеры решения наиболее сложных задач в области криминалистики, допинг-контроля, клинических исследований, контроля за нераспространением химического оружия, экологического мониторинга.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

*Ланин С.Н., Банных А.А., Власенко Е.В., Ковалева Н.В., Ланина К.С.,
Степанов И.С., Стрепетова Т.А., Хохлова Т.Д., Хрящикова Д.Н.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские
горы, д. 1, стр. 3, ГСП-2, МГУ, Химический факультет
E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru*

В работе синтезированы золото-, серебро-, медь-, палладий и никельсодержащие наноконпозиты на основе кремнезёмов, ультрадисперсного алмаза (УДА) и оксида алюминия с разным содержанием металлов.

Методом обращенной газовой хроматографии измерены удерживаемые объемы и теплоты адсорбции для *n*-углеводородов и ряда полярных адсорбатов, в том числе производных бензола, и рассмотрена зависимость адсорбции и селективности *n*-алканов/*n*-алкенов от условий иммобилизации. Для наноконпозитов с частицами металлов IV-группы таблицы Д.И. Менделеева (золото-, серебро- и медь-содержащие) на основе кремнезёмов и оксида алюминия рассмотрена зависимость адсорбции и селективности *n*-алканов/*n*-алкенов от условий иммобилизации соединений золота, меди и серебра. Селективность α ($V_{g \text{ н-алкенов}} / V_{g \text{ н-алканам}}$) падает в ряду 1% Ag/CX-1, 60 мин озон < 3% Cu(1)/CX-1 < 1% Ag⁰/CX-1 < 0,2 % Ag⁰/CX-1 < 1% Cu(1)/CX-1 < CX-1 1% Au⁰/CX-10; $\leq 0,4\%$ и < 1% Au⁰/CX-1 (α падает от 45,7 к 2,2, соответственно). Показана связь сорбции и селективности адсорбции на конпозитах с указанными частицами металлов со структурой и особенностями электронной конфигурации атомов углерода для производных бензола с одинаковым числом атомов углерода: Ph-CH₂-CH₃ (этилбензола), Ph-CH=CH₂ (стирола) и Ph-C≡CH (фенилацетилена). Энергия специфического взаимодействия алкенов на исходных носителях γ -Al₂O₃ и CX-1 и исследованных наноконпозитах меньше таковой для алкинов. Наиболее высокой селективностью удерживания сорбции Ph-C≡CH/Ph-H ($\alpha = 25$) обладают активные центры 1% Cu(1)/CX-1; на 0,7% Au⁰/ γ -Al₂O₃ селективность для этой пары соединений $\alpha = 8$, а на поверхности 1% Ag/CX-1, обработанной 60 мин. озоном, наблюдается хемосорбция Ph-C≡CH. Дополнительное озонирование серебросодержащих конпозитов на основе силохрома CX-1 приводит к росту электронодонорных характеристик поверхности: CX-1 \geq 1% Ag/CX-1 (-90 мин озон) > 0,2% Ag(0)/CX-1 > 1% Ag(0)/CX-1. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при озонировании поверхности в течение 90 мин. происходит уменьшение размеров наночастиц серебра в конпозитах 1% Ag/CX-1 от 20 до 7 нм.

При нанесении на поверхность УДА наночастиц золота теплоты адсорбции *n*-алканов увеличиваются по сравнению с теплотами адсорбции на чистом носителе, а для *n*-алкенов уменьшаются. Электроноакцепторные характеристики практически не меняются, а электронодонорные заметно уменьшаются.

Изотермы адсорбции хлорбензола и ортодихлорбензола на 5% Pd/УДА обращены к оси давления выпуклостью, что указывает на сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент.

Нанесение на поверхность γ -Al₂O₃ наночастиц Ni сопровождается уменьшением V_g для бензола, стирола, фенилацетилена, хлорбензола и *o*-дихлорбензола и уменьшением селективности адсорбции этих соединений по сравнению с исходным носителем (γ -Al₂O₃) в случае 6% Ni/ Al₂O₃ и увеличение – в случае 3% Ni/ Al₂O₃.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00824, № 10-03-00999).

СОВРЕМЕННАЯ МОНОЛИТНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Красиков В.Д.¹, Малахова И.И.¹, Горшков Н.И.¹, Тенникова Т.Б.¹

*1. Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., д. 31,
E-mail: lenchrom@hq.macro.ru*

Наиболее интересное открытие конца XX века в области жидкостной хроматографии связано с разработкой и широким введением в практику монолитной хроматографии. Фундаментальные работы в этой области показали, что в отличие от других динамических хроматографических методов разделения межфазовый перенос молекул определяется не традиционной для хроматографии молекулярной диффузией, а конвекцией потока, доминирующего в высокопроницаемых средах с очень большими (до 1 мкм) порами. Переход от диффузионно-контролируемого процесса с гранулируемыми сорбентами к конвективно-проницаемой монолитной сепарации позволил резко сократить время хроматографического процесса. В создании этого направления аналитической и препаративной хроматографии и биотехнологии выдающуюся роль сыграли работы российских исследователей.

В последние годы наибольшие успехи в этой области наблюдаются в развитии аналитических и препаративных методов разделения биополимеров на ультракоротких хроматографических колонках или дисках с монолитными сополимерными сорбентами.

Из основных особенностей монолитной хроматографии, помимо аномально короткого времени сепарационного процесса, обусловленного отсутствием высоких давлений при сверхвысоких скоростях потока подвижной фазы и высокой скоростью конвективного массопереноса, можно называть возможность проведения так называемых хроматографических разделений, построенных на одновременном использовании нескольких дисков или колонок с различной функциональностью адсорбционного слоя сорбента.

Современный список монолитных макропористых сорбентов на основе синтетических полимеров достаточно широк, однако, самыми распространёнными остаются полиметакрилаты. Так, например, недавно были разработаны хроматографические монолитные материалы на основе глицидилметакрилата (ГМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА). Указанные материалы нашли широкое применение в колоночной и планарной хроматографии. В последние несколько лет в биохимии и биотехнологии начали использовать биоаналитические биочипы, позволяющие проводить быстрый скрининг сложных биологических объектов с одновременным анализом большого числа проб. Применение подобных биологических тест систем основано на биофункциональном ответе лигандов. Имобилизованных на поверхности твёрдого носителя. Монолитные сополимерные носители на основе ГМА-ЭДМА мономеров оказались прекрасно приспособленными и для колоночной аффинной хроматографии и для биоаналитических микрочипов.

Таким образом, авторы полагают, что современные макро- и микротехнологии, основанные на взаимодействии фермент – субстрат, фермент – ингибитор, антиген – антитело, комплементарных молекул ДНК/РНК и других биологических партнёров или их синтетических имитаторов, являются наиболее перспективными потребителями монолитной хроматографии.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,

E-mail: physchem@samgtu.ru

Производные предельных каркасных углеводородов являются предметом глубоких теоретических и прикладных исследований, обусловленных уникальными структурными и физико-химическими свойствами молекул этих соединений. Центральное место в данной группе веществ занимают адамантан и его функциональные замещенные, нашедшие широкое практическое применение в качестве компонентов лекарственных средств, синтетических топлив, полимерных материалов, а также прекурсоров в синтезе различных нано- и супрамолекулярных систем. Успехи в синтетической химии указанных соединений ставят ряд новых задач по их разделению и выделению из сложных по составу смесей посредством различных хроматографических методов, занимающих лидирующее положение в аналитической химии данной группы веществ.

В настоящей работе систематизированы и обобщены результаты многолетних исследований отечественных и зарубежных ученых, а также собственные данные по различным вариантам хроматографии адамантана и его производных. Обсуждены данные газовой хроматографии (ГХ) с различными типами колонок, сорбентов и детектирующих систем, позволяющими разделять и однозначно идентифицировать близкие по свойствам и строению изомерные соединения (в частности, стереоизомеры и энантиомеры), присутствующие в нефтях, газовых конденсатах, а также в синтетических смесях при получении лекарственных препаратов. Подробно рассмотрены и критически проанализированы ГХ-данные по удерживанию на сорбентах различной физико-химической природы, отражающие различные механизмы сорбции и особенности межмолекулярных взаимодействий "каркасная молекула-сорбент". Показана роль различных теоретических моделей в прогнозировании удерживания производных адамантана в условиях ГХ (молекулярно-статистическая теория адсорбции, сорбционно-структурные корреляции, тополого-графовый подход), позволивших установить ряд новых и интересных закономерностей "структура-удерживание". Особое внимание уделено применению углеродных адсорбентов в ГХ высококипящих производных адамантана. Обсуждаются данные по использованию организованных сред (ионные жидкости, жидкие кристаллы и т.п.) в ГХ адамантилсодержащих соединений.

В работе глубоко и подробно рассмотрено применение методов жидкостной хроматографии (ЖХ) в анализе функциональных производных каркасных углеводородов. Систематизированы данные по наиболее часто применяемым сорбентам, элюентам, типам детекторов, а также режимам элюирования в ЖХ большой группы замещенных адамантана и других близких по строению соединений. Показано применение различных теоретических моделей, позволяющих моделировать поведение каркасных структур в сложных физико-химических системах "сорбат-сорбент-элюент". Подробно рассмотрены результаты исследований по применению супрамолекулярных агентов (циклодекстрины, краун-эферы и др.) в ЖХ каркасных соединений, оказывающих заметное влияние на селективность хроматографического разделения.

Особое место в работе уделено применению хроматографических методов в анализе полимантановых структур – нового класса органических соединений, образованных двумя и более адамантановыми фрагментами. Впервые для указанных веществ приводятся данные молекулярно-статистических расчетов равновесных параметров удерживания на графите в условиях газовой хроматографии, что имеет большое практическое значение при разработке методов выделения и концентрирования полимантанов как из смесей природного (нефть), так и синтетического происхождения.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОТОЧНЫЕ ФЕРМЕНТНЫЕ РЕАКТОРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОПОРИСТЫХ МОНОЛИТНЫХ СОРБЕНТОВ

Влах Е. Г., Платонова Г. А., Тенникова Т. Б.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Иммобилизованные ферменты широко используются в биотехнологии, а также в качестве аналитического подхода в медицинской диагностике, при конструировании биосенсоров, в современной протеомике и т. д. Биокатализ с применением иммобилизованных на твердой фазе ферментов имеет ряд преимуществ по сравнению с аналогичным процессом, реализуемым в растворе. Во-первых, прикрепление фермента к носителю сопровождается фиксированием его конформации, что, в свою очередь, приводит к стабилизации макромолекулы белка. Во-вторых, иммобилизация препятствует взаимодействию (агрегации) индивидуальных молекул и, соответственно, автолизу, возможному для случая протеаз. Более того, иммобилизация фермента облегчает выделение продукта, обеспечивает многократность использования и стабильность биокатализатора в течение длительного времени.

Макропористые монолитные сорбенты с оптимальной поровой структурой являются в настоящее время крайне популярными стационарными фазами для хроматографических разделений. Благодаря их уникальным характеристикам, данные сепарационные среды используются во всех видах высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии, капиллярной электрохроматографии, а также в микрофлюидных чипах. Основным преимуществом высокопроницаемых монолитных носителей является доминирование конвекции над диффузией в процессе массопереноса в динамических условиях, что позволяет осуществлять разделения при очень высоких скоростях потока жидкой фазы. Применение монолитных стационарных фаз в биоконверсионных процессах возрастает на данном этапе времени в геометрической прогрессии.

Настоящий доклад демонстрирует результаты разработки монолитных биореакторов на основе иммобилизованных ферментов различных классов и сравнительных исследований их свойств. Коммерческие макропористые диски различных размеров на основе сополимера глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом (CIM Disks, BIA Separations, d.o.o., Slovenia) были использованы в качестве твердых носителей при изготовлении реакторов. Ковалентную иммобилизацию ферментов осуществляли (1) прямой реакцией аминогрупп белка с эпокси-группами сорбента и (2) введением промежуточного низко- и высокомолекулярных спейсеров, отделяющих макромолекулу биокатализатора от поверхности. В качестве низкомолекулярного спейсера использовали глутаровый альдегид, тогда как водорастворимые биосовместимые полимеры и сополимеры, такие как окисленная поли(2-деокси-N-метакрилоиламидо-D-глюкоза) (МАГ), сополимер винилпирролидона (ВП) с акролеином (АК) и тройной сополимер МАГ-ВП-АК, использовались в качестве макромолекулярных интермедиатов.

Свойства полученных биореакторов исследовались на примере катализа субстратов различной молекулярной массы. При этом определялись параметры ферментативной активности в зависимости от природы спейсеров, а также скорости рециркуляции растворов субстратов. В качестве аналитического метода оценки протеолитического расщепления высокомолекулярного субстрата использовали метод капиллярного электрофореза.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЮЭНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Платонов И.А., Онучак Л.А., Никитченко Н.В., Новикова Е.А., Арутюнов Ю.И., Смирнов П.В.

Самарский государственный университет, 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1.,

E-mail: pia@ssu.samara.ru

Одним из перспективных направлений развития экстракционных технологий с использованием экологически безвредных растворителей является экстракция субкритической водой. Особую актуальность эти технологии приобретают при извлечении биологически активных соединений из лекарственного растительного сырья и при решении целого ряда экологических задач, связанных с очисткой водных растворов различного происхождения с последующей десорбцией и возвратом ценных компонентов в цикл производства.

В качестве объекта исследования при работе с лекарственным растительным сырьём была выбрана расторопша пятнистая, в которой содержатся в качестве биологически активных соединений компоненты силимарина. Экстракцию субкритической водой проводили в интервале температур от 100 до 250°C при давлении 50 бар. Проведена сравнительная оценка эффективности экстракции с традиционными методами.

В качестве техногенных объектов рассматривались технологические водные растворы, сточные воды производств капролактама и нитробензола для сорбционной очистки их от органических примесей. В качестве адсорбентов для концентрирования были использованы сверхсшитые полистиролы. Десорбцию органических примесей проводили субкритической водой в динамическом режиме при температурах 50-175°C.

Установлено, что эффективность десорбции субкритической водой сопоставима с водно-спиртовой.

Работа выполнена в рамках проекта №02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ АНАЛИЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ

Курек Д.В., Лопатин С.А., Варламов В.П.

Центр «Биоинженерия» РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября 7/1

E-mail: varlamov@biengi.ac.ru

В последние годы резко возросли масштабы исследований в области геномики и протеомики, в связи с этим все более важным становится очистка и выделение новых белков для определения их структуры, свойств и функций в клетке. Доминирующим методом в этой области является аффинная хроматография, а использование аффинных лигандов в сочетании с этим методом значительно увеличивает эффективность очистки, упрощает процесс и позволяет работать с белками с еще неопределенной функциональностью. На данный момент существует целый ряд систем очистки рекомбинантных белков с использованием аффинного лиганда. Пожалуй, самая известная и распространенная – гексагистидиновая метка в рекомбинантном белке в сочетании с мелалло-хелат-аффинной хроматографией [1]. В ряде случаев удается выделять белки и без введения дополнительных гистидинов, благодаря удачному экспонированию собственных молекул гистидина. В частности, бациллярная РНКазы с ММ около 12000 Да была выделена на хелатном сорбенте заряженном ионами меди благодаря наличию единственного остатка гистидина 101 [1]. Металло-хелат-аффинные взаимодействия были также успешно использованы в режиме гелевого или капиллярного электрофореза для анализа экспонирования гистидинов в белковых молекулах [2,3].

Еще одним из таких примеров является система аффинной хроматографии, использующая пару хитиновый сорбент – хитинсвязывающий аффинный лиганд [4]. В центре «Биоинженерия» РАН был разработан целый ряд новых аффинных сорбентов на основе хитина, по своим параметрам превосходящих свои коммерческие аналоги (проводилось сравнение с сорбентом Chitin beads фирмы New England Biolabs (США). Были проведены исследования по зависимости селективности и силы связывания с аффинным лигандом от таких параметров хитиновых сорбентов как степень сшивки и степень деацетилирования исходного материала.

1. Лопатин С.А., Варламов В.П. //Прикл. Биохим. Микробиол. 1995, Т. 31, № 3, с. 259-266.
2. Anissimova M., Baek W-O., Varlamov V.P., Mrabet N. T., Vijayalakshmi M.A. // J. Mol. Recogn. 2006, V. 19, I 4, pp. 287-298.
3. Varlamov V.P., Amissimova M.V, Baek W-O., Vijayalakshmi M.A. // Int. J. Biolog. Chem. 2001, V. 6, pp. 109-120.
4. Курек Д.В., Лопатин С.А., Варламов В.П. // Прикл. Биохимия и Микробиология. 2009. Т. 45, №1, с. 5-13.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Буряк А.К.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН,

119991, Москва, Ленинский просп. д.31,

E-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru

Разделение изомеров – важная научная проблема, имеющая и большое практическое значение. Сложности, возникающие при разделении изомеров, обусловлены близостью их основных физико-химических характеристик. Другая причина – огромное количество изомеров. Для некоторых классов веществ даже расчет числа изомеров представляет сложную задачу, решаемую специальными вычислительными средствами.

Для эффективного разделения изомеров необходима надежная идентификация разделенных и/или неразделенных соединений, позволяющая быстро оптимизировать процесс разделения. Всем этим требованиям отвечает хромато-масс-спектрометрический метод, сочетающий информативность, надежность и экспрессность. В варианте ГХ-МС возможно проведение двумерного хроматографического разделения ГХ/ГХ и многомерной масс-спектрометрической идентификации МСⁿ. Предсказание возможности хроматографического разделения для конкретных изомеров может быть выполнено полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом либо на основе эмпирических расчетов индексов удерживания. В варианте ЖХ-МС возможна идентификация с помощью техники МСⁿ и предсказание разделения с помощью расчетов индексов удерживания. Молекулярно-статистические расчеты пока позволяют предсказать лишь относительное расположение изомеров на хроматограмме, но не абсолютные величины удерживания.

В докладе даны примеры разделения и идентификации изомерных хлордифенилов (ПХД), хлордиоксинов (ПХДД), цис-, транс-дициклопропанов, производных адамантана методом ГХ-МС. Показано, что применение молекулярно-статистических расчетов для оптимизации разделения изомеров может быть выполнено только при введении специальных поправок в параметры атом-атомных потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрены способы определения таких поправок и примеры оптимизации разделения на основе уточненных результатов расчетов.

Для метода ВЭЖХ-МС даны примеры разделения изомерных аминокислот и их энантиомеров. Показано, что повышение чувствительности определения изомеров в варианте регистрации отдельных характеристических ионов возможно только при их полном хроматографическом разделении. Как и в варианте ГХ-МС идентификация оптически активных соединений возможна только хроматографическим методом.

Для изомерных пептидов природного происхождения даны примеры разделения методами ВЭЖХ и ТСХ с МАЛДИ – МС идентификацией в варианте off-line.

Изомерные неорганические кластеры разделяли методом ТСХ с последующим детектированием методом МАЛДИ – МС в режиме off-line. Для изученных галогенидов олова показано, что сочетание хроматографических данных и двумерной масс-спектрометрии позволяет различать изомерные кластеры образовавшиеся при ионизации в ионном источнике и реально существовавшие в растворе.

Таким образом, наилучшие результаты достигаются при оптимизации условий разделения на основе предварительных молекулярно-статистических либо эмпирических расчетов величин удерживания.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН В ПЛОСКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Болотов С.Л., Калинин А.И."

'ФГУП «Антидопинговый центр», Москва, 105005, Елизаветинский пер. 10,

E-mail: info@dopingcontrol.ru

"Институт Физической химии и Электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва, 119931, Ленинский проспект 31.

Изучение размывания зон как оценка эффективности разделения в плоскостной и в частности в тонкослойной хроматографии (ТСХ) привлекало интерес на всех этапах развития этого метода[1]. Тогда как для колоночной хроматографии процесс размывания представлялся уже достаточно разработанным, то в тонкослойной хроматографии всегда оставалось много неясного. Долгое время существования метода, когда сорбционный слой состоял из размолотого силикагеля, о хроматографических параметрах такого слоя можно было только гадать. Впоследствии, когда Merck выпустила тонкослойные пластинки с фиксированным размером частиц сорбента правильной формы и контролируемым размером внутренних пор, определенные закономерности стало возможным проследить. Однако много неясного оставалось с описанием потока подвижной фазы, который, как известно, является «интегральной составляющей процесса размывания»[2]. Мало того, что он движется под действием капиллярных сил с постоянно уменьшающейся линейной скоростью через слой сорбента, который обязательно уже содержит некоторое количество адсорбированной влаги из воздуха. В процессе хроматографирования происходит значительная дополнительная неконтролируемая адсорбция паров подвижной фазы сухим сорбентом перед движущимся фронтом подвижной фазы. Более того, подвижная фаза движется через слой в виде ненасыщенного потока и кроме того захватывает вещества пробы нанесенной на сухой слой сорбента не одновременно, а по мере прохождения от ее нижнего края до верхнего. Учесть по возможности все эти условия и оценить взаимовлияние различных параметров на хроматографический процесс и на получаемый результат достаточно сложно. Авторы предлагают собственную концепцию движения и размывания зон базирующуюся на общеизвестных закономерностях, однако, учитывающие такие особенности хроматографического процесса в тонком слое как ненасыщенный поток и возникающие при этом градиенты при прохождении зоны. Предложена физическая модель процесса, включающая основные параметры сорбционного слоя, ширину и концентрацию нанесенной зоны, расстояние ее до источника и включающая также результаты исследования тонкослойной хроматографии с малолетучими подвижными фазами при повышенных температурах. На основе подхода создана компьютерная программа.

1. De Ligny C.L. J.Chromatogr., 1968, v.33
2. Giddings J.C. Dynamics of Chromatography.-NY, Dekker, 1965

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОБРАЩЕННО-ФАЗНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ЗА СЧЕТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени

М. В. Ломоносова. 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1.

E-mail: mstatkus@gmail.com

Обращенно-фазная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ) в настоящее время является одним из наиболее распространенных, автоматизированных и универсальных методов разделения и анализа сложных смесей органических соединений. Однако возможности этого метода, даже при использовании современных детекторов, часто ограничены недостаточной чувствительностью и селективностью.

Одним из наиболее популярных и эффективных способов улучшения селективности и чувствительности различных методов определения является динамическое сорбционное концентрирование. Сочетание сорбционного концентрирования и ОФ-ВЭЖХ определения может быть реализовано в «off-line» или «on-line» режимах. Первый вариант технически более простой и распространенный, так как стадии концентрирования и определения независимы и разделены во времени. Концентрирование в таком режиме целесообразно осуществлять непосредственно в ходе отбора образцов в «полевых» условиях, при наличии больших объемов проб, а также при необходимости существенного изменения макросостава концентрата перед хроматографическим определением. Методы концентрирования в режиме «off-line» трудно автоматизировать. Несмотря на их трудоемкость, возможность загрязнения концентрата или потери его части, они обеспечивают разработку унифицированных процедур пробоподготовки, осуществляемых как в стационарных, так и в мобильных лабораториях.

При определении соединений в «on-line» режиме в циклическом режиме последовательно осуществляется концентрирование и определение, причем концентрат поступает в ВЭЖХ колонку в потоке жидкости. Проточные методы, включающие стадию концентрирования, как правило, полностью автоматизированы и характеризуются высокой чувствительностью (обычно на 1-2 порядка выше, чем те же методы без концентрирования) и производительностью.

Несмотря на кажущуюся простоту цикла анализа и известные условия ВЭЖХ определения соединений, для достижения высоких метрологических характеристик необходим тщательный выбор сорбентов для концентрирования, составов растворов для промывки и десорбции, а также оптимизация размеров колонки для концентрирования и гидродинамических режимов при проведении всех стадий. Эффективность сочетания сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения зависит не только от условий сорбции микрокомпонентов и применяемого сорбента. Немаловажную роль играет также стадия десорбции: необходимо не только количественно, селективно и быстро десорбировать извлеченные вещества, но и получить концентрат в виде, пригодном для хроматографического определения.

В докладе рассмотрены подходы к выбору условий проведения сорбционного концентрирования, примеры «on-line» и «off-line» сочетания сорбционного концентрирования и последующего ВЭЖХ определения, метрологические характеристики таких методов, а также тенденции развития этого направления.

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ВЭЖХ И ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ (ОБЗОР)

Яшин А.Я.

НПО «Химавтоматика», г.Москва

E-mail: yashinchrom@mail.ru

Амперометрический детектор – один из самых перспективных в ВЭЖХ. Среди электрохимических методов (ЭХ) чаще всего применяется амперометрический детектор (АД) в окислительном режиме.

По зарубежным данным с 1980 по 2003 г.г. вышло около 9200 публикаций по сочетанию ВЭЖХ-ЭХ, 180 публикаций – капиллярный электрофорез – ЭХ, 111 публикаций – проточно-инжекционный метод – ЭХ, по 170 статей по использованию ЭХ в сенсорах, более 100 статей по использованию нанотехнологии в ЭХ.

ЭХ детектирование находит наибольшее применение в следующих областях (в скобках указано число вышедших публикаций): фармацевтика (3200), клиническая химия (2000), нейронауки (1500), биохимия (1400), химия (2900), контроль окружающей среды (1150), промышленные применения (800), судебная медицина (200) и др.

Чувствительность АД на уровне флуориметрического детектора, к некоторым соединениям АД чувствительнее спектрофотометрического детектора в 500-700 раз, АД чувствительнее рефрактометрического и детектора по светорассеиванию в 10000 раз.

К полифенолам достигнут предел детектирования до уровня пико-фемтограммов.

Пределы детектирования в АД можно снизить при использовании рабочих электродов с наночастицами металлов (золота, серебра) и углеродных нанотрубок.

Новые возможности АД открылись при использовании импульсного режима с золотым электродом для прямого определения аминокислот, сахаров и спиртов.

Мало исследован амперометрический детектор в восстановительном режиме из-за трудностей методического характера (присутствие растворенного кислорода в элюенте).

АД имеет большие перспективы в анализе маркеров заболеваний и маркеров окислительного стресса.

В докладе будут приведены некоторые новые применения АД в ВЭЖХ и проточно-инжекционных системах.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОПОЛЯРНЫХ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ НЖФ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГЖХ

Шашков М. В., Сидельников В.Н.

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сиб. Отд. РАН, 630090, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева, 5,

E-mail: misha_chem@ngs.ru

Традиционный способ повышения термостабильности неполярных неподвижных жидких фаз для капиллярной хроматографии основан на уменьшении подвижности гибкого полисилоканового скелета полимера путем вставки в него жестких фрагментов, уменьшающих гибкость, таких как силариленовые фрагменты или карборановые группы. Другим подходом к решению данной задачи является поперечная сшивка силоксанового полимера которая препятствует образованию полисилоксановых циклов. Что касается высокополярных фаз с цианопропильными или трифторпропильными группами, то повышение их термостабильности не может быть реализовано данными методами.

В качестве термостабильных высокополярных неподвижных жидких фаз могут быть использованы *ионные жидкости* (ИЖ), которые, несмотря на низкую молекулярную массу, обладают высокими значениями вязкости, низкую летучесть и хорошую термостабильность.

Был приготовлен ряд колонок на основе различных классов гидрофобных ионных жидкостей таких как алкилзамещенных пирролидин-, имидазол- и пиридиновых катионов, анионная часть которых представлена ионом бис-(трифторметилсульфонил)-имида, который собственно и отвечает за свойства гидрофобности. Получены разделения тестовых смесей, показана высокая эффективность и уникальная селективность при разделении разных классов веществ по сравнению с фазами на основе полисилоксанов. Казалось бы, что наличие в ионных жидкостях гетероатомов приведет к возникновению асимметрии для таких полярных соединений как спирты и амины. Однако, использованные нами жидкости не привели к появлению «хвостов» для указанных классов соединений и обеспечили выход разделенных веществ в виде симметричных пиков из колонки. Следует отметить, что наличие задних фронтов наблюдается при использовании ИЖ иной природы, например, тех, что описаны в [1].

Для оценки полярности использованных ИЖ было проведено определение их полярности по Роршнайдеру. Оказалось, что полярность всех использованных нами ИЖ составляет 80-90 единиц относительно β,β' - оксидипропионитрила, что сравнимо с полярностью фазы SP2330, содержащей 80% цианопропила в силоксане.

Было найдено, то приготовленные колонки с ИЖ обладают термостабильностью, обеспечивающей возможность работы данных колонок при температурах свыше 300⁰С.

Приведены примеры разделения высококипящих природных смесей полярных веществ на колонках с ионными жидкостями в качестве НЖФ.

1. T. Payagala, Y. Zhang, E. Wanigasekara, K. Huang, Z. S. Breitbach, P. S. Sharma, L. M. Sidisky, D. W. Armstrong, Anal. Chem. 2009, v.81, p.160–173.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА БИНАРНЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОЙ ЕМКОСТИ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ

^{1,2}Крылов В.А., ¹Мосягин П.В., ¹Крылов А.В., ¹Бочкарева Л.В., ²Нуштаева Л.Б.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

²Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950, ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49

E-mail: k658995@mail.ru

Основной компонент анализируемой смеси может играть активную роль в газохроматографическом анализе, выступая в качестве дополнительной неподвижной фазы. Этот оригинальный подход был впервые предложен Гробом и назван «эффектом растворителя». В отечественной литературе он получил название хроматографии паров, близких к насыщению или метода бинарных фаз переменной емкости (БФПЕ). Метод бинарных фаз переменной емкости реализуется в условиях вогнутой изотермы распределения основного компонента. Этот метод позволяет концентрировать элюирующиеся после основного компонента примеси непосредственно в процессе хроматографического разделения и реализовывать эффективность колонки намного выше достигаемой в условиях линейной изотермы распределения. Нами исследовано применение метода БФПЕ для снижения пределов обнаружения примесей в различных высокочистых веществах. Изучено влияние основного компонента на фактор емкости БФПЕ, полярность и селективность образующейся бинарной жидкой фазы, эффективность колонок и разрешение определяемых примесных компонентов. Установлено, что увеличение объема вводимой в капиллярную колонку пробы не вызывает заметного дополнительного размывания тыла пика основы и маскирования ей примесей. Показано, что применение метода БФПЕ позволяет вводить в капиллярную колонку микролитровую пробу и достигать рекордной удельной эффективности хроматографической колонки – до 220000 ТТ/м и более 6000000 ТТ для 30-метровой колонки в целом. Представлен обширный материал по использованию метода БФПЕ в газохроматографическом анализе органических, элементарорганических и неорганических веществ высокой чистоты. Метод бинарных фаз переменной емкости практически решает наиболее сложную проблему определения примесей, находящихся в тыльной части полосы основного компонента. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-8}$ % масс.%, что в 5 -10 раз лучше, чем в условиях линейной изотермы распределения.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРКРЕМНЕЗЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ

*Кабулов Б.Д.¹, Негматов С.С.¹, Залялиева С.В.¹, Юнусов Ф.У.¹,
Красиков В.Д.².*

¹ Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете, Узбекистан

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, (С.-Петербург)

E-mail: kabulov@rambler.ru

При разработке эффективных методов хроматографического разделения важное значение имеет выбор подходящей неподвижной фазы (НФ) с заданными структурными характеристиками, селективностью и способа синтеза. Наиболее рациональным подходом для решения такой задачи оказался золь-гель метод, благодаря регулируемого однореакторного выполнения синтеза [1-3]. Он позволяет получать НФ в различных формах: поверхностных покрытиях, микрочастицах и монолитах. Одним из важнейших достоинств такого подхода является проведение золь-гель процесса при комнатной температуре, а также возможность включения в этот процесс функциональных органических полимеров, темплатов и других вспомогательных соединений.

Это позволяет объединять полезные свойства модифицированного органического полимера, с неорганической полимерной кремнеземной фазой, и, в то же время, позволяет тонко регулировать хроматографическую селективность. Такой подход имеет значительные преимущества по сравнению с многостадийными процессами, связанными с поверхностной модификацией кремнезема. В связи с этим при разработке золь-гель методом селективных неподвижных фаз интерес представляет включение в процесс синтеза функциональных полимеров, как синтетических, так и природных.

Однореакторный золь-гель метод нами применен для получения микросферических полимеркремнеземных НФ с использованием гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана в растворах поликапроамида и хитозана в муравьиной и уксусной кислотах, соответственно. Полученные поликапроамид- и хитозанкремнеземные НФ проявили селективные свойства при разделениях изомерных нитроанилинов, фенолов, углеводов и некоторых красителей методами ВЭЖХ и ВЭТСХ.

Литература

1. Klodzinska E., Moravcova D., Jandera P., and Buszewski B. Monolithic continuous beds as a new generation of stationary phase for chromatographic and electro-driven separations. // J.Chromatogr.A. - 2006. – V.1109 (1). - P.51-59.
2. Li W., Fries D.P., and Malic A. Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography. // J.Chromatogr.A. - 2004. - V.1044 (1-2). - P.23-52.
3. Nakanishi K. and Tanaka N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high - performance liquid chromatography. Separations. // Acc.Chem.Res. - 2007. – V.40 (9). - P.863-873.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЭМУЛЬСИЙ В КАЧЕСТВЕ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Штигун О.А.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-2, Ленинские горы, 1

E-mail: e_pashkova@list.ru

Впервые наноэмульсии были использованы в качестве подвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии в 1992 году, но дальнейшего развития этот подход не получил. Однако, он обладает рядом преимуществ: позволяет одновременно определять широкий круг как водо-, так и жирорастворимых соединений в изократическом либо градиентном режиме элюирования; дает возможность варьировать состав наноэмульсии (и, как следствие, элюирующую силу подвижной фазы) в широком диапазоне; а также позволяет значительно упростить пробоподготовку объектов со сложной матрицей, в том числе с высоким содержанием жира. Тем не менее, проблема одновременного изократического разделения гидрофильных и гидрофобных веществ остается открытой до сих пор. Еще одной широко распространенной задачей является количественное извлечение веществ из сложных матриц, таких как кремы, мази и т.д. В работе исследовано влияние концентрации отдельных компонентов наноэмульсии на ее элюирующую силу. Впервые показана перспективность введения в систему второго ПАВ (ионогенного или неионогенного) для дополнительного управления селективностью разделения. Охарактеризована стабильность используемых подвижных фаз; предложены оптимальные пути их получения. Найдены пути устранения основного недостатка наноэмульсий – высокого давления в хроматографической системе. Показано, что основными путями решения данной проблемы являются варьирование температуры разделения и использование монокристаллических неподвижных фаз. Использование монокристаллических колонок позволяет достичь значительного снижения давления в системе и сократить время анализа до нескольких минут. Наноэмульсии в качестве подвижной фазы были использованы в сочетании с различными вариантами детектирования (спектрофотометрическое, флуориметрическое, электрохимическое, рефрактометрическое и масс-селективное). Для флуориметрического и электрохимического вариантов детектирования впервые продемонстрирована возможность значительного (в десятки раз) снижения предела обнаружения за счет сольубилизации определяемых соединений в ядре микроэмульсии. Как правило, это устраняет чреватую ошибками и трудоемкую процедуру пробоподготовки. Показаны преимущества способа пробоподготовки с использованием наноэмульсий – растворения образца в подвижной фазе. В отличие от традиционных подходов, данный вариант прост, экспрессен и позволяет добиться количественного извлечения анализируемых компонентов из матрицы, в том числе с высоким содержанием жира, белков и т.д. (лекарственные средства в мазевой форме, пищевые продукты, плазма крови).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В РЕАЛИЗАЦИИ РОССИЙСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА «О ТРЕБОВАНИЯХ К КАЧЕСТВУ...» ТОПЛИВ

Занозина И.И., Спиридонова И.В., Сыркина Е.В., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю.

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

Российская Федерация, г. Новокуйбышевск, Самарская область

E-mail: sekr@svniinp.ru, zanozinaii@svniinp.ru

На территории России вступил в действие технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», предусматривающий строгий контроль продукции по ряду конкретных показателей. Хроматографической информации отводится значимое место при оценке соответствия качества продукции, выпускаемой предприятиями нефтепереработки и нефтехимии, для нужд отечественных и зарубежных пользователей.

В частности, *при испытании* автомобильных бензинов используются следующие хроматографические методы: для экспресс-определения насыщенной части, алкенов и аренов с индивидуальным определением содержания бензола - ГОСТ 29040; для получения расширенной информации по составу бензина - ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии»; которые широко внедрены в лабораторную практику аналитических и научно-исследовательских лабораторий. Определенные трудности у аналитиков-испытателей возникают в процессе регламентированного определения общего кислорода и индивидуального состава оксигенатов согласно процедуре, описанной в ГОСТ Р ЕН 1601-2007, являющейся аутентичным переводом метода системы ЕН. Однозначно, внедрение данного метода требует эксплуатации импортного аппаратно-программного комплекса (АПК) со сложной пиролизической и гидрогенизационной системой. Хотя в отечественной методологии имеются ГХ-варианты определения отдельных широко применяемых в качестве высокооктановых добавок - МТБЭ, ДИПЭ и др., реализованные на типовых хроматографах, метрологически аттестованные, но не имеющие статуса «ГОСТ/ГОСТ Р». Следующий документ в виде ГОСТ Р «Жидкие нефтепродукты. Бензины автомобильные. Определение типов углеводородов и оксигенатов методом многомерной газовой хроматографии». Данный проект ГОСТ Р – очередной аутентичный перевод европейского стандарта, прописывает применение ещё более сложной системы, состоящей из ряда фор-колонок, ловушек, колонок с различными неподвижными фазами и реактора. Переключение потоков газа-носителя и разделяемого объекта осуществляется 6-ю клапанами! Отсутствие в пояснительной записке к проекту ГОСТ Р результатов апробации метода многомерной хроматографии в рамках испытательных лабораторий РФ, не позволяет оценить точностные характеристики столь сложного в исполнении метода определения содержания как групп углеводородов, так и оксигенатов.

Из вышесказанного: хроматографистам и приборостроителям России в рамках выполнения п.12 Протокола совещания ВП-П9-4 пр от 12.02.09г. следует принимать активное участие в вопросе выбора и регламентирования методического и приборного обеспечения испытательных и аналитических лабораторий при реализации технического регламента.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПЛАНАРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ТЕСТ-МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ(III), АЛЮМИНИЯ(III) И БЕРИЛЛИЯ(II)

*Абраменкова О.И., Амелин В.Г., Алешин Н.С., Королев Д.С.
Владимирский государственный университет
600000, г. Владимир, ул. Горького, 87. amelinvg@mail.ru*

В работе предложены тест-системы для определения галлия(III), алюминия(III) и бериллия(III), базирующиеся на принципах комплексобразовательной планарной хроматографии. В качестве неподвижной фазы использованы представители класса пентаоксифлавонов (морин (MP)) и оксиазосоединений (люмогаллион (ЛГ)), носителем реагентов являлась целлюлозная бумага. Планарная система представляет собой индикаторную матрицу с закрепленным на ней реагентом, заклеенную в прозрачную полимерную пленку, проницаемую для УФ-излучения. В основе предлагаемых методов лежит образование координационных флуоресцирующих соединений гидроксо-комплексов разделяемых ионов с неподвижной фазой. При прохождении подвижной фазы (анализируемого раствора) через тест-полосу на ней образуется флуоресцирующая зона, длина которой пропорциональна концентрации определяемого элемента.

Адсорбция MP и ЛГ на тонкослойной целлюлозной матрице имеет нехимическую природу и описывается изотермами L5-типа (по Гильсу). Изотермы вогнуты относительно оси равновесных концентраций и характерны для реагентов, находящихся в растворах в виде ассоциатов: адсорбированные на поверхности целлюлозы молекулы имеют параллельную ориентацию. Комплексы галлия(III), алюминия(III) и бериллия(II) с MP, закрепленным на целлюлозной бумаге, обладают ярко-зеленой флуоресценцией, с ЛГ – красной. Реакция Ga(III) с MP, иммобилизованным на целлюлозной бумаге, протекает при pH 5,0 - 5,5; с Al(III) и Be(II) при pH 4,0 - 4,5. ЛГ реагирует определяемыми элементами при pH 4,3-4,6.

Определение элементов проводили по длине флуоресцирующей зоны тест-полосы (4×80 мм), заклеенной полимерную пленку, после контакта ее одним концом с анализируемым раствором. Детектирование осуществляли визуально-флуориметрически, флуоресценцию возбуждали УФ-лампой ($\lambda = 395$ нм). Реакция MP с определяемыми элементами отличается большей чувствительностью за счет большей интенсивности флуоресценции образующихся комплексов. Нижняя граница определяемых содержаний галлия(III) составила 0,5 мг/л для обоих реагентов; алюминия(III) и бериллия(II) с MP – 0,2 и 0,01 мг/л соответственно (длина флуоресцирующей зоны 0,5 – 1 мм). Диапазон определяемых содержаний (мг/л) Ga(III) – 0,5 - 90; Al(III) – 0,2 - 200; Be(II) – 0,01 - 10 (MP, длина флуоресцирующей зоны 0,5 – 70 мм).

Разработанные тест-методики определения Ga(III), Al(III) и Be(II) апробированы на модельных растворах. Индикаторные тест-полосы с MP были применены для определения Al(III) в питьевой воде. Мешающее влияние оказывает Fe(III) в концентрациях, превышающих содержание алюминия(III) (на тест-полосе образуется коричневая, не флуоресцирующая зона), для маскирования использовали аскорбиновую кислоту. При определении Ga(III) мешающее влияние Al(III) и Be(II) устраняли фторидом натрия, Fe(III) – лимонной кислотой, в случае Be(II) для маскирования Fe(III) использовали ЭДТА. Продолжительность анализа 15 минут. Проверку правильности полученных результатов осуществляли методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,3.

СРАВНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ 4'-(6-СУЛЬФИДО-ГЕКСИЛОКСИ)-[2,2';6',2'']-ТЕРПИРИДИНОМ И ПИРИДИЛТИОЛОМ

Елфимова Я.А., Ананьева И.А, Мажуга А.Г., Зык Н.В.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991

Жидкостная хроматография во всех ее вариантах является наиболее распространенным методом разделения различных классов органических соединений. Поэтому, разработка новых неподвижных фаз для ВЭЖХ с использованием новых технологий всегда очень актуальна. В частности, уникальные свойства золотых наночастиц, такие как огромная площадь функциональной поверхности и возможность модификации различными классами органических соединений позволяют использовать их для создания нового класса сорбентов на основе силикагеля, так как возможность их модификации различными органическими серосодержащими лигандами позволяет «программировать» свойства получаемых сорбентов. Достоинством таких материалов является ковалентное закрепление органических лигандов на поверхности наночастиц золота, что позволяет получить стабильный сорбент, который не теряет своих свойств в процессе работы. А благодаря дополнительным взаимодействиям между золотыми наночастицами на поверхности силикагеля и анализируемыми соединениями можно достичь хороших параметров разделения различных органических соединений.

В ходе работы золотые наночастицы получали восстановлением $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в водном растворе цитратом натрия, с последующей адсорбцией полученных наночастиц на силикагеле. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что средний размер наночастиц золота составил 7 нм. На следующем этапе работы заменяли цитрат-ионы, стабилизирующие поверхность наночастиц, на такие органические лиганды, как пиридилтиол (сорбент 1) и 4'-(6-сульфидо-гексилокси)-[2,2';6',2'']-терпиридин (сорбент 2).

В работе изучены закономерности удерживания различных классов органических соединений, таких как пиридины, аминопиридины, анилины, фенолы, пестициды, на синтезированных сорбентах в нормально-фазовом режиме хроматографии. Установлено, что лучше всего и на сорбенте 1 и на сорбенте 2 удерживаются аминопиридины и их алкилзамещенные производные, а также некоторые пестициды – пенконазол и дифеноконазол. Причем удерживание увеличивается с ростом полярности сорбатов, что связано с усилением диполь-дипольных взаимодействий. Сравнивая параметры разделения для двух неподвижных фаз, нужно отметить, что большее удерживание характерно для колонки с пиридилтиолом, что можно объяснить стерическими факторами. Однако эффективность разделения выше в случае использования терпиридинового лиганда - хроматографические пики в этом случае размываются меньше.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Новикова Е.А.¹, Платонов И.А.¹, Онучак Л.А.¹, Даванков В.А.², Цюрупа М.П.², Павлова Л.А.²

¹ Самарский государственный университет, 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1.,

E-mail: pia@ssu.samara.ru

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, РФ.

В результате деятельности химических производств в огромных масштабах образуются сточные воды и технологические растворы различного состава, которые в большинстве случаев являются сложно утилизируемыми. Для обеспечения экономичности и экологической безопасности данных производств необходимым является разработка и совершенствование сорбционных технологий выделения ценных компонентов из технологических растворов с последующей десорбцией и возвратом их в цикл производства, а также оперативный аналитический контроль данных процессов.

Целью данной работы являлось рассмотрение возможности использования сверхсшитых полистирольных сорбентов для концентрирования и выделения капролактама и нитробензола из их водных растворов.

Разработаны и внедрены в практику предприятий ЗАО «КуйбышевАзот», ОАО «Промсинтез» хроматографические методики определения органических примесей в сточных водах и технологических растворах для оперативного технолого-аналитического и эколого-аналитического контроля производств капролактама и нитробензола. Показано, что использование в качестве пробоподготовки динамического концентрирования органических примесей на микропористом сверхсшитом полистирольном сорбенте MN-270 позволяет улучшить метрологические характеристики и сократить время концентрирования по сравнению со статическим вариантом и жидкостно-жидкостной экстракцией.

Показано, что применение сверхсшитых полистирольных сорбентов для концентрирования органических примесей различной природы позволяет извлекать из технологических растворов ценные компоненты с последующим возвратом их в цикл производства, проводить отделение органических компонентов смеси от минеральных для переработки их в продукты, рентабельные для дальнейшего использования. На основании проведенных исследований разработаны сорбционные технологии очистки технологических растворов сульфата аммония производства капролактама, обеспечивающая повышение качества товарного сульфата аммония, а также способ выделения нитробензола из технологических растворов.

Работа выполнена в рамках проекта №02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ПОРИСТОСЛОЙНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ДИВИНИЛБЕНЗОЛ-ВИНИЛИМИДАЗОЛ

*Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5
E-mail: patrush@catalysis.ru*

Хроматографические капиллярные колонки с пористым слоем на основе органических полимерных сорбентов, в отличие от колонок с НЖФ на основе полисилоксана, позволяют разделять вещества различных химических классов из кислых и щелочных сред без деструкции фазы.

Вместе с тем, ассортимент капиллярных пористослойных колонок с органическими полимерами довольно невелик. В настоящее время известны и коммерчески доступны капиллярные колонки различной полярности на основе сополимеров дивинилбензол-стирол (ДВБ-Ст), дивинилбензол-винилпиридин (ДВБ-ВП) и дивинилбензол - этиленгликольдиметакрилат (ДВБ-ЭГДМА), обладающие отличной друг от друга селективностью. Поскольку наличие колонок с различной полярностью расширяет спектр решаемых задач аналитического разделения, то нами была приготовлена и испытана колонка с иной сорбционной способностью на основе сополимера дивинилбензол-винилимидазол (ДВБ-ВИМ).

Приготовление колонки основано на синтезе сорбента внутри капилляра. Этот синтез состоит том, что внутри капилляра инициируют реакцию радикальной полимеризации дивинилбензола и винилимидазола в среде растворителя, в результате чего происходит осаждение полимера на стенке капилляра. После образования пленки полимера растворитель с мономерами, не вступившими в реакцию, удаляют. Таким образом, удается сформировать стабильный пористый слой на поверхности капилляра. Приготовленные данным способом колонки дают возможность работать при температурах 40 – 200 °С и разделять вещества различных химических классов. Показано, что колонки обладают высокой эффективностью (до 2500 т.т./метр) в широком диапазоне концентраций винилимидазола в исходной смеси.

В работе приведено сравнение сорбционных свойств приготовленной колонки с колонками других типов. Было установлено, что колонка с ДВБ-ВИМ обладает уникальной полярностью по сравнению с другими пористослойными капиллярными колонками на основе ДВБ-Ст. В работе представлены хроматографические характеристики колонки, найдены оптимальные условия по потоку носителя и определена зависимость эффективности колонки от фактора емкости.

Помимо капиллярных колонок были приготовлены поликапиллярные колонки (ПКК) для сверхбыстрого разделения на основе ДВБ-ВИМ. ПКК обладают эффективностью до 1700 т. т. при длине колонки 22-23 см и позволяют проводить разделение веществ различных химических классов за времена 10-15 сек.

ВОСТРЕБОВАННОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КОНТРОЛЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Рудакова Л.В. , Григорьев А.М.* , Рудаков О.Б.****

** Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко*

**** Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д.84.*

E-mail: robi@ytmil.ru

Проведен наукометрический анализ ряда фармакопей: Международной, Европейской, Американской, Фармакопеи Великобритании, Украины и России. Оценен уровень востребованности хроматографических методов по количеству аттестованных фармакопейных методик для идентификации и количественного определения лекарственных средств, приведенных в рассмотренных фармакопеях.

Общий уровень использования инструментальных методов в современном фармацевтическом анализе достаточно высок и составляет 69% – 87% по отношению к классическим химическим методам. Максимальный уровень - в Европейской Фармакопеи (87 %), несколько отстает Американская Фармакопея (84%) и Фармакопея Великобритании (79%). В XII Фармакопее РФ по сравнению с X изданием доля инструментальных методов увеличилась более чем в 2 раза и составила 69%. Среди инструментальных методов анализа чаще всего рекомендуются оптические и спектральные методы (на их долю приходится в среднем 55% - 65%); хроматографические методы занимают 2-е место, их доля составляет 19%-37%; остальное приходится на электрохимические методы, включая электрофорез.

Доля хроматографических методик, приводимых в фармакопеях, имеет следующее распределение: в Международной фармакопее она составляет 23%; в Европейской – 29%; в Фармакопее США – 30%; в Фармакопее Великобритании – 38%. Украинская Фармакопея была издана в 2001 г. когда Украина взяла курс на интеграцию с европейским сообществом, и потому полностью (как отмечается во введении к самой Фармакопее) «гармонизирована» с Европейской Фармакопеей. Пока самый низкий уровень востребованности хроматографии оказался в отечественном фармацевтическом анализе. В Фармакопее РФ XII издания только 19% методик хроматографические.

Среди хроматографических методов для определения чистоты лекарственных средств чаще всего упоминается ТСХ (см. табл.). Для количественного определения лекарственных средств наиболее часто рекомендуется ВЭЖХ.

	Фармакопея США	Фармакопея Великобритании	Европейская Фармакопея	Международная Фармакопея	Фармакопея РФ
ТСХ	30,3%	46,3%	65,8%	92,0%	46,8%
ВЭЖХ	54,5%	40,9%	27,7%	3,4%	51,9%
ГЖХ	13,7%	11,2%	6,5%	3,4%	1,3%

В Фармакопее США нашли применение методы ионообменной хроматографии (1,5%); в Фармакопее Великобритании – методы эксклюзионной хроматографии (1,6%); до настоящего времени в Международной Фармакопее применяют классический вариант колоночной хроматографии (1,2%).

Следует отметить определенную консервативность во внедрении в фармацевтический анализ таких методов как МС-ГЖХ и МС-ВЭЖХ, которые, судя по количеству и уровню публикаций в центральной печати, имеют высокую степень развития и могли быть успешно использованы. Мало востребованным пока остаются также приемы хемометрики и использование обобщенных показателей в оценке подлинности и качества фармацевтической продукции.

ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫМ ДЕТЕКТОРОМ И ВОЗДУХОМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА – НОСИТЕЛЯ

Зубов Б.К.^{1,2}, Севастьянов В.С.¹, Оленин А.Ю.¹, Моржухина С.В.², Роговая И.В.²

1. Институт геохимии и аналитической химии РАН, им. В.И. Вернадского, 119991 г. Москва, ул. Косыгина 19,

E-mail: zubor@geokhi.ru ;

2. Международный университет природы, общества и человека «Дубна», г. Дубна,

E-mail: msv@uni-dubna.ru

Внедрение современных научных и технологических достижений в учебный процесс является неотъемлемым компонентом формирования специалистов высокого уровня. Газовая хроматография представляет собой удачное сочетание теоретических основ и их практического применения, позволяющее применять абстрактные знания к конкретной задаче. Одной из основных проблем, ограничивающих повсеместное внедрение метода газовой хроматографии в курсы аналитической и физической химии, является отсутствие приборного парка в вузах. Этому существует несколько причин, основными из которых являются высокая стоимость серийных приборов и опасность работы с газовыми баллонами высокого давления. Для преодоления этих трудностей предлагается использовать хроматограф, в котором газом-носителем является воздух, а в качестве детектора используется твердоэлектродный сенсор на основе диоксида циркония. Данный тип детектора способен регистрировать горючие примеси в воздухе. При работе с детектором мы использовали амперометрический режим. В этом режиме регистрируется ионный ток, проходящий сквозь датчик, при постоянном электрическом потенциале, приложенном к электродам. Возможны два режима работы датчика в зависимости от полярности потенциала приложенного к внешнему или внутреннему электроду. При внешнем катоде обеспечивается движения ионов O^{2-} из внешнего воздуха в поток газа-носителя, и наоборот, внешний анод позволяет выводить кислород из потока газа-носителя. Для внешнего катода характерно следующее поведение ионного тока: при попадании горючей примеси в рабочий объем детектора наблюдается появление ярко выраженных положительных пиков. Это объясняется тем, что процесс окисления горючих газов в воздухе на поверхности платинового электрода приводит к нагреву твердого электролита, проводимость которого увеличивается с ростом температуры. Формирование аналитического сигнала происходит аналогично формированию сигнала в термокаталитическом сенсоре. При внешнем аноде (т.е. организации потока ионов кислорода из газа-носителя во внешний воздух) наблюдается иная картина. При наличии горючих примесей в потоке газа-носителя фиксируются ярко выраженные отрицательные пики (существенное уменьшение тока). Причина их появления лежит, по-видимому, в конкуренции электрохимического и каталитического процессов, имеющих общую стадию адсорбции. Отметим, что чувствительность во втором случае существенно больше. Для учебного процесса наиболее подходящими задачами являются определение компонентного состава природного и сжиженного газа, который выпускается в маленьких баллончиках. Учебный хроматограф позволяет измерять концентрации горючих газов на уровне 0,01 об %. Этот прибор позволяет обучать студентов тому, как находятся и от чего зависят основные хроматографические параметры. Прибор успешно работает также и при использовании инертного газа в качестве газа носителя, при этом чувствительность существенно возрастает.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Смирнов К.Н., Дьячков И.А., Пирогов А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: smirnov-const@yandex.ru

Пористые полимерные монолиты в виде дисков или капилляров в последние годы широко применяют как неподвижные фазы для высокоэффективного хроматографического разделения биологических макромолекул в режиме градиентного элюирования. Возможность разделения обусловлена хорошей гидродинамической проницаемостью монолитов и быстрой кинетикой межфазного массообмена в колонке, а также сильной зависимостью удерживания полифункциональных макромолекул от состава подвижной фазы. Обычно полимерные монолиты обладают невысокой удельной площадью поверхности и непригодны для изократического разделения низкомолекулярных органических веществ с близкими свойствами. Актуальной задачей является получение полимерных монолитных колонок стандартного диаметра (2–4.6 мм) для разделения низкомолекулярных органических веществ. Получение колонок с таким диаметром затруднено вследствие неравномерной усадки полимера и отрыва монолита от стенки колонки в процессе синтеза.

В данной работе синтезированы и использованы для разделения смеси ароматических соединений монолитные сорбенты на основе сополимера дивинилбензола, винилэтилбензола и 2-гидроксиэтилметакрилата (ДВБ–ВЭБ–ГЭМА). Монолиты получали термоинициируемой свободнорадикальной полимеризацией внутри стальных колонок размерами 100 × 4.3 мм. Синтез проводили при температуре 60°C в течение 22 ч. В качестве инициатора полимеризации использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, в качестве порогена — додеканол-1. Для того чтобы компенсировать усадку полимера в ходе синтеза и предотвратить отрыв монолита от стенок колонки, полимеризацию проводили под давлением азота. Давление варьировали от 1 до 9 бар. Также получены монолиты полимеризацией в закрытом корпусе без внешнего давления азота.

Показано, что синтез под давлением позволяет улучшить симметрию хроматографических пиков и воспроизводимость характеристик монолитов по сравнению с синтезом в закрытой колонке. При этом существует оптимальное давление, которое для монолитов на основе поли(ДВБ–ВЭБ–ГЭМА) составляет 3 бар. Меньшего давления, по-видимому, недостаточно, для компенсации усадки полимера и образования однородной структуры сорбента. Давление более 3 бар приводит к возникновению в структуре напряжений, при релаксации которых в ходе дальнейшей эксплуатации колонки происходит отрыв монолита от стенки, эффективность падает. Эффективность колонок, полученных синтезом под давлением 3 бар, составляла 17000 ТТ/м по пику толуола и 35000 ТТ/м — по пику неударживаемого компонента (урацила).

ПРИМЕНЕНИЕ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ФОРМ ОЛОВА И РТУТИ

Ягов В.В., Горкин П.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН Москва

E-mail: vladvy@rambler.ru

Металлоорганические соединения отличаются высокой токсичностью, далеко превосходя в этом отношении неорганические катионы. Хорошо известна проблема биометилирования ртути. Аналогичный процесс описан для олова, однако более существенную роль играют синтетические оловоорганические соединения (ООС), которые широко применяются в качестве биоцидов и стабилизаторов полимеров. В случае олова различие в токсичности органических и неорганических форм особенно велико: неорганические формы олова практически безвредны, тогда как ряд ООС (например, трибутилоловооксид) относятся к 1 классу опасности, и их ПДК в питьевой воде составляет 0.2 мкг/л.

При переменноточковом электролизе водных растворов на алюминиевом электроде во время катодных импульсов возникает свечение, спектр и интенсивность которого чувствительны к составу раствора. Это явление получило название катодной электрохемилюминесценции (ЭХЛ). На алюминиевом электроде люминесцируют неорганические и органические соединения олова и ртути. Во время катодного импульса приэлектродный слой раствора подвергается действию туннелирующих через нанометровый оксидный слой горячих электронов. В этих условиях металлоорганические соединения разрушаются и образуются способные к люминесценции неорганические катионы олова и ртути. ООС разрушаются труднее, чем ртутьорганические (РОС), поэтому кинетика ЭХЛ ООС более индивидуальна, тогда как РОС люминесцируют подобно неорганической ртути. Интегральная интенсивность ЭХЛ практически важных ООС (солей три- и диалкилолова) близка к интенсивности ЭХЛ Sn(IV); Sn(II) люминесцирует в десятки раз ярче. Для возбуждения ЭХЛ соединений олова предпочтительна разбавленная H_3PO_4 (от 0.1 до 1 М), для ЭХЛ соединений ртути - разбавленная HNO_3 (от 0.02 до 0.2 М).

Данные по ЭХЛ ООС и РОС были использованы для создания ЭХЛ-детектора в ионной хроматографии. Сравнивали несколько конструкций детекторов. Миниатюрный детектор представлял собой проточную двухэлектродную ячейку объемом около 2 мкл с рабочим электродом в виде торца алюминиевой иголки площадью около 0.1 мм². Для детектора на основе трехэлектродной ячейки с относительно большим рабочим электродом (10 мм²) соотношение сигнал/шум оказалось лучше. В этой системе показана возможность определения солей диалкилолова, а также неорганических Sn(IV) и Sn(II) с пределом обнаружения 1 мкг/л.

Показана возможность ионохроматографического определения неорганической Hg(II), метилртути и амилртути с пределом обнаружения около 10 мкг/л. Ограничением при работе с системой Al/Al₂O₃ - Hg(II) - HNO₃ является сильное тушение ЭХЛ посторонними катионами и необходимость использования относительно длительных (0.1 с) катодных импульсов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТНЫХ СЛОЁВ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МЕТОДОМ СВЧ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Малахова И.И., Красиков В.Д., Тенникова Т.Б.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, д. 31,

E-mail: lenhrom@hq.macro.ru

Традиционным способом получения полимерных носителей монолитного типа является термоиницируемая радикальная полимеризация. Недостатками данного метода являются необходимость создания инертной атмосферы, длительность, а также использование высоких температур, которая резко ограничивает диапазон применимых порообразующих растворителей.

Целью представляемой работы являлось получение монолитных полимерных ГМА-ЭДМА слоев для тонкослойной хроматографии методом СВЧ-полимеризации и сравнения их морфологических и топологических свойств с аналогичными слоями, полученными методом свободнорадикальной термополимеризации.

Изучены некоторые особенности метода СВЧ-полимеризации и влияние условий полимеризации на конечные морфологические свойства монолитных слоёв.

В результате исследований были отработаны оптимальные условия получения гомогенных по структуре тонких монолитных слоев на основе сополимеров глицидилметакрилата (ГМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА) методом СВЧ-полимеризации.

Показано, что скорость СВЧ-полимеризации в примерно одинаковых температурных условиях на порядок выше по сравнению со скоростью термо-полимеризации. Уменьшение времени полимеризации, по нашему мнению, свидетельствует о комбинированном воздействии на реакцию полимеризации как температуры, так и СВЧ-излучения.

КОМПЛЕКСНЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ ДЕФЕНСИНОВ ИЗ ТРОМБОЦИТАРНОЙ МАССЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Гориков Н.И.¹, Малахова И.И.¹, Красиков В.Д.¹
Журлов О.С.², Иванов Ю.Б.²

1. Государственное учреждение Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург), 199004 Большой пр. ВО, 31

E-mail: lenchrom@mail.ru

2. Государственное учреждение Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза УрО РАН (г. Оренбург).

E-mail: jurlov1968@mail.ru

В течение последних 10-15 лет значительное количество работ было посвящено микробицидальным белкам, образующимся в результате отклика иммунной системы человека и животных, что вызвано повышением количества новых инфекционных заболеваний, связанных с микроорганизмами, которые проявляют устойчивость ко многим антимикробным препаратам. Все это диктует необходимость расширения арсенала лекарственных средств, обладающих микробицидным действием

В качестве бактерицидных препаратов в настоящее время в основном применяются синтетические и полусинтетические антибиотики (фторхинолоны, ами-ногликозиды и др.) к которым у большинства микроорганизмов быстро формируется устойчивость. Кроме того, данные препараты обладают токсическим действием на органы и системы организма человека и животных, способствуют развитию дисбактериозов.

Известные методы выделения дефенсинов предполагает достаточно сложную процедуру, включающий хроматографию низкого давления и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) [1], что приводит к крайне низкому выходу целевых продуктов .

В настоящей работе предложен новый метод комплексного выделения, очистки и анализа ТНБ, полученных из эритроцитарной массы крови человека. Предварительное выделение целевых тромбодифенсинов было произведено ресуспендированием тромбоцитарной массы в ледяной уксусной кислоте при температуре 258 К и ультрацентрифугированием..

Далее, полученная белковая масса очищалась методами микропрепаративной твердофазной экстракции (ТФЭ) (на различных типах сорбентов – обратнофазных, нормально фазных, ион-обменных), а также отделение «тяжелого матрикса» и «легких» белковых фракций на системе из монолитных СИМ (Convective Interaction Media) дисков.

В работе показано, что применение СИМ технологии с целью выделения дефенсинов имеет преимущество перед методом ТФЭ и повышению выхода целевых продуктов.

Анализ выделенных дефенсинов производили методом обратнофазной (ОФ) ВЭЖХ на колонках с фазой С18 и методом ОФ высокоэффективной тонкослойной хроматографии. Полученные различными хроматографическими методами данные находятся в хорошем соответствии.

В дальнейшем предполагается масштабирование микропрепаративного процесса до full-scale процедуры. Работа была поддержана грантом РФФИ №08-04-99105(Р-ОФИ)

1. J. Krijgsveld, S. A. J. Zaat, J. Meeldijkt et al (2000), *J. Biol. Chem.* 275, 20374-20381

ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СЛУЖБ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.
Россия, 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, 1
E-mail: lobachev@ssu.samara.ru*

Переход на выпуск товарных нефтепродуктов стандартов ЕВРО-4 и ЕВРО-5 требует от российских нефтеперерабатывающих предприятий новых подходов к решению задач входного контроля сырья, контроля технологических процессов и качества готовой продукции. Решающую роль играют при этом хроматографические методы. Нами на примере ряда нефтеперерабатывающих предприятий Приволжского федерального округа изучена ситуация с использованием хроматографических методов для обеспечения необходимого качества готовой продукции. Решение задачи внедрения современных хроматографических методов особенно актуально для десятков как введенных в эксплуатацию в последние годы, так и строящихся малотоннажных (до 1 млн. тонн в год) НПЗ. На ведущих предприятиях отрасли (компании Роснефть, Лукойл, ВР и др) работа в этом направлении проводится достаточно эффективно.

При входном контроле сырья, например, методы определения фракционного состава нефти, предусмотренные ГОСТ 11011 и ГОСТ 2177 (Разгонка на аппаратах типа АРН), не позволяют определить содержание узких фракций, выкипающих при $T > 450^{\circ}\text{C}$. Безальтернативным в данном случае представляется метод имитированной дистилляции по ASTM D 2887, расширенный для нефти, и ASTM D 5307, реализуемый в режиме капиллярной газовой хроматографии и позволяющий расширить диапазон температур выкипания фракции до 650°C

Аналогично выглядит ситуация с контролем технологических процессов, где детальный анализ состава нефтезаводских газов невозможен без широкого внедрения хроматографических методов с использованием анализаторов на базе хроматографов, позволяющих проводить анализ по ГОСТ 14920, ASTM D 2597, UOP 709 и др. с необходимой правильностью определения содержания ключевых компонентов нефтяных фракций первичной переработки

Анализ качества готовой продукции в соответствии с контрольными требованиями должен проводиться по соответствующим ASTM и EN с использованием варианта детального анализа углеводородов для определения индивидуального и группового состава нефтепродуктов, а также определения оксигенатов и ароматики в бензинах (требования экологических стандартов EN и EPA).

Таким образом, внедрение современных хроматографических методов анализа в практику работы лабораторий нефтеперерабатывающих предприятий является первоочередной задачей, от решения которой зависит конкурентоспособность отрасли в целом.

МЕТОДЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА НЕПРЕРЫВНОГО СОРБЦИОННОГО ПРОБООТБОРА

*Баскин З.Л., Вятский государственный гуманитарный университет, г. Кирово-Чепецк, а/я 7
E-mail: baskin/k-ch@rambler.ru*

Непрерывный сорбционный пробоотбор (НСП) – это процесс непрерывного концентрирования примесей анализируемых веществ (АВ) из контролируемой газовой смеси на селективном преимущественно твердом сорбенте.

НСП, осуществляемый на сорбенте только за счет диффузии молекул АВ из контролируемой среды под действием градиента концентрации, назван пассивным сорбционным пробоотбором (ПСП).

НСП, осуществляемый путем пропускания контролируемого газового потока с постоянным расходом через слой сорбента, назван активным сорбционным пробоотбором (АСП).

Применению сорбентов для НСП предшествует исследование их статической емкости и динамической емкости до проскока и насыщения, режимов сорбции, десорбции и регенерации сорбентов, параметров сорбционных устройств. С этой целью разработаны специализированные хроматографические установки.

Для анализа отобранных проб применяются лабораторные и автоматические хроматографические, спектрометрические и другие методы.

Исследованиям и разработке методов и средств АСП и ПСП уделяется все больше внимания в аналитическом контроле природных и техногенных объектов.

В обстоятельном обзоре «Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Теоретические основы и практические аспекты» даны ссылки на 165 работ. Из них 150 опубликовано в течение последних 10 лет [1].

В монографии «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений» рассмотрены методы и средства АСП, способы и устройства исследования сорбентов для НСП [2].

Это свидетельствует об актуальности, научной новизне и практической значимости проблемы.

В докладе приведены примеры использования ПСП и АСП в технолого-аналитическом и эколого-аналитическом контроле, схемы хроматографов для исследования сорбентов и анализа отобранных проб.

Литература:

1. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А., ж. «Экологические системы и приборы», М., 2007, №2, с. 3-10, №3, с. 15-23.
2. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

НЕПРЕРЫВНОЕ АВТОМАТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА, РАСХОДА И КОЛИЧЕСТВА ВЫБРОСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

*Баскин З.Л. , Лантев А.Л.
ВГТУ, ЗАО «ИНТЕРА», г. Кирово-Чепецк*

Охрана природной среды от увеличения содержания загрязняющих веществ в атмосфере начинается с контроля степени ее загрязнения.

Главная задача такого контроля – определение экологически значимых параметров технологических процессов, прежде всего состава, расхода и количества выбросных технологических газов – организованных выбросов.

В мировой практике существуют два подхода к нормированию выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу.

Разработан способ достоверного промышленного газохроматографического контроля состава, расхода и количества ЗВ в выбросных газах динамических объектов.

Способ основан на том, что в контролируемый газовый поток добавляют известный постоянный микропоток газа-метки, перемешивают их, непрерывно или периодически отбирают пробы контролируемой газовой смеси и, анализируя их газохроматографическим методом, определяют состав ЗВ и концентрацию каждого компонента смеси, включая газ-метку. По концентрации газа-метки судят о расходе выбросного газа в период отбора пробы и рассчитывают количество каждого выбрасываемого ЗВ и их общую массу за этот период.

При непрерывном автоматическом газохроматографическом анализе осуществляют непрерывный сорбционный пробоотбор (НСП) контролируемой газовой смеси на твердых селективных сорбентах и периодическую импульсную термическую десорбцию сконцентрированных примесей в поток газа-носителя хроматографа. Этот анализ может быть одноканальным, когда одним прибором контролируют содержание ЗВ в одном потоке выбросных газов, и многоканальным, когда используют несколько (6, 12, 24) пробоотборных сорбционных трубок (ПСТ), через которые одновременно отбирают ЗВ из всех контролируемых газовых потоков, и поочередно десорбируют сконцентрированные примеси в поток газа-носителя хроматографа.

Метрологическое обеспечение измерений может производиться в условиях, соответствующих рабочим, с помощью стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМГП) «Микрогаз» и динамических газосмесительных установок «МИКРОГАЗ-Ф».

Техническая эффективность предложенного способа промышленного контроля выбросных газов состоит в оперативном определении состава и количества выбросов и в возможности принятия правильных управленческих решений о снижении выбросов.

Экологическая эффективность состоит в уменьшении загрязнения воздуха, воды, почвы и в улучшении условий труда и быта людей.

Разработанный способ непрерывного автоматического газохроматографического контроля состава, расхода и количества выбросных технологических газов обеспечивает представительный пробоотбор и достоверное определение количества каждого анализируемого компонента за цикл анализа, час, смену, сутки или другое отчетное время. По полученным данным производится правильный расчет среднемесячных и среднегодовых выбросов каждого загрязняющего вещества из каждого источника выбросов.

ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНТИДОПИНГОВОМ КОНТРОЛЕ

Соболевский Т.Г., Прасолов И.С., Родченков Г.М.

ФГУП “Антидопинговый Центр” Министерства спорта, туризма и молодежной политики Российской Федерации, Москва 105005 Елизаветинский пер., д. 10

E-mail: sobolevsky@dopingcontrol.ru

Применение синтетического тестостерона в спорте было запрещено более 25 лет назад. До середины 90-х единственным способом установить факт его использования было определение отношения концентраций тестостерона (Т) и его неактивного изомера, эпитестостерона (Е), в моче. Однако этот подход имеет ряд существенных ограничений, поскольку отношение Т/Е в популяции варьируется в довольно широких пределах (от 0.1 до 4.0 и выше).

Авторами впервые в РФ разработана и внедрена в практику методика, позволяющая выявлять применение синтетического тестостерона и родственных ему соединений (т.н. «прогормонов») в спорте. Целевыми соединениями являются тестостерон и его метаболиты — 5 α -андростан-3 α ,17 β -диол, 5 β -андростан-3 α ,17 β -диол, андростерон, этиохоланолон, а также вещества, не вовлеченные в метаболизм андрогенов — 5 β -прегнандиол и 16(5 α)-андростен-3 α -ол (т.н. «эндогенные маркеры»). Процедура включает в себя твердофазную экстракцию из 10 мл мочи с последующим разделением образца на пять фракций с помощью жидкостной хроматографии. После ацетилирования полученных фракций две из них, содержащие тестостерон и андростандиолы, подвергаются повторному разделению жидкостной хроматографией (в виде ацетатов), что обеспечивает дополнительную очистку этих наиболее значимых соединений от мешающих стероидных компонентов мочи.

Исследование выполнено на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage, соединенного с помощью интерфейса Combustion III с газовым хроматографом Trace GC (Thermo). Для контроля чистоты выделяемых фракций использовали квадрупольный хромато-масс-спектрометр Thermo DSQ II, также соединенный с хроматографом Trace GC. Полученные данные по изотопному составу $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ целевых соединений в моче добровольцев, не принимавших препаратов на основе тестостерона или его аналогов, позволили установить статистически обоснованные критерии для оценки результатов анализа и выявления положительных проб.

РАЗДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ АНГЕОТЕНЗИН-ПРЕВРАЩАЮЩЕГО ФЕРМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛОНКИ С АМИНИРОВАННЫМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫМ СЕЛЕКТОРОМ

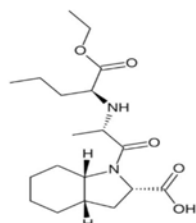
*Хомушкx Г.М.**, *Жлоба А.А.**, *Шановалова Е.Н.***, *Пучнин В.С.**

* *Обнинская химико-фармацевтическая компания, 249036, г. Обнинск, Калужская обл., ул. Королева 4*

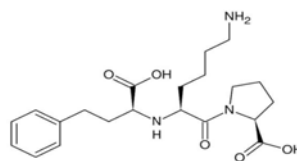
E-mail: khomushku@yandex.ru

***МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

Ингибиторы ангиотензин - превращающего фермента (АПФ), в частности, периндоприл и лизиноприл, являются наиболее эффективными препаратами для лечения артериальной гипертензии. Биодоступность фармпрепаратов может существенно зависеть от пространственной ориентации молекулы. Многие ингибиторы АПФ существуют в виде смеси нескольких пространственных изомеров, как оптических (энантиомеры), так и цис-транс изомеров. Так, для соединений, содержащих пролиновые фрагменты, существуют цис-транс изомеры, образующиеся путем вращения относительно пептидной связи пролинового фрагмента молекулы (лизиноприл и периндоприл). Методы мониторинга концентраций различных изомеров могут дать важную информацию об их фармакокинетических характеристиках.



Периндоприл



Лизиноприл

В настоящей работе изучена возможность разделения пространственных изомеров периндоприла и лизиноприла на колонке, заполненной силикагелем, химически модифицированным гептакис(6-амино-6-дезоксид)- β -циклодекстрином. В качестве стандартов использовали эталонные образцы Европейской фармакопеи - European pharmacopoeia perindopril for system suitability CRS EPY0000206, European pharmacopoeia perindopril for stereochemical purity CRS EPY0000207, European pharmacopoeia Lisinopril dehydrate for performance test CRS EPL0702100.

Рассмотрено влияние различных факторов - pH подвижной фазы, содержания в подвижной фазе органического модификатора и его природы (метанол, этанол, ацетонитрил) на селективность и разрешение хроматографических пиков *цис*-, *транс* - изомеров. Сделано предположение, что взаимодействие ингибиторов АПФ с сорбентом, на поверхности которого присутствуют аминогруппы, происходит по нормально-фазовому механизму. Наилучшее разделение достигается при элюировании периндоприла и лизиноприла подвижной фазой состава: (55:45) метанол- 1 % раствор ацетата триэтиламина (pH = 4,5). В этих условиях селективность разделения периндоприла (α) - 2.2, а величина разрешения (R_s) пиков *цис*-, *транс*-изомеров ~ 5 (полное разделение). *Цис*-, *транс*- изомеры лизиноприла также разделяются полностью, $\alpha = 1.7$, а $R_s = 2.2$. Эффективность хроматографической колонки невысока, при разделении *цис*- и *транс*-изомеров периндоприла число теоретических тарелок на метр составляет около 2000, лизиноприла - 800. Исследованы различные лекарственные формы препаратов ингибиторов АПФ на содержание *цис*-, *транс*-изомеров.

УНИФИЦИРОВАННЫЙ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЙ МОДУЛЬ «ОМЕГА» ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ ВЭЖХ

Пепеляев С.Г., Яшин А.Я., Яшин Я.И.
(ОАО НПО «Химавтоматика», г. Москва)
E-mail: yashinchrom@mail.ru

С целью сокращения сроков разработки новых оптических детекторов для ВЭЖХ для решения разных аналитических задач создан унифицированный оптико-электронный модуль, согласованный с волоконной оптикой, которая позволяет гибко применять модуль в большинстве оптических детекторов. Этот унифицированный модуль должен является первичным преобразователем волнового уравнения оптического излучения:

$$E = A \sin(\omega t + \psi) \quad (1)$$

Из этой формулы следует, что измеряемым объектом (при аналитическом анализе - концентрация вещества в пробе) может модулироваться интенсивность света $|A|^2$, поляризация света (направление вектора A), частота ω , фаза ψ и любая из этих модуляций должна преобразовываться в электрический сигнал с последующей оцифровкой и передачей данных в ПК для дальнейшей обработки.

Для достижения этой цели в НПО «Химавтоматика» разработан оптико-электронный модуль «ОМЕГА». Модуль представляет комплекс технических средств, основным функциональным устройством которого является синхронный детектор, обеспечивающий проведение высокоточных моно – и мультихроматических измерений оптического потока, взаимодействующего с аналитической пробой.

Кроме новых общих схемно-конструктивных решений модуля принципиальной научно-технической новизной является разработка светодиодной линейки на основе волоконно-оптической технологии. Использование этой линейки позволяет проводить фотометрический анализ в течение 0,2 сек. по семи спектральным точкам в широком спектральном диапазоне от 200 до 2500 нм. В настоящее время на базе этого модуля разработаны УФ-детектор, флуориметрический детектор, спектрофотометрический детектор и рефрактометрический детектор. В перспективе на этой же базе планируется разработка поляриметрического детектора и детектора светорассеяния.

В докладе приведены технические характеристики серийно выпускаемых приборов в составе жидкостного хроматографа ЦветЯуза, а также применения для анализа реальных смесей.

МОНОЛИТНЫЙ ПОЛИАМИДКРЕМНЕЗЕМНЫЙ ГИБРИДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПЛАНАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кабулов Б.Д.¹, Негматов С.С.¹, Залялиева С.В.¹, Юнусов Ф.У.¹, Ахунджанов К.А.², Красиков В.Д.³

¹ Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете, Узбекистан

² Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН (С.-Петербург)

E-mail: kabulov@rambler.ru

Альтернативой золь-гель методу гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) является «безводный» золь-гель процесс [1]. В этом подходе предусмотрено использование сильной карбоновой кислоты, как, например, муравьиной, которая являясь растворителем, одновременно катализирует золь-гель процесс, образуя в начальной стадии продукт конденсации с выделением этанола. Последний служит источником воды, необходимой для гидролиза ТЭОС. В дальнейшем золь-гель процесс протекает по механизму гидролитической поликонденсации.

«Безводный» золь-гель процесс удобен для синтеза гибридных полимеркремнеземных композиционных материалов в случаях растворимости полимеров в муравьиной кислоте. В связи с этим целью данной работы ставилось использование в качестве исходного полимера, растворимого в муравьиной кислоте, поликапроамида (ПКА). Хорошо известно, что ПКА применялся в качестве сорбента в тонкослойной хроматографии [2]. Наша задача заключалась в создании тонкослойного монолита из гибридного полиамидкремнеземного композиционного материала с регулируемыми характеристиками. В качестве структурирующего агента был использован ГХ L-лизина, а порогеном служил глицерин. Монолиты получали на поверхности стеклянных пластин, которые предназначены для планарной хроматографии.

Литература

1. Hay J.N. and Raval H.M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. // Chem.Mater. - 2001. – V.13 (10). - P.3396-3403.
2. Rabel F.M. Sorbents and Precoated Layers in Thin-Layer Chromatography.// In: J. Sherma and B. Fried (Eds) Handbook of Thin-Layer Chromatography, 3rd edn, Chromatographic Science Series, Marcel Dekker, New York, - 2003. - Vol. 89 - P. 99–133.

СИНТЕЗ КОВАЛЕНТНО-ПРИВИТЫХ ПОЛИСТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ АНИОНООБМЕННИКОВ И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ИХ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Затираха А.В., Смоленков А.Д.

Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sashaz2006@yandex.ru

Выбор неподвижной фазы играет определяющую роль при проведении хроматографического анализа, а строение функциональной группы анионообменника оказывает существенное влияние на его хроматографические свойства. При использовании ионообменных смол на основе ПС-ДВБ удерживание анионов может определяться не только ионообменными, но и неионообменными взаимодействиями, что особенно характерно для поляризуемых анионов, таких как нитрат и бромид. Это проявляется в высоком относительном удерживании этих анионов и ухудшении эффективности их определения. Известно, что снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов и увеличения эффективности их определения можно добиться за счет повышения гидрофильности функциональной группы.

В данной работе представлен способ синтеза анионообменников, включающий последовательное проведение стадий ацилирования матрицы, восстановительного аминирования карбонильной группы и алкилирования аминогруппы. В качестве алкилирующих агентов использовали йодистый метил и эпихлоргидрин. В результате получены анионообменники с триметиламмониевой и 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой функциональными группами.

В качестве матрицы для синтеза ионообменников использовали сополимер стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 25%, диаметром зерен $3,3 \pm 0,2$ мкм, площадью поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$, общим объемом пор $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор 6 нм (лаборатория хроматографии химического факультета МГУ).

Сравнение ионохроматографических свойств полученных анионообменников проводили в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и элюированием карбонатным буферным раствором и растворами карбоната натрия. Для сорбента с триметиламмониевой функциональной группой получен следующий ряд удерживания анионов: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- \approx \text{NO}_3^-$. Пики бромид- и нитрат ионов сильно размыты, эффективности составляют 3000 и 2300 тт/м соответственно.

Сорбент с более гидрофильной 3-хлор-2-гидроксипропил-N,N-диметиламмониевой группой демонстрирует хорошую селективность и позволяет проводить разделение смеси семи анионов: фторида, хлорида, нитрита, нитрата, бромида, фосфата и сульфата. При использовании гидрокарбонатных элюентов ряд удерживания анионов соответствует традиционному для ионной хроматографии, аномального удерживания нитрат- и бромид ионов и существенного размывания их пиков не наблюдается, что говорит о снижении влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов. Эффективности для бромида и нитрата составляют 10000 и 8500 тт/м соответственно, максимальная эффективность колонки с при использовании в качестве элюента карбонатного буфера составляет 50000 тт/м, а при элюировании раствором гидрокарбоната натрия - 35000 тт/м (для фосфат-иона).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЮЦИОННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АРАБИНОГАЛАКТАНА МЕТОДОМ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Боймирзаев А.С.¹, Александрова Г.П.²

¹ Наманганский инженерно-экономический институт, 160130 г. Наманган, ул. Касансай 7, Узбекистан,

E-mail: azamat58@intal.uz

² Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

E-mail: alexa@irioch.irk.ru

В настоящее время эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ) является наиболее эффективным и экспрессным методом анализа молекулярно-массового распределения (ММР) и молекулярных масс (ММ) полимеров [1]. В докладе обсуждаются элюционное поведение арабиногалактана (АГ) при ЭЖХ и определение его молекулярно-массовых характеристик с помощью универсальной калибровочной зависимости (УКЗ) Бенуа [1]. Арабиногалактаны извлечены экстракцией горячей (90⁰С) водой при непрерывной циркуляции в течение 2 час из измельченной древесины лиственницы сибирской *Larix sibirica*. Экстракты очищали от сопутствующих фенольных соединений пропусканием через колонку с полиамидом и высаживали в этиловый спирт. В полученных арабиногалактанах по данным ЯМР ¹³С-спектроскопии соотношение звеньев галактозы и арабинозы составляло 9:1. Анализ образцов АГ проводили на жидкостном хроматографе Merck –Hitachi LaChrom с рефрактометрическим детектором L-7100 с использованием в качестве сорбента TSK GM PW_{XL}. Объемная скорость подачи элюента составляла 0,6 мл/мин. Концентрация и объем вводимой пробы составляли 3 мг/мл и 100 мкл соответственно. При хроматографировании АГ в водном элюенте обнаружены бимодальные хроматографические пики, первый из которых выходит вблизи свободного объема хроматографической колонки. Этот факт свидетельствует об образовании надмолекулярных структур АГ в воде, т.е. происходит частичная агрегация макромолекул АГ [2]. Однако в гель-хроматограммах концентрационных зависимостей времени удерживания и асимметрии профиля хроматограмм АГ в воде не наблюдали, и этот факт подтверждает отсутствие эффектов ионной эксклюзии и/или полиэлектролитного набухания в данной хроматографической системе. Установлено, что при использовании двух типов водных элюентов: 0,1 М NaNO₃ и 0,036 М LiBr+0,036 М H₃PO₄ бимодальность гель-хроматограмм исчезла и нами получены унимодальные хроматографические пики, что свидетельствует о разрушении межмолекулярных ассоциатов в указанных элюентах. Из данных ЭЖХ-анализа в 0,1 М NaNO₃ рассчитаны ММ серии АГ с использованием принципа УКЗ. ММ определяли с использованием калибровочной зависимости lg M от V_R для узкодисперсных стандартов пуллулана. По заданным значениям характеристических вязкостей АГ и из условия равенства гидродинамических объемов пуллулана и АГ, соответствующих фиксированному значению удерживаемого объема, используя известное соотношение {M₁[η]₁} = {M_{AG}[η]_{AG}}, (M₁, [η]₁ - ММ и характеристическая вязкость пуллулана соответственно) определяли средние молекулярные массы АГ. Для расчета M₁[η]₁ использовали следующие значения коэффициентов в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для пуллуланов: K=1,9110⁻⁴ дл/г, а =0,67 [2].

Таким образом, установлено, что использование водного раствора 0,1 М NaNO₃ приводит к разрушению ассоциатов арабиногалактана, и указанный состав элюента позволяет определить молекулярно-массовые параметры АГ методом ЭЖХ в отсутствие каких-либо энтальпийных межмолекулярных взаимодействий.

1. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М. Химия. 1978. 344 с.

2. Медведева С.А., Александрова Г.П., Танцырев А.П. Лесной журн., 2002, №6, с.108.

РАЗДЕЛЕНИЕ ФОСФОЛИПИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УПРАВЛЯЕМОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ (ТСХ УГФ)

Санина Г.С., Селеменев В.Ф.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский Государственный Университет».

Химический факультет.

Кафедра аналитической химии.

г. Воронеж, Университетская пл.1

E-mail: asmadea@mail.ru

Разработана методика разделения фосфолипидных комплексов, полученных из растительного сырья методом тонкослойной хроматографии с управляемой газовой фазой (ТСХ УГФ). В данном случае использовалась газопроточная камера для ТСХ УГФ (рис.1)

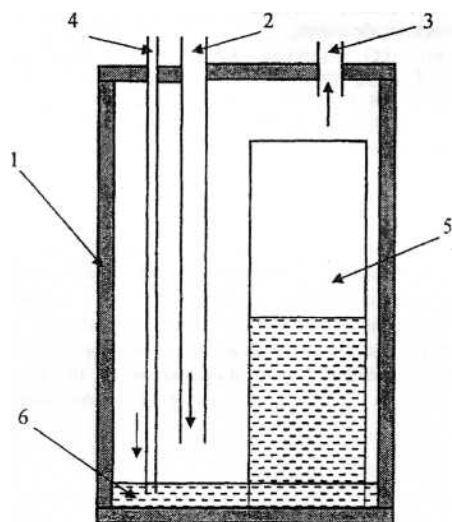


Рис. 1. Камера ТСХ, газовая атмосфера которой может быть изменена в процессе разделения.

1 - камера; 2 - трубка для подачи в камеру газа, оптимально влияющего на разделение; 3 - трубка для отвода газа; 4 - трубка для подачи подвижной фазы; 5 - пластинка для ТСХ; 6 - жидкий элюент.

Выявлено улучшение характеристик разделения фосфолипидов методов ТСХ УГФ при использовании в качестве активной газовой фазы спиртов (метанол, этанол, изопропанол). В данных условиях удалось разделить фосфатидилглицерин и фосфатидную кислоту, которые в обычных условия хроматографирования имеют практически одинаковые значения R_f . Также добились лучших результатов разделения фосфатидилхолтена и фосфатидалсерина.

Методом газовой хроматографии были подтверждены предположения о том что спирты остаются в газовой фазе и не переходят в жидкую фазу (элюирующую систему), а следовательно не изменяют полярность системы и ее качественный состав.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА, РАСХОДА И КОЛИЧЕСТВА ПРИРОДНОГО ГАЗА

Баскин З.Л.¹, Лантев А.Л.², Лавринов А.А.², Васильева О.Г.^{2.1} – ВятГГУ, 2- ЗАО «ИНТЕРА», г. Кирово-Чепецк

E-mail: baskin/k-ch@rambler.ru, alex.laptev@inte.ru

До настоящего времени на газоизмерительных станциях в системах транспортировки природного газа применяют комплекс технических средств контроля и учета расхода, количества и состава природного газа: расходомеры переменного перепада давления, измерители температуры, давления, плотности и влажности контролируемого газового потока, а также его компонентного состава. Эти приборы вносят недопустимо большую суммарную погрешность в измерения (более $\pm 10\%$) и трудоемки в обслуживании.

В ЗАО «ИНТЕРА» разработан способ определения состава, расхода и количества природного газа газохроматографическим методом одним специализированным промышленным газохроматографическим комплексом, позволяющим автоматизировать контроль, увеличить его точность и снизить трудоемкость эксплуатации.

Способ состоит в подаче в контролируемый газовый поток постоянного известного потока примешиваемого газа (газа-метки), смешивании его с потоком природного газа и газохроматографическом измерении состава получаемой газовой смеси.

По изменению концентрации газа-метки рассчитывают расход природного газа. Зная состав и расход, рассчитывают количество поставляемого или потребляемого природного газа, его основных компонентов и примесей.

По увеличению содержания органических и неорганических примесей определяют нарушения технологических режимов очистки и транспортировки природного газа, управляют процессом его переработки.

В разработанном способе определяют массовый расход газа-метки с погрешностью $\pm 1,0\%$. Поэтому предел основной допускаемой погрешности измерения может быть не более $\pm 1,5\%$.

Предложенный способ может быть эффективно применен потребителями природного газа как сырья для производства аммиака и продуктов органического синтеза.

В докладе рассмотрены особенности схемы специализированного промышленного хроматографического комплекса СПХК-ПГ и конструкция его элементов.

Литература:

1. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ АНИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Воробьева И.С., Харитонова Е.Ю., Гурский В.С.
ФГУП Научно-исследовательский технологический институт
им. А.П.Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.
E-mail: gurskyvs@yandex.ru*

Рассмотрены возможные подходы к решению задачи ионохроматографического определения микроконцентраций анионных форм элементов в водных технологических средах атомных электростанций, содержащих борную кислоту с концентрацией до 15 г/л. Условием для реализации методик выполнения измерений являлось использование стандартного ионохроматографического оборудования, имеющегося на АЭС.

Исследованы различные варианты устранения мешающего влияния борной кислоты на анионный анализ, в том числе:

- использование тетраборатного элюента;
- введение в состав карбонатного или щелочного элюентов борной кислоты;
- проведение предварительного концентрирования анионов с последующей промывкой концентрирующей колонки водой перед нанесением пробы на аналитическую колонку.

Выбраны оптимальные условия реализации каждого из вариантов хроматографического разделения. Проведено сравнение разработанных методик выполнения измерений как с точки зрения их метрологических характеристик, так и с точки зрения техники выполнения процедуры анализа.

Для определения анионов с концентрациями менее 10 мкг/л предпочтительнее использовать вариант с предварительным концентрированием анионов на концентрирующей колонке.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, КОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННОГО АРСЕНАЗО III

Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Старкова Н.М., Сорокина Н.М.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3. tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Оксид циркония представляет собой механически прочный материал с хорошо развитой поверхностью, гидролитически стабильный в широком диапазоне кислотности. С этой точки зрения перспективным становится создание новых сорбционных материалов на его основе, которые могут стать альтернативой химически модифицированным кремнеземам. К настоящему времени известно лишь небольшое число работ, посвященных созданию сорбентов для хроматографии на основе оксида циркония. В данной работе предложено проводить поверхностное модифицирование оксида циркония органическими реагентами, образующими устойчивые комплексы с цирконием в растворе. Механизм такого модифицирования можно представить как реакцию обмена лигандами на поверхности – молекула органического реагента замещает в координационной сфере атома циркония поверхности гидроксильные группы. Уход гидроксильной группы облегчается в сильнокислой среде. Тогда органический реагент должен быть способен образовывать устойчивые комплексы в таких средах. Примером такого реагента может быть арсеназо III.

Предложенный в работе способ модифицирования отличается простотой и экспрессностью и заключается в проведении сорбции органического модификатора из водных растворов в статическом режиме. Было показано, что время достижения сорбционного равновесия не превышает 30 минут. Коэффициенты распределения арсеназо III увеличиваются при увеличении кислотности среды, в диапазоне концентрации соляной кислоты 1-4 М коэффициенты распределения практически постоянны. Изотерма сорбции реагента, построенная в среде 1 М соляной кислоты описывается уравнением Лэнгмюра, емкость по модификатору составила 0,23 ммоль/г. В спектрах диффузного отражения образцов оксида циркония после сорбции арсеназо III наблюдается появление полос поглощения при 615 и 665 нм, характерных для комплекса циркония с реагентом состава 1:1, что служит подтверждением предложенного механизма закрепления. Из данных потенциометрического титрования сорбента в среде 1 М NaCl была оценена ионообменная емкость модифицированного сорбента, которая составила 0,7 ммоль/г. Отсюда следует, что на одну привитую молекулу арсеназо III приходится 3 кислотных группировки (2 сульфогруппы и одна арсоновая группа), а полученный сорбент проявляет свойства высокоемкостного сильнокислотного сульфокатионообменника. Показано, что в статическом режиме полученный сорбент устойчив в диапазоне кислотности от 1 М соляной кислоты до pH 9, в динамическом режиме сорбент устойчив при pH меньше 4.

Была исследована принципиальная возможность применения полученного сорбента в двухколоночном варианте ионной хроматографии для разделения ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Удалось добиться разделения ионов четырех ионов щелочных металлов и аммония при использовании в качестве элюента 0,5 мМ соляной кислоты. Порядок выхода катионов соответствует стандартному для ионной хроматографии. Ионы щелочноземельных металлов и магния в этих условиях не элюируются. При повышении концентрации элюента до 4 мМ удалось достичь количественного разделения ионов магния и кальция, что может быть в перспективе использовано при определении жесткости воды.

АНАЛИЗ ИНГИБИТОРОВ И ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СОЧЕТАНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНИЦИИРОВАННОЙ МАТРИЦЕЙ/ПОВЕРХНОСТЬЮ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ

Сердюк Т.М., Буряк А.К.

Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

E-mail: АКВuryak@ipc.rssi.ru тел. 330-19-29

Масс-спектрометрии с инициированной (активированной) матрицей лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) и масс-спектрометрии с активированной поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ) –перспективные методы анализа. Метод ПАЛДИ позволяет исследовать вещества без использования матрицы, что открывает большие возможности для установления состава низкомолекулярных соединений, поскольку многие неорганические и некоторые органические ингибиторы относятся к низкомолекулярным соединениям.

Особенности аппаратного оформления метода не позволяет состыковать хроматограф с таким масс-спектрометром. Вместе с тем методика ввода образцов в источники МАЛДИ и ПАЛДИ позволяет анализировать поверхности материалов.

В связи с этим наиболее удобно эти методы ионизации стыкуются с тонкослойной, бумажной и жидкостной хроматографией. В случае ТСХ и хроматографии на бумаге можно непосредственно анализировать поверхность пластины. Очевидно, что для ВЭЖХ и ТСХ масс-спектрометрическое детектирование значительно повышает информативность и чувствительность анализа.

В настоящей работе методами МАЛДИ и ПАЛДИ были получены масс-спектры неорганических и органических ингибиторов, традиционно применяемых для защиты конструкционных материалов от коррозии.

Ингибиторы анализировали до и после их взаимодействия с поверхностями конструкционных материалов в условиях протекания процесса коррозии. Продукты коррозии и трансформации ингибиторов анализировали непосредственно на поверхности материала методом МАЛДИ/ПАЛДИ и после смыва и хроматографического разделения.

Сделаны попытки проведения хроматографического разделения непосредственно на поверхности конструкционных материалов. Для сплавов алюминия и магния получены зоны повышенной концентрации аналитов.

Показано, что хроматографическое разделение существенно повышает эффективность идентификации продуктов трансформации ингибиторов.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ФЕНИЛАЛАНИН-ХЛОРИД НАТРИЯ И ФЕНИЛАЛАНИН-ГЛЮКОЗА ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДИАЛИЗЕ С СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МК-40

Воробьева Е. А., Васильева В. И., Григорчук О. В.

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1,

E-mail: vorobjeva_ea@mail.ru

Экологическая целесообразность диализа, проводимого без затрат химических реагентов и не требующего расходов электричества, представляется почти идеальной для выделения аминокислот после биохимического синтеза из смеси с сахарами и минеральными электролитами.

Изучение стационарной диффузии выполняли с использованием диализной ячейки, состоящей из двух секций, разделенных ионообменной мембраной. Исследуемый раствор подавался в секцию 1 со скоростью $4,5 \cdot 10^{-2}$ см/с, а через приемную секцию 2 пропускали дистиллированную воду со скоростью $5,8 \cdot 10^{-3}$ см/с.

Анализ сопряженных потоков при совместной диффузии аминокислоты и хлорида натрия показал, что присутствие минерального компонента уменьшало поток аминокислоты через катионообменную мембрану как в водородной, так и солевой формах. В области разбавленных растворов вероятная причина заключалась в действии потенциала Доннана на биполярные ионы аминокислоты, в результате чего уменьшались её потоки. В более концентрированных растворах наблюдалось снижение переноса биполярных ионов фенилаланина через мембрану из-за увеличения необменной сорбции электролита и уменьшения набухаемости мембраны.

Присутствие фенилаланина также уменьшало поток электролита через катионообменную мембрану в водородной форме. Возможное объяснение - снижение влагосодержания мембраны и больших стерических затруднениях транспорта хлорида натрия в связи с тем, что часть противоионов водорода в фазе мембраны заменена катионами аминокислоты. В области разбавленных растворов потоки электролита через мембрану из индивидуальных растворов и из эквимольных смесей с фенилаланином были очень малы вследствие доннановского исключения. Концентрационная зависимость фактора разделения S_F показала, что более успешно разделение исследуемых веществ осуществлялось диализом с использованием мембраны в водородной форме. Максимум эффективности разделения $S_F=5,8$ наблюдалась в диапазоне концентраций эквимольной смеси $(2,5-5,0) \cdot 10^{-2}$ М.

Сопряженный диффузионный транспорт фенилаланина и глюкозы через сульфокатионообменную мембрану приводил к уменьшению скорости массопереноса как аминокислоты, так и моносахарида. Добавление аминокислоты практически блокирует транспорт глюкозы через мембрану в водородной форме в области малых концентраций и высоких скоростей подачи раствора, соответствующих оптимальным условиям реализации явления облегченного транспорта аминокислот. Выявлена нелинейная зависимость фактора разделения от концентрации раствора, особенностью которой для мембраны в водородной форме является наличие максимума, что позволяет наиболее эффективно выделять аминокислоты из смесей с сахарами. Высокие коэффициенты разделения ($S_F=57,5$) обусловлены эффектами облегченного транспорта аминокислот и взаимного влияния потоков диффундирующих веществ. Для создания оптимальных условий разделения рекомендованы гетерогенные ионообменные мембраны с геометрически неоднородной поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567- р_центр_a.

ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ ТЕРМООПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ПОТОКЕ

Горкин П.А.¹, Зуев Б.К.¹, Проскурнин М.А.²

¹19991, г. Москва, Косыгина ул., д.19, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

²19991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: pagorkin@mail.ru, zubor@geokhi.ru

Термооптическая спектроскопия зарекомендовала себя как высокочувствительный и неразрушающий метод измерения сверхмалых поглощений при анализе широкого круга объектов и материалов. Классическим вариантом является использование индуцирующего лазера для получения термооптического элемента. Одной из наиболее перспективных и быстро развивающихся областей аналитического применения термооптической спектроскопии является её использование для детектирования в ВЭЖХ, капиллярном электрофорезе, непрерывном проточном и проточно-инжекционном анализе. Применение термооптических детекторов, как правило, позволяет снизить пределы обнаружения на два-три порядка по сравнению со спектрофотометрическим детектированием.

Нами предложено [1] использование электрического тока для генерации термооптического элемента за счёт локального увеличения плотности тока в малом канале непроводящей мембраны, разделяющей две зоны с детектируемой жидкостью. Перспективность использования электрического тока связана с его большей стабильностью, мощностью (которая увеличивает сигнал, т.к. метод является силовым) и дешевизной по сравнению с мощными лазерными источниками.

В статических условиях была показана принципиальная возможность использования электрогенерации для получения термооптического сигнала и получено основное уравнение, связывающее электротермолинзовый сигнал с параметрами экспериментальной ячейки и концентрацией электролита в растворе, а также получены пределы обнаружения различных электролитов (KCl, BaCl₂, HNO₃ и т.д.) в дистиллированной воде порядка $2\text{-}5 \times 10^{-6}$ М [2]. Градуировочная зависимость, полученная для концентрации NaCl в пределах 1×10^{-3} – 1×10^{-5} М имеет коэффициент корреляции 0,999, а временные кривые термолинзового сигнала, обладают очень высокой повторяемостью. Поскольку в электроиндуцированном варианте сигнал напрямую зависит от сопротивления раствора, основным аналогом метода является кондуктометрическое детектирование. Наиболее разработанным и используемым является кондуктометрическое детектирование с прямым контактом электродов с анализируемым раствором, недостатком которого является влияние загрязнения электродов из раствора на аналитический сигнал. В случае же электроиндуцированной термооптической спектроскопии загрязнение поверхности рабочих электродов не влияет на сигнал, так как для генерации используется высокое напряжение более 1 кВт при низком токе, кроме того, данный метод можно сочетать в одной ячейке с классическим вариантом лазерной термолинзовой спектрометрии. Также возможно использование рабочих электродов для кондуктометрического определения фототермолинзового эффекта, что уже проводилось ранее [3]. Теоретические расчёты показали принципиальную возможность применения метода для анализа в потоке.

Ссылки:

1. Zuev B.K., Lontsov V.V., Zhirkov A.A. // ICAS 2006. Book of Abstracts. V.2. P.548.
2. Зуев Б.К., Горкин П.А., Проскурнин М.А., Жирков А.А. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 396-402.
3. Johnston, S.E., Fadgen K.E., Jorgenson J.W. // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 5309-5315.

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ СТЕНД НА БАЗЕ ДИНАМИЧЕСКИХ УСТАНОВОК «МИКРОГАЗ-Ф» ДЛЯ КАЛИБРОВКИ И ПОВЕРКИ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

Лантев А.Л., Лавринов А.А., Васильева О.Г., Баскин З.Л.

1 – ЗАО «ИНТЕРА», 2 – ВГГУ, г.Кирово-Чепецк

Специализированный стенд на базе динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф46» и «МИКРОГАЗ-Ф06», предназначенный для определения технических характеристик, калибровки и поверки газоаналитической аппаратуры в условиях, соответствующих рабочим, разработан отделом аналитических приборов Кирово-Чепецкого филиала ЗАО «ИНТЕРА» (г.Москва).

Стенд обеспечивает приготовление газовых и парогазовых смесей O_2 , CO , H_2 , H_2S , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , HF , CO_2 , CH_4 , ряда других углеводородов и их галоидопроизводных с воздухом, азотом и другими газами.

Диапазон концентрации дозируемого компонента на выходе из установки, при работе в термодиффузионном режиме от 10^{-3} до 10^{-1} мг/м³ (для каждого канала)

Диапазон концентраций дозируемого компонента в ПГС на выходе из установки в режиме смешивания газовых потоков от 10^{-3} до $10^2\%$ (об.).

Относительная погрешность воспроизведения заданных значений массовой концентрации дозируемого компонента в приготавливаемых газовых смесях, %:

не более 5.

Давление газа-разбавителя на входе, МПа до 0,6.

Число термостатов для установки СИМПП «Микрогаз» от 1 до 6.

Диапазон установки и автоматического регулирования заданной температуры в термостате от 30 до 120°C.

Дискретность установки заданной температуры 0,1°C.

Предел основной допускаемой погрешности поддержания заданной температуры в термостате не более $\pm 0,2^\circ C$.

Изменение расхода газа-разбавителя не влияет на температуру в термостате.

Диапазон установки и автоматического регулирования заданного расхода газа-разбавителя (по воздуху) в канале от 1,2 до 60 дм³/час.

Минимальная дискретность установки расхода газа 0,1 см³/мин.

Предел основной допускаемой относительной погрешности поддержания заданного расхода газа-разбавителя не более $\pm 1\%$.

Пневматическое сопротивление линии отбора приготовленной газовой смеси (вместе с сопротивлением газоанализатора) при расходе на выходе 60 дм³/час, не должно превышать 100 мм рт.ст. (1300 мм.вод.ст.).

Максимальное количество отлаженных режимов управления установкой, сохраняемых в памяти ПЭВМ не ограничено. Интерфейс связи с ПЭВМ RS232C.

Время выхода установок «МИКРОГАЗ-Ф» на режим от 1 до 24 часов в зависимости от диапазона концентраций дозируемого вещества и его адсорбции на поверхностях элементов газовой схемы стенда.

По своим техническим и метрологическим характеристикам стенд не имеет аналогов среди отечественных средств метрологического обеспечения газоаналитических измерений.

АДАПТИВНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ РАБОТНИКОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.

Самарский государственный университет

г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1

E-mail: lobachev@ssu.samara.ru

Действовавшая ранее отраслевая система повышения квалификации работников заводских аналитических лабораторий постепенно прекратила свое существование. Ситуация с кадрами химиков-аналитиков нефтехимических предприятий на сегодняшний день неудовлетворительная: в заводских лабораториях работают выпускники Вузов и техникумов, не имеющие профильного образования в области химического анализа, и большинство контингента зачастую не в состоянии освоить самостоятельно новые приборы и соответствующие методики определения. Наибольшие трудности для сотрудников представляет освоение хроматографических методов анализа. Уровень сложности оборудования возрастает пропорционально усложняющимся аналитическим задачам. Все эти обстоятельства заставляют искать пути выхода из сложившейся ситуации - «кадры есть, анализировать некому».

Нами разработан универсальный вариант адаптивной модели процесса повышения квалификации работников хроматографических лабораторий предприятий нефтехимического профиля, суть которого заключается в проведении занятий на базе самого предприятия с частичным отрывом от работы обучающихся сотрудников. Программа курса составляется с учетом пожеланий и требований предприятия с одной стороны, и в рамках образовательного государственного стандарта с другой, с упором на обеспечение правильности хроматографических определений. Весь теоретический материал рассматривается как в целом, так и применительно к насущным практическим задачам лабораторий. Кроме того, новейшая информация, расширяющая знания и кругозор работников лабораторий, подается с учетом их уровня образования. Курс также включает практические занятия на приборной базе предприятия, но с позиций новых полученных навыков и знаний. Проведение индивидуальных консультаций со слушателями углубляет и закрепляет изученный материал.

Многолетний опыт проведения курсов повышения квалификации показал: 72-х часовой цикл занятий, проводимых высококвалифицированными специалистами СамГУ, позволяет существенно повысить уровень подготовки персонала в области хроматографического анализа.

Решаемые нами задачи:

- максимальное использование возможностей хроматографических методов контроля сырья, технологических процессов и качества готовой продукции, уже имеющихся на предприятии;
- подготовка к переходу к использованию современных хроматографических приборов и оборудования, соответствующих требованиям Российских и международных стандартов измерения;
- обучение персонала лабораторий современным приемам обеспечения правильности проведения хроматографических измерений состава объектов анализа в соответствии с требованиями ГОСТ РФ и стандартами ISO.

Предлагаемая адаптивная модель процесса повышения квалификации работников хроматографических лабораторий апробирована нами на 13 нефтехимических предприятиях Самарской, Саратовской и Волгоградской области и имеет положительные отзывы как самих слушателей, так и руководителей аналитических служб.

СТАБИЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ МИКРОПОТОКОВ ГАЗОВ И ПАРОВ СИМГП «МИКРОГАЗ»

Баскин З.Л.¹, Лаптев А.Л.², Лавринов А.А.², Васильева О.Г.²

1 – ВятГГУ, 2- ЗАО «ИНТЕРА», г. Кирово-Чепецк

E-mail: baskin/k-ch@rambler.ru, alex.laptev@inte.ru

СИМГП «Микрогаз» - фторопластовые диффузионные дозаторы для аналитических целей.

СИМГП «Микрогаз» изготавливают прессованием и экструзией из фторопластов-4 и 4Д и выдувной экструзией из плавких фторопластов-4МБ, 50, 40ЛД и других в форме проницаемых трубок и ампул и непроницаемых сосудов с проницаемыми мембранами.

СИМГП «Микрогаз» обеспечивает:

- единство измерений;
- заданную концентрацию анализируемых компонентов в газовой смеси с требуемой точностью;
- стабильность состава полученной смеси в течение длительного времени;
- гомогенность состава смеси;
- получение газовых смесей в количествах, достаточных для многократных проверок и исследования сорбентов;
- устранение вредных проявление адсорбции на поверхности элементов газовых схем;
- возможность приготовления газовых смесей при различных температурах, давлениях и расходах газа-разбавителя.

СИМГП «Микрогаз» могут быть использованы для дозирования микропотоков низкокипящих и высококипящих углеводородов, их галоидопроизводных, серосодержащих соединений, окислов азота и углерода, аммиака, хлора, хлористого водорода, фтористого водорода и других веществ, не взаимодействующих с фторполимерами.

СИМГП «Микрогаз» градуируют гравиметрическим, кондуктометрическим и другими инструментальными методами. Основная погрешность при индивидуальной градуировке от 0,5 до 10%, при групповой – от 10 до 20%. Диапазоны дозирования – от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/ч. Температурный диапазон применения от -50°C до $+250^{\circ}\text{C}$. Масса от 5 до 200 г. Размеры ампул для СИМГП «Микрогаз»: диаметр 10 и 15 мм, длина 100 и 150 мм, толщина стенки – 0,5-1,0 мм. Фторопластовые ампулы для диффузионных дозаторов изготавливаются на Кирово-Чепецком химическом комбинате по отраслевым техническим условиям ТУ-95-786-80.

СИМГП «Микрогаз» позволяют упростить, автоматизировать и проводить в условиях, соответствующих производственным, проверку и градуировку газоаналитических приборов, исследовать сорбенты, непрерывно приготавливать газовые смеси с известным содержанием примесей.

СИМГП «Микрогаз» разрабатывают и изготавливают специалисты Кирово-Чепецкого филиала ЗАО «ИНТЕРА» из материалов и изделий завода полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината.

Литература:

1. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

КВАЗИНЕПРЕРЫВНАЯ ВИДЕОДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ХРОМАТОГРАММ В КРУГОВОЙ ТСХ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ ТСХ)

Березкин В.Г., Чаусов А.В.

*Учреждение РАН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29.*

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно эффективным и высокоэкономичным методом жидкостной хроматографии. В аналитической практике используется, в основном, линейный и круговой варианты ТСХ, как наиболее простые [1]. Дальнейшее развитие ТСХ сдерживается следующими ее недостатками: во-первых, относительно большой продолжительностью анализа, во-вторых, большим вкладом ручного труда экспериментатора при реализации методики эксперимента [1-3]. Важно отметить, что в традиционном методе тонкослойной хроматографии экспериментатор получает аналитические данные только после того, когда вся хроматографическая пластинка была проявлена, независимо от того, разделились ли соединения (зоны) ранее, или вообще не разделились или разделились только в конце эксперимента.

Целью данной работы является создание первого варианта инструментальной ТСХ, аналогично использованию газовой и жидкостной хроматографии. Данный подход основан на одновременном проведении разделения в планарной хроматографической системе и квазинепрерывной видеоденситометрической регистрации хроматограмм на пластинке в процессе их развития в масштабе реального времени. В инструментальной ТСХ возможна регистрация результатов анализа в любой момент проведения разделения при использовании как линейного, так и круговых вариантов ТСХ (круговой, угловой и боковой ТСХ [4]), причем непосредственно в процессе хроматографического разделения анализируемой пробы, минуя стадии полного смачивания пластины ТСХ подвижной фазой и ее высушивания перед детектированием [5]. Применение предлагаемого способа on-line видеоденситометрического детектирования в круговой ТСХ позволяет, во-первых, непрерывно получать информацию о процессе разделения, во-вторых, резко сократить продолжительность проведения эксперимента за счет того, что довольно часто анализируемые соединения разделяются раньше, чем закончится сам эксперимент, что особенно важно при анализе бесцветных (дающих сигнал в УФ-свете) соединений. Основные преимущества предложенного варианта ТСХ заключаются, во-первых, в повышении экспрессности метода, и, во-вторых, в возможности использования данных, например, только частичного разделения, если это является достаточным для решения аналитической задачи, в-третьих, возможность оценки хроматографических характеристик в любой момент времени.

Литература

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Москва. Научный совет РАН по хроматографии. 1999. т.1 (405 с.), т.2 (348 с.).
2. Nyiredy Sz. Planar Chromatography. A Retrospective View for the Third Millenium, Budapest, Springer, 2001, p. 253.
3. Златкис А., Кайзер Р. (Ред.) Высокоэффективная тонкослойная хроматография. Москва, Мир, 1979, 248 с.
4. Березкин В.Г., Чаусов А.В. Новые виды круговой тонкослойной хроматографии. ДАН, 2009, т. 424, № 2, с. 205-209.
5. Березкин В.Г., Чаусов А.В. Квазинепрерывная видеоденситометрическая регистрация хроматограмм в процессе их развития в планарной хроматографии. ДАН, 2010, т.433, №2, (в печати).

МАКРОПОРИСТЫЕ МОНОЛИТЫ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Максимова Е. Ф., Влах Е. Г., Тенникова Т. Б.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

В настоящее время макропористые монолитные сорбенты широко используются в динамических сепарационных процессах, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, капиллярная электрохроматография и т.д. Существует огромная информация о разделениях на монолитных носителях широчайшего ряда биологических объектов (белки, пептиды, олигонуклеотиды, ДНК, вирусы). При этом хроматография синтетических полимеров до сих пор представляет широкое поле для исследований.

С фундаментальной точки зрения, синтетические макромолекулы представляют безусловный интерес с точки зрения их адсорбционного поведения в условиях межфазового массопереноса, управляемого не традиционной для упакованных слоев диффузией, а конвекцией, доминирующей в поровом пространстве высокопроницаемых монолитных сред. Практический аспект исследования подразумевает разработку быстрого метода анализа полимеров и, в перспективе, создание препаративных методов выделения чрезвычайно важных синтетических продуктов.

Настоящая работа суммирует результаты апробации различных монолитных фаз для разделений синтетических полимеров в режиме адсорбционной хроматографии. Подбор условий сепарации на монолитах осуществляли с использованием метода планарной хроматографии на пластинах, полученных по разработанной технологии, включающей подготовку подложки и нанесение полимерного разделительного слоя методом фотоинициируемой свободно-радикальной сополимеризации функциональных и сшивающих мономеров различной природы.

На примере монолитного сорбента на основе сополимера глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом (CIM Disks, BIA Separations, d.o.o., Slovenia) показана возможность анализа поливинилпирролидона и его сополимеров в соответствии с обращено-фазовым механизмом разделения. Обсуждается метод хроматографической порометрии для случая использования проточного варианта разделения, а также влияние состава и скорости подвижной фазы на адсорбцию-десорбцию исследуемых макромолекул.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ СОРБЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА EYE-ONE PRO

Марченко Д. Ю., Петров С.И.

119991, ГСП-1, В-296, Москва, Ленинский проспект-65,

ГОУ ВПО Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина.

E-mail: dmitrismailr@mail.ru

Ранее мы впервые предложили использовать для ускоренного определения при помощи тест-средств спектрофотометр с дифракционной решеткой EYE-ONE PRO [1] швейцарской фирмы Gretag Macbeth, в настоящее время выпускаемый американской фирмой X-RITE.

Прибор использует апертуру диаметром 4 мм и в зависимости от применяемого программного обеспечения позволяет проводить измерения со скоростью до 100 измерений в секунду в варианте измерения светопоглощения, отражения и интенсивности излучения. Физическое разрешение дифракционной решетки прибора 3,3 нм позволяет в зависимости от применяемого программного обеспечения работать с разрешением 3,3 нм, 5 нм. или 10 нм.

Оценены возможности использования прибора для использования твердофазно-спектроскопического и цветометрического детектирования в тонких слоях сорбентов.

Отмечается большое удобство использования прибора для детектирования в тонкослойной хроматографии при разделении окрашенных веществ с полосами поглощения в интервале 360-730 нм. Использованное нами программное обеспечение ARGYLL позволяет проводить спектроскопические и цветометрические измерения как в незакрепленных слоях, так и на хроматографических пластинках, на прозрачных и не прозрачных подложках.

Изучена зависимость цветометрических характеристик наночастиц серебра, полученных восстановлением предэкспонированного бромида серебра в желатиновых пленках, от их спектроскопических характеристик.

Выведена в аналитическом виде математическая зависимость между цветометрической характеристикой светлотой и светопоглощением окрашенных слоев для случаев пропускания и отражения. Показана применимость подхода для экстраполяции на разнообразные случаи измерения окрашенных соединений в тонких слоях сорбентов.

Оценены возможности применения подхода для повышения экспрессности полуколичественного определения окрашенных соединений методом ТСХ.

1. Островская В.М., Прокопенко О.А., Серeda В.В., Марченко Д.Ю. Использование миниспектрофотометра Eye-One Pro для ускоренного определения веществ с помощью тестовых средств./Тез. Докл. На III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009» Краснодар, 27 сентября – 3 октября 2009г., С.147

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ ДЛЯ ЛИГАНДООБМЕННОЙ И ХИРАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Миронова В.В., Баглай А.А., Халаф В.А., Зайцев В.Н.
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
01033, г. Киев, ул. Владимирська, 64;
E-mail: vikamironova18@gmail.com*

Расширение области использования оптически активных соединений в биохимии, медицине, фармакологии, тонком органическом синтезе способствовало развитию методов получения и разделения этих соединений, среди которых широкое распространение получили асимметричный катализ и хроматография на хиральных неподвижных фазах. Следует отметить, что среди многих синтетических лекарственных препаратов лишь небольшую часть составляют оптически чистые соединения, остальные - рацемат. Необходимость в оптически чистых энантиомерах объясняется также тем, что часто только один из них обладает требуемым терапевтическим эффектом, тогда как второй антипод может в лучшем случае быть бесполезным, а в худшем - вызывать нежелательные побочные эффекты или быть токсичным.

С целью определения энантиомеров их разделяют на хиральных неподвижных фазах. В роли хирального селектора (адсорбента) неподвижных фаз на сегодня используют протеины, олигосахариды, антибиотики, алкалоиды, синтетические полимеры, модифицированные низкомолекулярные природные и синтетические соединения. Однако многие из них имеют низкую эффективность, стабильность и универсальность (например, фазы с протеинами). Кроме того большинство разделений на таких фазах проводится в нормально-фазовом режиме, что требует значительного опыта и высокой квалификации хроматографистив. Перспективными и относительно новыми фазами в этом аспекте есть фазы, образованные с помощью хирального селектора с лигандообменным типом взаимодействия.

Цель работы заключается в получении неподвижной фазы на основе разнолигандных комплексов меди для хиральной лигандообменной хроматографии, нами был использован силикагель химически модифицированный аминокислотой (SiO₂-АДФК). Как модель оптически активного соединения, выбран L - триптофан. По нашему мнению выбор одного из лигандов – АДФК, координирующего металла Cu (II) и модельного энантиомера – триптофана должен обеспечить трехточечное связывание, образование кинетически лабильного и в тоже время относительно устойчивого комплекса, является предпосылкой для разделения хиральных соединений по лигандообменному механизму.

С целью установления условий образования и состава разнолигандного комплекса между ионами Cu (II), триптофаном и поверхностными группами SiO₂-АДФК исследована зависимость сорбции ионов и триптофана на SiO₂, SiO₂-АПС, SiO₂-АДФК от времени контакта фаз, pH, концентрации металла в растворе в статическом режиме. Определен состав образуемого комплекса.



1. Gübitz, G. and Schmid M.G., Chiral Separations: Methods and Protocols // Methods in Mol. Biology.- 2004,- Vol.243. - P.1-220.
2. Под ред. Лисичкина Г.В., Химия привитых поверхностных соединений // М.: Физматлит, 2003. - 592 с

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАБОЛИТОВ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БИМЕДИЦИНСКИХ ПРОБАХ

*Орлова О.И., Савельева Е.И., Корягина Н.Л., Хлебникова Н.С.,
Копейкин В.А., Густылева Л.К., Уколов А.И., Ивлева Е.С.
ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России
E-mail: orlolga@yandex.ru*

В целях доказательной диагностики отравлений проводятся исследования по разработке оптимальных аналитических стратегий для определения биомаркеров высокотоксичных соединений в зависимости от цели анализа, требуемой чувствительности, времени между экспозицией и анализом. Для скринингового анализа неизвестных летучих соединений газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС) имеет абсолютное преимущество, в то время как высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим, в том числе тандемным, детектированием ВЭЖХ-МС(МС) позволяет провести высокочувствительное определение метаболитов высокотоксичных соединений, являющихся, в большинстве своем, нелетучими, значительно сокращая время анализа и облегчая труд аналитика. Современные технологические достижения, направленные на повышение чувствительности, селективности, эффективности и достоверности анализа, постепенно выводят ВЭЖХ-МС(МС) в лидеры в области исследования биопроб ввиду возможности определения нескольких маркеров высокотоксичных соединений в одном анализе. Применение техники ГХМС в этом случае требует различных процедур дериватизации применительно к анализам разной химической природы. Проводившийся в декабре 2009 г – январе 2010 г под эгидой Международной организации по запрещению химического оружия первый международный слитительный тест по анализу био-медицинских проб наглядно продемонстрировал рост количества задач, которые могут решаться в рамках метода ВЭЖХ-МС(МС), а также расширение круга лабораторий, активно и успешно осваивающих эту группу методов. В частности, техника ВЭЖХ-МС(МС) позволила провести определение метаболитов фосфорорганических отравляющих веществ и сернистого иприта в рамках одной аналитической процедуры, что значительно упростило общую схему эксперимента, поскольку по условиям теста заранее не было известно, метаболиты каких отравляющих веществ в каких пробах содержатся.

В то же время, несмотря на оптимистичные прогнозы, применение ВЭЖХ-МС(МС) ограничено рядом условий, попадание в рамки которых делает незаменимым метод ГХМС(МС). Это высокая межлабораторная воспроизводимость результатов и обеспеченность метода ГХМС базами данных хроматографических и спектральных характеристик. Перечисленные обстоятельства обеспечивают возможность идентификации методом ГХМС неизвестного соединения в составе сложной смеси. Применительно к другим хромато-масс-спектральным методам эта возможность ограничена. На сегодняшний день не только зарубежные, но и отечественные диагностические центры оснащаются линиями хромато-спектральных приборов различного уровня сложности. В докладе будет обсужден опыт рационализации распределения задач между методами и приборами.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЧЕТАНИЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.
ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»,
443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1,
E-mail: xiredn@mail.ru*

В настоящее время все большую роль в машиностроении играют полимерные материалы и различные изделия из них. Развитие современные автомобилестроения невозможно без применения полимерных материалов, так как это позволяет не только снизить потребление металла, стоимость которого на рынке остается достаточно высокой, но также уменьшить массу автомобиля, улучшить его аэродинамические характеристики и увеличить срок службы отдельных узлов и деталей.

Нужно отметить, что число используемых на практике типов полимеров невелико. В чистом виде в автомобилестроении они почти не используются, так как не обладают свойствами, необходимыми для изготовления деталей и узлов. Для устранения этого недостатка и придания полимерному материалу нужных качеств, используют смеси полимеров с различными наполнителями – композиционные материалы.

Композиционные материалы – это сложные многокомпонентные системы, включающие в себя как органические, так и неорганические составляющие. Их основными компонентами, как правило, являются различные соединения или их смеси, играющие роль связующего, армирующего материала, красителя, отвердителя и других наполнителей, состав которых и определяет свойства получаемого материала.

В данной работе представлены результаты анализа методами тонкослойной хроматографии с детектированием разделенных зон компонентов методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием (ИК-Фурье) композиционного материала, используемого в автомобильной промышленности для придания дополнительной жесткости металлическому кузову с одновременным уменьшением его массы.

Исследуемый образец представляет собой композиционный материал неизвестного состава, состоящий из трех слоев: армирующих нитей, основной смеси полимеров и наполнителей, в виде вязкой массы черного цвета, и защитной бумаги, защищающей клеящий слой.

Предложенная нами схема анализа включает стадии предварительного исследования материала с помощью ИК-Фурье спектроскопии, подразумевающее использование спектров пропускания материала (тонкие пленки, таблетки с KBr) и спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для определения основных компонентов; анализа экстрактов из материала методом тонкослойной хроматографии для определения количества компонентов в образце; применение сочетания препаративной тонкослойной хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии для определения разделенных компонентов; анализ неорганических наполнителей, оставшихся после экстракции.

Было показано, что основными компонентами материала являются поливинилиденфторид, эпоксидная смола и отвердитель, к которым добавлены некоторые неорганические компоненты, схожие по составу с тальком или асбестом. Армирующие волокна идентифицированы как стекловолокно.

СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ В КОНТРОЛЕ СИНТЕЗОВ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Редькин Н.А., Сорокин А.А., Елецкая Е.В., Гарькин В.П.
ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»,
443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1,
E-mail: xiredn@mail.ru*

Синтез органических соединений является сложным многостадийным процессом, на каждой стадии которого наряду с целевым соединением обычно образуется большое количество побочных продуктов. Именно поэтому контроль состава реакционной смеси каждой отдельной стадии является не только важным, а даже необходимым.

Современное развитие химической промышленности требует как совершенствования известных методов синтеза соединений, так и разработки принципиально новых. В частности, высокая реакционная способность и селективность реакций органических соединений теллура, легкость регенерации теллуросодержащих катализаторов привели к повышенному интересу к этому классу соединений.

К сожалению, в настоящее время в научной литературе описано хроматографическое поведение лишь очень небольшого числа теллуруорганических соединений, причем основной упор делался на органические производные двухвалентного теллура. Из четырехвалентных производных теллура исследовались некоторые органилтеллуриды и диорганилтеллуриды – наиболее химически устойчивые представители этого класса соединений. Информация о разделении смесей соединений, включающих диарилтеллуриды, методом тонкослойной хроматографии в известной нам литературе нет.

Целью данной работы была разработка способов качественного определения теллуруорганических соединений в реакционных смесях, содержащих диарилтеллуриды, методом тонкослойной хроматографии и детектирования разделенных зон компонентов методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием.

В работе проведено изучение методом тонкослойной хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии реакции синтеза диарилтеллуридов и реакции переаррирования, протекающей при нагревании их бинарных смесей. Подобраны, условия элюирования теллуруорганических соединений на пластинах с силикагелем и силикагелем, модифицированным октадецильными радикалами. Показано, что в обоих случаях R_f исследуемых соединений возрастает при увеличении концентрации трифторуксусной кислоты в подвижной фазе.

Для идентификации соединений после разделения и изучения закономерностей движения зон исследуемых соединений были подобраны условия экстрагирования теллуруорганических соединений с ТСХ пластин и записи их ИК спектров. Проведено сравнение спектров исследуемых соединений, записанных с помощью классического метода прессования в таблетку с KBr и метода, основанного на использовании приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ЭКОАНАЛИТИКЕ

*Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Хатмуллина Р.М.,
Фатьянова Е.В., Галактионова Е.Б.*

*ГУ Управление государственного аналитического контроля Министерства
природопользования и экологии Республики Башкортостан
450104 Уфа, Российская, 21*

E-mail: guugak@mail.ru

Одним из приоритетных направлений аналитической химии является экоаналитика – анализ объектов окружающей среды. Аналитическая информация необходима для того, чтобы оценить степень загрязнения природных объектов, а также, чтобы выявить и доказать причастность к загрязнению природы того или иного источника загрязнения. Соответственно, чтобы аналитическая информация была эффективной, она должна быть достоверной в качественном и количественном аспектах, а применяемые аналитические методы должны быть чувствительными. Указанным требованиям удовлетворяют хроматографические методы.

Важным преимуществом хроматографических методов является возможность многокомпонентного анализа, то есть возможность разделения смесей, а также качественного и количественного определения нескольких компонентов в одной пробе. Это крайне важно при анализе природных и техногенных объектов (сточных вод, промышленных выбросов, отходов), как правило, представляющих собой смеси, очень сложные по химическому составу. Очень часто возникает необходимость определять следовые количества, то есть концентрации загрязняющих веществ на уровне нано- и пикограмм. Кроме того, при анализе таких объектов, как, например, почва, донные отложения, растительность, приходится определять малые концентрации компонентов на фоне мешающей анализу матрицы или сопутствующих примесей, которые могут во много раз превышать нужные вещества по содержанию. Наилучшие результаты здесь обеспечивают именно хроматографические методы, обладающие высокой селективностью и чувствительностью.

Использование различных вариантов хроматографии и внедрение современных детектирующих систем позволяет определять большой перечень компонентов в широком диапазоне концентраций. Это очень важно, поскольку состав и содержание загрязняющих примесей, как в природных, так и в техногенных объектах непредсказуемы, диапазон варьирования концентраций веществ, поступающих с выбросами и сбросами в природные среды, очень широк – от нанограммов в штатном режиме работы предприятий до граммов в период аварий.

Еще одной особенностью экоаналитики является то, что в процессе анализа недостаточно ответить на вопросы *что* и *сколько*, а требуется еще ответить на не менее важные вопросы – *откуда* и *как*, то есть необходимо не просто выявить факт загрязнения природного объекта, но и установить его источник. Важную роль при решении таких задач играет хромато-масс-спектрометрия. Возможность идентификации неизвестных компонентов по их масс-спектрам и определения химического состава сложных смесей позволяет проводить обзорный анализ, устанавливая индивидуальный характер сточных вод и промышленных выбросов каждого предприятия и выявлять специфичные только для них соединения, так называемые «отпечатки предприятий». Обнаружение таких соединений в объектах окружающей среды позволяет установить причастность того или иного предприятия к загрязнению природных сред.

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ В КАЧЕСТВЕ ДЕТЕКТОРОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сомов С.И.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург ул. С. Ковалевской, 22,

E-mail: somov@ihte.uran.ru

Электрохимические элементы на основе твердых оксидных электролитов нашли широкое применение в качестве газовых сенсоров для определения кислорода в различных средах, они способны надежно работать в очень жестких условиях, обеспечивая высокую чувствительность и точность определения концентраций. Совокупность характеристик твердоэлектродных сенсоров открывает перспективы для их использования в качестве газохроматографических детекторов. Для этой цели наиболее подходят проточные электрохимические элементы, работающие в амперометрическом или кулонометрическом режиме. При соблюдении определенных условий проточные кулонометрические элементы работают в соответствии с законом Фарадея, имеют линейную характеристику в диапазоне 7 – 8 десятичных порядков, обеспечивают очень высокую чувствительность и точность измерений, и не требуют градуировки. Элементы с твердым электролитом, проводящим по ионам кислорода, позволяют определять содержание кислорода, горючих газов и газообразных оксидов в газовых смесях. Для всестороннего изучения работы твердоэлектродных электрохимических элементов в качестве детекторов для газовой хроматографии мы изготовили ряд экспериментальных датчиков, имевших различные геометрические параметры и различные типы рабочих электродов. Кроме того, с целью оптимизации геометрических параметров элемента и режимов его работы для широкого диапазона параметров было проведено математическое моделирование процессов.

Экспериментальные исследования проточных кулонометрических датчиков были проведены с использованием поверочных газовых смесей на основе азота или инертных газов, содержащих малые добавки кислорода, водорода, оксида углерода и газообразных углеводородов. Содержание добавок в смесях было, как правило, на уровне единиц и десятков ppm. Исследования проводились как в стационарном режиме на лабораторном стенде, так и в составе газового хроматографа «Кристалл 2000М», с использованием набивных колонок. Были испытаны детекторы с элементами разных геометрических размеров, в том числе с элементами в виде капиллярных каналов, пригодные для работы с капиллярными колонками. В ходе исследований изучали зависимость характеристик от рабочей температуры элемента, скорости газового потока и величины электрического напряжения, приложенного к электродам элемента. Исследования показали, что при работе с набивными колонками, при скоростях потока газа-носителя 50 – 60 см³/мин на рабочем электроде элемента происходит восстановление или окисление 97,5 – 99,5% определяемого компонента. Значительное отклонение наблюдалось лишь при определении метана, скорость окисления которого в используемом интервале температур сравнительно мала. Однако, уменьшив скорость расхода газа-носителя до 12 мл/мин, удалось довести степень окисления метана до 95%. Этот эффект достигается также при использовании рабочих электродов с более высокой каталитической активностью. То обстоятельство, что измерения с помощью твердоэлектродного электрохимического детектора осуществляются в соответствии с законом Фарадея, обеспечивают возможность для достижения очень высокой точности измерений. Без особых усилий могут быть осуществлены измерения концентраций с относительной погрешностью 0,1%. Что касается предела детектирования, то на сегодня для пропана он достигнут на уровне долей ppm и есть перспективы для дальнейшего увеличения чувствительности на 1 - 2 десятичных порядка.

ПОВЫШЕНИЕ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДА ТСХ

Березкин В.Г., Хребтова С.С.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 111999 Москва, Ленинский проспект д.29.

E-mail: khssvetlana@gmail.com

Тонкослойная хроматография в настоящее время является наиболее экспрессным и экономичным методом анализа. В планарной хроматографии для получения воспроизводимых результатов хроматографическое разделение осуществляют либо в S-камере малого объема, либо в полностью насыщенной N-камере [1-3]. Так, при осуществлении хроматографического процесса в S-камере – доступная поверхность пластинки ТСХ используется полностью, а в случае насыщенной ТСХ для разделения можно реализовать только малый объем подвижной фазы, что ограничивает разрешение метода. Для повышения разрешающей способности насыщенной ТСХ, а также повышения ее эффективности предложено осуществлять разделение в условиях, обеспечивающих испарение растворителя с верхней части пластинки ТСХ (1-1,5 см).

Предложенный авторами новый вариант методики проявления пластинки, заключается в том, что к верхней части пластинки присоединено дополнительное устройство, обеспечивающее испарение (“съем”) подвижной фазы с адсорбционного слоя пластинки. “Съем” подвижной фазы может быть осуществлен двумя способами. Первый, наиболее простой способ заключается в том, что к верхней части пластинки (не более 1 см) контактно присоединяется фильтровальная бумага, которую закрепляют. В этом случае при осуществлении хроматографического разделения подвижная фаза с пластинки переходит на фильтровальную бумагу, в результате чего, через адсорбционный слой пластинки будет проходить больший объем подвижной фазы, что улучшает разрешающую способность метода. Второй способ состоит в том, что к верхней части пластинки ТСХ (~1 см) прикреплено механическое устройство через, которое с помощью насоса, например, водоструйного, на верхнюю часть пластинки поступает поток воздуха, который резко ускоряет испарение подвижной фазы с верхней части пластинки. Прикрепленное к пластинке устройство имеет ограниченную поверхность, в связи с чем, растворитель снимается только с ограниченной верхней части пластинки. Второе предложенное устройство является более сложным в изготовлении, однако, использование его на практике не представляет каких-либо затруднений.

Оба устройства позволяют реализовать прохождение через адсорбционный слой большего объема жидкой фазы, что обеспечивает получение воспроизводимого разделения, близкого по результатам эффективности к ненасыщенной хроматографии, однако за существенно меньшее количество времени.

Литература

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). – М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1999. Т. 1 – 405 с., т. 2 – 348 с.
2. Красиков В.Д. // Основы планарной хроматографии / СПб.: Химиздат, 2005, 232 с.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. 2006. 112 с.

2. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

ПАССИВНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Грузнов В.М., Балдин М.Н., Карташов Е.В.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, 630090, г.Новосибирск, пр. Академика В.А.Коптюга, 3,

E-mail: Gruznovym@ipgg.nsc.ru

Актуальной задачей для периодического экологического, геохимического и медицинского контроля в реальных условиях мониторинга окружающей среды является создание средств пробоотбора с пассивным концентрированием и последующим газохроматографическим анализом. Пассивные концентраторы (ПК) предназначены для сорбции равновесной концентрации паров в исследуемой среде. ПК не требуют присутствия оператора при проведении пробоотбора. Концентратор достаточно поместить в исследуемую среду на некоторое время.

В докладе приводятся состояние работ по пассивному концентрированию. Далее рассмотрены вопросы эффективного пассивного концентрирования, экспрессного съема проб с концентраторов и чувствительного анализа проб. Приведено аппаратное обеспечение метода мониторинга с пассивными концентраторами и внелабораторным анализом проб. Для пассивного концентрирования использовались металлические и стеклянные трубки диаметром 6 мм с сорбционным слоем на внутренней поверхности. Такая конструкция дает возможность манипуляции с концентратором без боязни контакта с сорбционным слоем и обеспечивает свободный диффузионный доступ сорбирующихся веществ ко всей его поверхности.

При создании концентраторов ориентировались на определение углеводородов C1-C8. Для получения информации о концентрации определяемых веществ за основные характеристики ПК были приняты коэффициент обогащения (КО) и зависимость КО от температуры. Коэффициенты обогащения измерялись путем помещения концентраторов на определенное время в поток инертного газа с известной концентрацией улавливаемых компонент. Погрешность определения КО с учетом погрешностей всех условий измерения составляла не более 5%. Температурные зависимости КО определялись при погрешности задания температуры 0,1 °С.

Для улавливания углеводородов C6-C8 использовался сорбент SE-30 (образцы концентраторов изготовлены В.Н. Сидельниковым). Измерения коэффициентов обогащения для бензола, толуола, *n*-ксилола, *o*-ксилола показали, что отношения коэффициентов обогащения для этих веществ для различных концентраторов одно и то же. Достаточно для индивидуального концентратора измерить коэффициент обогащения для любого вещества, тогда коэффициенты обогащения для других веществ находятся простым умножением на соответствующий коэффициент. Коэффициенты обогащения по бензолу, толуолу, *n*-ксилолу, *o*-ксилолу относятся как 1 : 3,4 : 19,1 : 26,3 соответственно.

Для улавливания углеводородов C2-C5 в качестве сорбента обосновано использование угольного нетканого материала АНМ.

Задача защиты ПК от влаги и от загрязнения пылью, влагой, грунтом была решена путем помещения ПК в контейнер, закрывающийся пробкой из пористого материала, не пропускающего воду и загрязнения и прозрачного для углеводородов. Для очистки ПК перед его установкой в контейнер разработано специальное портативное десорбирующее устройство – десорбер. Для ввода проб с концентраторов в хроматограф созданы специальные устройства. Приведены результаты применения ПК для анализа экологических и геохимических объектов.

КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫМОРАЖИВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*Бехтерев В.Н.**, *Мищенко И.В.***, *Лаврик Е.П.****, *Остапшин В.Д.**

**НИЦ курортологии и реабилитации (г. Сочи) ФМБА России, г.Сочи, Курортный пр., 110*

***Сочинский филиал Центра гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае*

**** Туапсинский филиал Центра гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае*

E-mail: vic-bekhterev@yandex.ru

Предложенный ранее способ выделения органических веществ из воды [1], сочетающий экстракцию и вымораживание, по степени извлечения и концентрирования полярных, ионогенных органических соединений существенно превосходит жидкостную экстракцию. В отличие от кристаллизационных методов позволяет анализировать дисперсные системы и исключить ионный фон матрицы, значительно сократить процедуру предварительной подготовки пробы к хроматографическому исследованию.

Экстракционное вымораживание (ЭВ) дает возможность применять гидрофильные экстрагенты без процедуры высаливания. Исследование ЭВ одноосновных карбоновых кислот $C_2 - C_6$, фенолов, ряда гидрофильных и гидрофобных органических соединений показало, что эффективность извлечения аналита зависит как от его молекулярного строения, так и от типа экстрагента. Избирательностью ЭВ можно также управлять с помощью pH среды, температуры осуществления процесса.

Установленные параметры и закономерности извлечения целевых компонентов методом ЭВ удовлетворительно объясняются в рамках предложенной теоретической модели, основанной на сорбционном механизме поведения аналита в условиях формирования межфазной границы [2, 3]. Экспериментальные результаты, подтверждающие адекватность выдвинутых теоретических представлений, подкреплены аналогиями поведения изучаемых аналитов при адсорбции из водных растворов, а также накопленным экспериментальным материалом в тонкослойной и жидкостной хроматографии.

Представлены различные варианты и примеры практического аналитического применения ЭВ в комбинации с газовой и высоко эффективной жидкостной хроматографией для биохимических и фармакологических исследований, контроля качества пищевых продуктов. В сравнении с используемыми в настоящее время методиками снижены пределы обнаружения, повышена селективность выделения аналитов уже на стадии подготовки пробы. Улучшены условия труда и экономические показатели, существенно снижены временные затраты, количество используемых реактивов и хим. посуды. Обозначены перспективы развития метода.

Список литературы.

1. Бехтерев В.Н. Патент РФ № 2303476 от 27.07.2007
2. Bekhterev V.N. // Mendeleev Communications. 2007. V. 17. P.241-243.
3. Бехтерев В.Н. // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63. №10. С. 1045-1049.

ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ СКРИНИНГЕ

Савельева Е.И., Радиков А.С., Корягина Н.Л., Густылева Л.К., Орлова О.И., Уколов А.И., Ивлева Е.С.

ФГУП НИИ Гигиены, профпатологии и экологии человека

188 663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмолковский

E-mail: esavelieva59@mail.ru

Для решения задачи идентификации неизвестного токсичного соединения или его биомаркера в составе сложной смеси рациональным подходом является проведение исследования в два этапа, которые можно определить как скрининговый и подтверждающий. Методическое воплощение подтверждающего этапа, как правило, не является проблемой, поскольку требуется подтвердить или опровергнуть присутствие в пробе определенного соединения с известной (предполагаемой) структурой и физико-химическими свойствами. Задача скринингового этапа - идентификация неизвестных соединений в отсутствие априорной гипотезы. Для характеристики этого процесса применительно к пробам из объектов окружающей среды введена терминология разведочного или обзорного анализа. В отношении проб биологического происхождения употребляется термин «систематический токсикологический скрининг». Анализ доступной литературы и опыта химико-токсикологических и судебно-медицинских лабораторий показал, что подавляющее большинство отравлений с летальным исходом связано с летучими органическими соединениями (ЛОС). Для решения задач токсикологического скрининга ЛОС метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХМС) не имеет альтернативы. Можно выделить ряд ключевых проблем токсикологического скрининга ЛОС, которые проистекают из необходимости совмещения высокой производительности и достоверности анализа. Достижение высокой производительности требует применения универсальных процедур подготовки проб к анализу, охватывающих ЛОС различной химической природы в одной методике, а также автоматизированной обработки данных. И то и другое увеличивает вероятность ошибок, как первого, так и второго рода. Ложноположительные результаты идентификации допустимы на стадии скрининга, однако, если их доля слишком высока, скрининг теряет смысл. Ложноотрицательные результаты в скрининге недопустимы. Возможность необнаружения токсиканта или его биомаркера в режиме скрининга, разумеется, исключить нельзя. Поэтому важно знать, какие именно соединения, в каких концентрациях и с какой достоверностью могут быть обнаружены при использовании той или иной процедуры анализа данной пробы. Нами были проведены исследования по оценке возможности идентификации компонентов модельных смесей ЛОС, искусственно внесенных в цельную кровь, плазму крови, мочу, слюну, гомогенаты органов и тканей. Проведен сравнительный анализ эффективности различных вариантов твердофазной и жидкостной микроэкстракции. Установлено, что для большинства исследованных ЛОС оптимальным является пробоотбор из равновесного пара на угольное микроволокно. Подтверждена возможность достоверной идентификации компонентов модельных смесей ЛОС в биопробах при интерпретации данных в автоматическом режиме при использовании программного обеспечения для автоматической деконволюции и интерпретации ГХМС данных с подключенными online библиотеками масс-спектров и индексов удерживания малого объема. Степень сохранности биоматериала и интерпретация полученных данных имеют критическое значение в случаях посмертной диагностики, поскольку процессы брожения и гниения радикально влияют на состав ЛОС в биопробах.

СОПРЯЖЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ И ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

^{1,2}Крылов В.А., ¹Крылов А.В., ¹Мосягин П.В., ¹Маткивская Ю.О., ¹Бочкарева Л.В.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

²Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950, ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49

E-mail: k658995@mail.ru

Жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) является одним из традиционных методов концентрирования и широко применяется в аналитической практике. К недостаткам ЖЖЭ следует отнести использование больших объемов экстрагентов высокой чистоты, чаще всего дорогостоящих и токсичных. Преимуществами жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ) являются предельно малые объемы экстрагента 1 – 20 мкл, экспрессность и значительные коэффициенты концентрирования, величиной до нескольких тысяч. На данный момент можно выделить несколько разновидностей ЖЖМЭ: классическую, мембранную, экстракцию с диспергированием и с кристаллизацией экстрагента. В подавляющем числе случаев в качестве аналитического окончания применяется хроматография. Наиболее широкое применение ЖЖМЭ связано с классической микроэкстракцией. Стоит также отметить развитие нового направления, посвященного диспергированию экстрагента. Первые публикации по этому способу микроконцентрирования появились совсем недавно - в 2006 году. Наблюдается также тенденция роста числа публикаций, посвященных ЖЖМЭ. Увеличивается также и число матриц, из которых экстрагируют примеси. Это не только вода, но и фруктовые соки, пиво, чай, кофе, газированные напитки, плазма крови и моча. В качестве аналитов могут выступать как органические, так и неорганические вещества. Сочетание метода ЖЖМЭ и хроматографии позволяет органично объединить стадии концентрирование и дозирование. Пределы обнаружения примесей, достигаемые при сочетании хроматографического анализа и микроэкстракционного концентрирования составляют $10^{-4} - 10^{-7}$ мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-97047 «Разработка конденсационного концентрирования для чувствительного и быстрого определения токсикантов в воздухе методами иммуноанализа и хромато-масс-спектрометрии».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНОГО АДСОРБЕНТА

Халаф В.А., Зайцев В.Н., Турчин В.О.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина, Киев, 01033, ул. Владимирская 64,

E-mail: khalaf@univ.kiev.ua

Использование пестицидов, в частности хлорфеноксикарбоновых кислот (ФКК) остается одним из главных методов интенсификации сельского хозяйства во всем мире. Поэтому мониторинг экологического состояния водных объектов окружающей среды является неотъемлемой частью аналитической химии. Твердофазная экстракция (ТФЭ) в этом аспекте остается лидером среди многих методов подготовки пробы к анализу, так как позволяет уменьшить погрешность количественного определения ФКК. Использование при ТФЭ органических материалов: хромосорбов, порпакаов и др. не дает возможности достичь высоких коэффициентов концентрирования ФКК. С целью улучшения эффективности извлечения ФКК, на примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), предложен гибридный адсорбент на основе кремнезема ($\text{SiO}_2\text{-ТХ}$). $\text{SiO}_2\text{-ТХ}$ содержит на поверхности небольшое количество гидрофобных изооктилфенольных групп (25 мкмоль/г) и основное количество гидрофильных диольных групп (250 мкмоль/г). Селективность извлечения 2,4-Д достигается сорбцией кислоты в форме ее ионных ассоциатов (ИА) с катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ). Емкость $\text{SiO}_2\text{-ТХ}$ по отношению к 2,4-Д в форме ИА в области Генри составляет 0,42 мг/г, степень извлечения и коэффициенты распределения ИА в динамическом режиме сорбции ($8 < \text{pH} < 10$, $v = 1 - 2 \text{ см}^3/\text{мин}$, параметры колонки для ТФЭ: $d = 10 \text{ мм}$, $h = 10 \text{ мм}$), достигают 96% и $9 \cdot 10^2 \text{ мл/г}$ соответственно. Содержание 2,4-Д в форме ИА в ацетонитрильных элюатах определяли методом ОФ ВЭЖХ. Для хроматографирования использовали жидкостный хроматограф Shimadzu SPD-6A с УФ детектором. Условия хроматографирования: колонка Kromasil C_{18} ($150 \times 3,2 \text{ мм}$, размер частиц 5 мкм); температура термостата колонки 35°C . Подвижная фаза: смесь $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ в объемном соотношении 40 : 59,5 : 0,5. Скорость потока подвижной фазы $1,3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Условия детектирования: $\lambda = 220 \text{ нм}$. Разработана методика определения 2,4-Д апробирована на модельных растворах, природных источниках. Относительное стандартное отклонение для разработанной методики составляет 0,01 – 0,04.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГОНИСТОВ ДЕЛЬТА-РЕЦЕПТОРОВ ПРОЛИФЕРАЦИИ ПЕРОКСИСОМ МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС

Суханова И.И., Дикунец М.А., Родченков Г.М.

ФГУП «Антидопинговый центр» Министерства спорта, туризма и молодежной политики Российской Федерации, Москва 105005 Елизаветинский пер. 10

Высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ–МС/МС) нашла широкое применение в практике допингового контроля. Важным аспектом при разработке методик анализа биожидкостей с применением ВЭЖХ-МС/МС является учет влияния матрицы на подавление ионизации определяемых соединений компонентами матрицы. Поэтому процедура пробоподготовки играет важную роль для концентрирования аналитов из биожидкости и существенного снижения влияния компонентов матрицы. Традиционно для этих целей используется жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) и твердофазная экстракция (ТФЭ). Альтернативным и перспективным способом экстракции соединений из биожидкостей является метод магнитной сепарации (ММС).

Целью настоящей работы было сравнение аналитических характеристик различных способов получения экстракта из образцов мочи: ЖЖЭ, ТФЭ и ММС. Объектами исследования были новейшие допинговые препараты – агонисты дельта-рецепторов пролиферации пероксисом (ППАР), включенные в 2009 году в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства. Эти препараты влияют на генетически предопределенные механизмы энергообеспечения, и их использование позволяет одновременно увеличить выносливость и силу.

Для оптимизации условий проведения ЖЖЭ изменяли растворители, высаливающие агенты, а также значение pH биожидкости. Наибольшая степень извлечения (67-78%) и наименьший эффект подавления ионизации компонентами матрицы (9-32%) наблюдали при использовании диэтилового эфира в качестве органического растворителя, сульфата аммония в качестве высаливающего агента, оптимальным pH был 9.6.

Сравнительный анализ данных, полученных при использовании различных картриджей для ТФЭ и органических растворителей для извлечения ППАРов, показал, что наибольшая степень извлечения (82-87%) и наименьший эффект подавления ионизации компонентами матрицы (3-8%) достигались при использовании картриджей Bond Elute Certify (130 мг × 3 мл, Varian) и метил-трет-бутилового эфира.

Для оптимизации экстракции ППАРов из образцов мочи с применением ММС изменяли количество ферромагнитных микрочастиц Dynabeads и их типы (C18, SAX, SCX, WCX), растворитель и его объем для элюирования. Наилучшие показатели экстракции наблюдали при использовании малых количеств разбавленной суспензии смеси частиц с модифицированной C18 поверхностью и с сильными анионообменными свойствами типа SAX (3:1; об.%), экстрагировали 150 мкл ацетонитрила. При использовании ММС степень извлечения ППАРов была 95-98%, эффект подавления ионизации определяемых соединений компонентами матрицы снижался до 1-5%. В результате предел детектирования составил от 0.25 до 5 нг/мл в зависимости от соединения, а пробоподготовка одного образца занимала всего 5 минут.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства спорта, туризма и молодежной политики Российской Федерации в рамках Государственного контракта № 307 от 10 сентября 2009 г. «Изучение новых допинговых препаратов и разработка методологии их определения с применением комплекса современного аналитического оборудования».

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ХЕЛАТНЫМ КОМПЛЕКСОМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ

*Гавриленко М.А., Дучко М.А., Бурметьева М.С., Волынкина А. Н.
Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36,
e-mail dce@mail.ru*

Антиоксиданты входят в состав многих комбинированных фармацевтических препаратов, поливитаминов, косметических средств. Поэтому разработка простых и экспрессных методов преконцентрирования антиоксидантов, в том числе флавоноидов, из растительных экстрактов является актуальной задачей. Заменой жидкостной экстракции в решении этой проблемы может служить высокоселективная твердофазная экстракция на хелатных комплексах металлов.

Целью работы является отработка получения новых высокоселективных сорбентов [1,2] в лабораторных условиях и разработка методики твердофазной экстракции антиоксидантной части растительного сырья. Объектом исследования являются хелатсодержащие высокоселективные сорбционные материалы, способные к групповому извлечению органических веществ из растительных экстрактов. Показано, что сорбенты в режиме динамической ТФЭ извлекают до 40 % суммы антиоксидантов, флавоноидов, полифенолов и, частично, витаминов с преобладанием флавоноидов. Апробирована сорбционная технология получения суммы антиоксидантов и витаминов из природного сырья с их использованием.

В работе синтезированы новые мезопористые материалы, полученные с использованием различных поверхностноактивных веществ на основе тетраэтоксисилана. Путем варьирования соотношения компонентов реакции получены сорбенты с различными структурными характеристиками ($S_{уд}$ и $d_{пор}$) и различной толщиной слоя оксида кремния (0,25 - 5,0 микрон).

Для оценки способности сорбента к селективным взаимодействиям рассчитаны изостерические теплоты адсорбции, характеризующие удержание сорбатов. По результатам исследования сделан вывод о существенном возрастании теплот адсорбции для исследованных классов веществ на модифицированных сорбентах. Увеличение происходит за счет хемосорбции, а также за счет существенного вклада физической адсорбции, по сравнению с немодифицированными сорбентами, вследствие большего числа мезопор.

Изучены морфология поверхности сорбентов, распределение активных центров, а также основные физико-химические характеристики: термоустойчивость, и кинетика сорбции тестовых органических веществ методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, вакуумной термодесорбции и УФ-спектроскопии диффузного отражения.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы по программе «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук».

Список литературы

1. Гавриленко М.А., Слизов Ю.Г., Дучко М.А., Фаустова Ж.В. Способ получения сорбента для экстракции антиоксидантов. Заявка на патент РФ 2009138792 от 20.10.2009.
2. Гавриленко М.А., Слизов Ю.Г., Дучко М.А., Фаустова Ж.В. Способ получения витаминной части растительного сырья. Заявка на патент РФ 2009138795 от 20.10.2009.

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ФЛАВОЛИГНАНОВ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

*Платонов И.А., Никитченко Н.В., Онучак Л.А., Смирнов П.В., Осипова С.И.
Самарский государственный университет, 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1.,
E-mail: pia@ssu.samara.ru*

Традиционно для извлечения флаволигнанов из плодов расторопши пятнистой широко используют органические растворители, большинство из которых токсичны и огнеопасны. Процесс удаления органических растворителей из конечных продуктов существенно влияет на качественный и количественный состав получаемых экстрактов, а, следовательно, и на эффективность лечебного действия фармпрепарата. Вместе с тем, разработка экстракционных технологий, отвечающих принципам «зеленой химии» является приоритетным направлением современной химии [1].

Таким образом, разработка отечественных, эффективных, безопасных, доступных новых экстракционных технологий по извлечению биологически активных соединений из сырья лекарственных растений является актуальной задачей. Одним из перспективных направлений развития данного метода является экстракция субкритической водой (ЭСВ).

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение процесса экстракции биологически активных гепатопротекторных соединений субкритической водой в проточном режиме при температуре 100°C и давлении 50 бар, а также сравнение эффективности ЭСВ с традиционными методами экстракции.

Проточную экстракцию субкритической водой осуществляли при постоянном потоке подвижной фазы (1 см³/мин), отбирая фракции экстрактов по 5 см³ и анализируя их методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Установлено, что при температуре 100°C и давлении 50 бар субкритическая вода позволяет извлекать все исследуемые компоненты, а также имеется возможность управления процессом динамической экстракции для осуществления селективного извлечения биологически активных соединений за счет фракционирования.

1. Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005.- Т. 74, № 1. - С. 24.

Работа выполнена в рамках проекта №02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕТИЛКСАНТИНОВ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

*Андреева Е.Ю., Тан Цзянань, Дмитриенко С.Г.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru*

Метилксантины являются распространенными лекарственными веществами. Теофиллин и теобромин широко применяют в качестве лекарственных средств для лечения заболеваний дыхательных путей, пентоксифиллин – в качестве средства, улучшающего мозговой кровоток, а кофеин – для повышения психической и физической работоспособности. В организм метилксантины поступают также вместе с такими широко распространенными напитками как чай, кофе, какао, тонизирующие напитки. В связи с близостью границ диапазонов оказываемых ими лечебных и токсических эффектов, а также в связи с участвовавшими случаями появления фальсифицированных лекарственных препаратов, возрастает потребность в быстрых и надежных средствах качественного и количественного определения метилксантинов в различных биологических жидкостях и лекарственных препаратах.

В настоящей работе изучена возможность сочетания сорбционного концентрирования метилксантинов – теофиллина, теобромина, кофеина и пентоксифиллина – на сверхсшитом полистироле MN-200 (ССПС) с их последующим определением в элюате методом ВЭЖХ. Концентрирование метилксантинов проводили в динамическом режиме на микроколонке, заполненной 0.055 г ССПС (25×2.7 мм), из 25 мл водных растворов метилксантинов с использованием перистальтического насоса со скоростью 0.7 мл/мин. Степени извлечения метилксантинов в этих условиях составляют 97 – 100 %. Десорбцию проводили в противотоке. Изучены зависимости степеней десорбции исследуемых веществ от природы растворителя. В качестве растворителя для десорбции и последующего хроматографического разделения и определения метилксантинов предложено использовать метанол.

Разделение проводили в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» со спектрофотометрическим (280 нм) детектором. Использовали хроматографическую колонку Luna 5u C18(2) (150×3.0 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил – 0.1%-ный водный раствор H₃PO₄ (10:90; рН 3.5). Объем пробы составлял 20 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Скорость потока составляла 0.5 мл/мин. В выбранных оптимальных условиях продолжительность анализа смеси метилксантинов не превышает 10 мин, а общее время анализа, включающего сорбцию на ССПС, десорбцию метанолом и хроматографическое определение, составляет 55 мин. Проведено сопоставление метрологических характеристик определения метилксантинов методом ВЭЖХ без и с сорбционным концентрированием на микроколонке, заполненной ССПС. Применение предварительного концентрирования позволило снизить пределы обнаружения метилксантинов в 10 – 40 раз. Правильность и воспроизводимость результатов определения соединений методом ВЭЖХ подтверждена методом "введено – найдено" на модельных растворах, приготовленных на основе дистиллированной воды и мочи.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Аняри В.В., Степанова А.В., Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г.

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

E-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Флавоноиды (ФЛ), представителями которых являются кверцетин, рутин, хризин, нарингенин и ряд других соединений, широко распространены в природе и играют важную роль в биологических процессах. Они содержатся в лекарственных травах, фруктах, овощах, вине, в составе лекарственных препаратов их применяют в медицине. Контроль содержания флавоноидов важен для установления фальсификации лекарственных препаратов и оценки качества пищевых продуктов.

В настоящей работе разработана методика хроматографического определения флавоноидов, включающая их сорбционное концентрирование на сверхсшитом полистироле MN-200 (ССПС), десорбцию этанолом и отдельное хроматографическое определение на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04».

Установлено, что на микроколонке, заполненной 50 мг ССПС, из 25 мл раствора рутина сорбируется на 90 %, а морин, кверцетин, нарингенин, нарингин и хризин – на 95 – 99%. Количественная десорбция соединений достигается 1 – 2 мл этанола при осуществлении десорбции в противотоке.

На примере трехкомпонентной модельной смеси, содержащей кверцетин, нарингенин и хризин, проведено сопоставление чувствительности спектрофотометрического и амперометрического детекторов. Оптимизированы условия хроматографического разделения и определения флавоноидов методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектором ($\lambda = 255$ нм): неподвижная фаза Luna 5u C18, подвижная фаза ацетонитрил : 0,1%-ный водный раствор H_3PO_4 , pH 3,5, скорость потока подвижной фазы 1 мл/мин. Установлено, что удерживание соединений возрастает по мере уменьшения содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Так, рутин практически не удерживается на колонке при содержании ацетонитрила в подвижной фазе более 30%, а время выхода хризина (или нарингина) увеличивается от 6 до 108 мин при уменьшении содержания ацетонитрила от 50 до 25%. На основании анализа данных по влиянию состава подвижной фазы на удерживание ФЛ показано, что в исследуемой хроматографической системе за приемлемое время анализа (менее 40 мин) возможно разделение следующих смесей ФЛ: подвижная фаза ацетонитрил : 0,1%-ный водный раствор H_3PO_4 , 25:75 – рутин, морин, кверцетин, нарингенин (время анализа 28 мин); подвижная фаза ацетонитрил : 0,1%-ный водный раствор H_3PO_4 , 50:50 – кверцетин, нарингенин, хризин (или нарингин) (время анализа 8 мин); морин, нарингенин, хризин (или нарингин) (время анализа 8 мин).

Проведено сопоставление метрологических характеристик определения флавоноидов методом ВЭЖХ без и с сорбционным концентрированием на микроколонке, заполненной сверхсшитым полистиролом. Применение предварительного концентрирования позволило снизить пределы обнаружения флавоноидов в 15 – 25 раз. Проведено определение ФЛ в модельном растворе, по составу имитирующем мочу, и в этанольных настойках лекарственных растений.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВАХ, СИЛЬНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Буякова А.А., Глубоков Ю.М.

*Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии
им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии, Москва,*

E-mail: alter_idem@bk.ru

Полициклические ароматические углеводороды относятся к числу стойких органических загрязнителей окружающей среды. Многие из них проявляют заметную мутагенную и канцерогенную активность. Обычно присутствуют в следовых количествах. Возможность и правильность их определения сильно зависит от природы объектов, в которых они присутствуют.

Почва является сложным многокомпонентным объектом, из которой ПАУ выделяют и концентрируют перед анализом.

Для определения ПАУ в почвах применяются самые разнообразные методы анализа, отличающиеся специфичностью и чувствительностью. Среди этих методов широкое применение находит ВЭЖХ ФЛ в сочетании с традиционной жидкость-жидкостной экстракцией, автоматизированной экстракцией Сокслета, твердофазной экстракцией.

В работе проведена сравнительная оценка указанных методов пробоподготовки на ВЭЖХ-анализе ПАУ, в частности, бенз(а)пирена в почве. В качестве метода сравнения применялась автоматизированная экстракция Сокслета (Buchі, Швейцария), время, затрачиваемое на пробоподготовку в этом случае составляет 4 часа. Степень извлечения БАП 97%, при использовании в качестве экстрагента смеси н-гексан/ацетон (1:1 об. ч.).

В случае твердофазной экстракции время, затрачиваемое на анализ составляет 30 мин. Степень извлечения варьируется в диапазоне $\approx 75\%$ при использовании в качестве экстрагента н-гексана и $\approx 85\%$ - хлористого метилена.

Жидкость-жидкостная экстракция, хотя и применяется, для выделения ПАУ из почв, однако, для достаточно полного извлечения необходимо провести трехкратную экстракцию, что довольно трудозатратно и по времени составляет 1,5-2 рабочих дня. Степень извлечения составляет $\approx 70\%$.

Проведена метрологическая оценка этапов пробоподготовки и их вклад в общий результат анализа.

Предложена модифицированная методика определения ПАУ.

КИНЕТИКА И РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

Васильева С.Ю., Бородина Е.В., Котова Д.Л.
Воронежский государственный университет,
химический факультет
394012, Воронеж, Университетская площадь, 1
E-mail: sv_vasileva@mail.ru, evborodina@gmail.com

В настоящее время проблема очистки сточных вод от аммонийного азота является актуальной. Использование для этих целей высококремнистых природных цеолитовых туфов представляет значительный интерес.

В данной работе был применен цеолитсодержащий туф месторождения Приполярного Урала Югры. Исследуемый природный сорбент представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которого является клиноптилолит ($\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$).

Исследована закономерность сорбции иона аммония на клиноптилолитовом туфе диапазоне концентраций 0,10-0,80 моль/л. Ионообменная емкость исследуемого природного сорбента составляет 1,90 ммоль/г, что согласуется с полученными данными для клиноптилолитов других месторождений. При сорбции ионов аммония в результате ионного обмена происходит десорбция ионов калия, натрия, кальция, присутствующих в природном сорбенте в качестве противоионов. Согласно экспериментальным данным, количество декатионированных ионов Ca^{2+} значительно выше по сравнению с ионами Na, K. Этот факт объясняет несколько более высокую емкость по ионам аммония исследуемого клиноптилолитового туфа, по сравнению с представителями других месторождений.

Изучение кинетики сорбции иона аммония на клиноптилолитовом туфе проводили методом ограниченного объема. Равновесие в системе клиноптилолитовый туф-раствор NH_4^+ достигается в течение 60 минут. Установлено, что процесс сорбции ионов NH_4^+ протекает в две стадии. Показано, что процесс на начальном этапе лимитируется внутридиффузионной кинетикой. Эффективный коэффициент диффузии составляет $1,18 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

ОБОГАЩЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИИ.

Жуховицкий А.А., Ревельский И.А., Чепелянский Д.А., Гуляев И.В., Ревельский А.И. Химический факультет МГУ, Москва,
E-mail: avmsu@mail.ru

Неизвестные примеси в высокочистых органических веществах обычно регистрируются методом газовой хроматографии с универсальным детектором (ПИД или масс-спектрометр в режиме регистрации полного ионного тока). Задача сильно усложняется, если пики примеси накладываются на пик основного компонента или выходят «на его хвосте». Приходится вслепую подбирать колонки с разными неподвижными фазами и условия для эффективного хроматографического разделения.

Еще более сложной оказывается задача идентификации зарегистрированных примесей. В этом случае часто необходимо концентрирование или выделение интересующего компонента в чистом виде для последующего анализа. Подбор метода и проведение в выбранных условиях концентрирования неизвестной примеси является отдельной не менее сложной и трудоемкой работой.

В связи с этим задача концентрирования и выделения примесей в высокочистых органических веществах для их последующей регистрации и идентификации остается актуальной.

Для ее решения нами был предложен метод капиллярной хромадистилляции (метода, предложенного А.А. Жуховицким [1]) при off-line сочетании с капиллярной газовой хроматографией.

Для анализа использовали высокочистое органического вещества - н-додекан (стандартный образец для газовой хроматографии). Проводили прямой газохроматографический анализ (1 мкл) в режиме splitless, и анализ примесей, выделенных из хромадистилляционной колонки. Показана возможность обогащения и, как следствие, увеличения селективности регистрации примесей по отношению к основному компоненту (додекану) более чем в 10 раз. При использовании хромадистилляции для предварительного обогащения удалось зарегистрировать примеси, коэлюируемые вместе с основным компонентом при прямом газохроматографическом анализе.

Литература:

1. А.А. Жуховицкий, С.М. Яновский, В.П. Шварцман, И.А. Ревельский. Хромадистилляция // Журнал Физической Химии. 1975. Т. 49. С. 2954

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ СРЕДНЕЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

*Густылева Л.К., Корягина Н.Л., Савельева Е.И., Танюхина О.Н., Радилов А.С.
ФГУП НИИ Гигиены, профпатологии и экологии человека
188 663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмолковский
E-mail: gustyleva@mail.ru*

Классической методикой определения среднелетучих органических соединений в воде является методика #625 Американского агентства по охране окружающей среды (EPA). Методика 625 EPA фактически демонстрирует возможность экстракции из воды органических соединений различной природы с последующим анализом методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии с использованием капиллярных колонок. Изначально методика была разработана для анализа сточных вод. В России применяется несколько измененный вариант этой методики, известный как МУК 4.1.663-97. В этом документе прописана процедура определения приоритетных экотоксикантов. Развитие масс-спектрометрической техники позволило значительно снизить пределы детектирования различных соединений. В настоящее время стало возможным применять эту методику и для анализа природных вод. В практике многих лабораторий на основе указанной методики реализуются процедуры по идентификации и полуколичественной оценке содержания априори неизвестных органических соединений средней летучести в водных средах. Предложены алгоритмы совместной интерпретации масс-спектров и хроматографических индексов удерживания для достоверной идентификации соединений в отсутствие образцов сравнения. Процедуры подготовки водных проб, основанные на жидкостной экстракции хлористым метиленом, трудоемки и несовместимы с принципами «зеленой химии», твердофазная экстракция на гидрофобных сорбентах плохо применима к морской воде. Нами были исследованы возможности методов твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), дисперсионной и жидкостной экстракции в микрокапилляре (вариант экстракции микрокапель) для определения органических соединений различной природы в водных средах. Все варианты перечисленных микрометодов были опробованы для экстракции среднелетучих органических соединений из прибрежной морской воды, проба которой была отобрана в последний день работы III съезда Аналитиков России. В пробе было обнаружено около 90 органических соединений. Экстракция большими объемами хлористого метилена позволила выявить максимальное количество - 60 соединений, 4 из них были определены ошибочно вследствие лабораторного загрязнения. В ряду микрометодов максимальное число соединений (25) было идентифицировано методом экстракции в микрокапилляре. При проведении ТФМЭ волокно Carbowax/DVB с толщиной слоя 70 мкм показало себя более эффективным для экстракции органических соединений из воды, чем волокно Carboxene/PDMS с толщиной слоя 100 мкм. Ни один из микрометодов не дал ложноположительных результатов анализа.

Для проведения сравнительной оценки эффективности экстракции различными методами на модельных смесях проэкстрагированные пробы морской воды объединили и добавили в объединенную пробу смесь среднелетучих органических соединений для калибровки по методике 625, в которую также добавили смеси хлор- и фосфорсодержащих пестицидов. Процедуры экстракции повторили всеми ранее использованными методами. В проведенном эксперименте подтвердились ранее полученные данные о сравнительной эффективности различных методов.

СОРБЦИЯ ГИДРОХЛОРИДА НОВОКАИНА НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

*До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Балакина М.Е., *Бекетов Б.Н.*

ГОУ ВПО "Воронежский государственный университет"

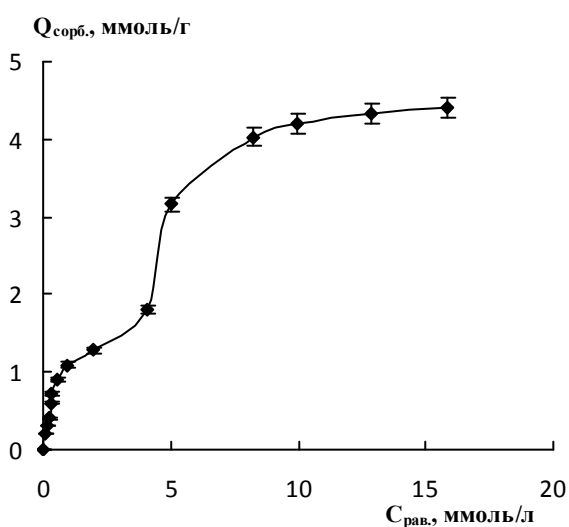
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

**Тюменская государственная медицинская академия*

625023, г. Тюмень, ул. Одесская, д.54

E-mail: takrys@yandex.ru

Изучены сорбционные свойства цеолитсодержащего туфа месторождения Приполярного Урала Югры по отношению к гидрохлориду новокаина из растворов с концентрацией 0,10 – 15,0 ммоль/дм³ при T = 295 К. Основной фазой исследуемого сорбента является клиноптилолит (68%). Изотерма сорбции препарата имеет S-образный вид.



В области концентрации 0,1-0,5 ммоль/дм³ наблюдается линейная зависимость количества сорбированного анестетика от его концентрации в растворе, затем кривая выходит на плато, соответствующее формированию мономолекулярного слоя новокаина. Мономолекулярный слой формируется за счет электростатического взаимодействия между катионами анестетика и отрицательно заряженным алюмокремнекислородным каркасом, а также координационной связи между атомами алюминия и азота новокаина.

Рис.1 Изотерма сорбции гидрохлорид новокаина на клиноптилолитовом туфе при T=295 К

Максимальная величина ионообменной составляющей сорбции, определенная по количеству вытесненных катионов, достигается при концентрации 2,0 ммоль/дм³ и составляет 0,55 ммоль/г. При концентрации новокаина более 4,0 ммоль/дм³ сорбционный параметр резко возрастает. В результате сорбат – сорбатного взаимодействия сорбция приобретает полимолекулярный характер, при этом величина ионообменной составляющей не изменяется. Максимальная иммобилизация анестетика на клиноптилолитовом туфе наблюдается при сорбции его из раствора с концентрацией 12,0 ммоль/дм³ и составляет величину 4,2 ммоль/г сорбента.

Гидрохлорид новокаина, включенный в матрицу сорбента, проявляется на ИК-спектре в виде дополнительных полос поглощения в областях 1363, 1695, 1650-1550 и 771 см⁻¹. Смещение частот валентных колебаний сорбента Si-O-Al (1060→1047 см⁻¹) и NH₃⁺ - группы новокаина (3300→3211 см⁻¹) в область низких значений может быть обусловлено взаимодействием клиноптилолитового туфа с анестетиком новокаина.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПАССИВНОГО ХЕМОСОРБЦИОННОГО НАКОПЛЕНИЯ ТОКСИКАНТОВ ИЗ ВОЗДУХА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СОРБЕНТЕ

Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Левинсон Ф.С., Белов П.Е., Копылов В.М.

Казанский государственный технологический университет

E-mail: evgenev@kstu.ru

Персональный уровень экспозиции токсикантами невозможно оценить интегрированием фонового загрязнения окружающей среды или жилых помещений. По экономическим соображениям трудно представить возможность использования для оценки персональной экспозиции отдельных индивидов анализаторов непрерывного действия. Для определения длительной экспозиции токсикантов, оценки дозы и эффекта их воздействия удобно использовать новые аналитические технологии, основанные на принципе пассивной дозиметрии, в первую очередь персонального варианта.

Кинетические исследования реакций аминов с различной степенью замещения с бензофуразами и бензофуроксанами позволили установить лучший вариант сорбента (оксиды алюминия и силикагель) и реагента (4-хлор-5,7- динитробензофуразан) для пассивного концентрирования соединений.

При исследовании полупроницаемых органосилоксановых мембран на эффективность хемосорбционного накопления токсикантов из воздуха на модифицированном 4-хлор-5,7- динитробензофуразаном сорбенте лучшие результаты по селективности и скорости переноса определяемых веществ к сорбционному слою достигаются при использовании мембран из шитого поликарбонат-полидиметилметилвинилсилоксана с концевыми аллилфенольными группами и метакрилоксипропильными группами в силоксановой цепи и из несшитого поликарбонат-полидиметилсилоксана.

Предложен персональный пассивный химический дозиметр для оценки кумулятивной экспозиции ароматических аминов и гидразинов в воздушной среде, основанный на хемосорбции токсикантов на модифицированном сорбенте. Установлены условия избирательного хемосорбционного концентрирования аминсоединений с использованием пассивных химических дозиметров с ПрО 3-5 мкг/м³ (побочный табачный дым, воздух лаборатории).

Определения ариламинов и гидразинов после их десорбции с селективного слоя пассивных дозиметров проводятся методом ВЭЖХ (НР-1100) с диодно-матричным детектированием определяемых веществ.

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ (проект 10-03-00251-а)

ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ НА НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МАССОПЕРЕНОС ХЛОРИДА НАТРИЯ ЧЕРЕЗ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ МК-40

Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д.
Воронежский государственный университет,
394006, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1
E-mail: Zhiltsova-Ann@mail.ru

Проведено систематическое исследование закономерностей формирования диффузионных пограничных слоев у поверхности ионообменных мембран при нестационарном электродиализе. Для измерения толщин диффузионных пограничных слоев и концентрационного распределения в них был использован интерферометр Маха-Цендера. Выбор схемы интерферометра объясняется существенными преимуществами интерферометров данного типа, состоящими в возможности большого разведения интерферирующих световых пучков и локализации интерференционной картины в любой произвольной плоскости. Экспериментальная работа была выполнена в электродиализной ячейке, состоящей из семи секций, которые были разделены чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Ячейка представляла собой конструкцию, состоящую из сборного корпуса и системы фиксации оптических стекол. Общая высота секции деионизации составляла величину $2,6 \cdot 10^{-2}$ м, высота рабочей части мембран $2,2 \cdot 10^{-2}$ м, глубина секции деионизации равнялась $2,0 \cdot 10^{-2}$ м, ширина рабочей части мембран – $1,6 \cdot 10^{-2}$ м.

Измерены концентрационные профили раствора хлорида натрия и определены зависимости толщины диффузионных пограничных слоев и величин поверхностной концентрации как функции времени процесса и плотности тока. При периодическом электродиализе зафиксировано уменьшение величины поверхностной концентрации до минимального, не равного нулю, значения ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль/дм³).

Выявлено влияние естественной конвекции на концентрационные профили, сложившиеся в результате диффузии и миграции. Изучение локальных характеристик диффузионных пограничных слоев ионообменной мембраны МК-40 при различном положении электродиализной ячейки в гравитационном поле показало, что зависимости толщины диффузионного пограничного слоя и величины поверхностной концентрации от угла наклона ячейки в гравитационном поле имеют три экстремума: в области углов наклона, соответствующих нижнему положению мембраны и максимальной интенсивности естественной конвекции, а также при верхнем положении мембраны и минимальной интенсивности конвективных потоков у ее поверхности. Отмечается значительная разница в величинах толщин диффузионных пограничных слоев у горизонтально расположенной мембраны.

Проведенные исследования по визуализации конвективных потоков раствора при электродиализе в условиях естественной конвекции с помощью теневых картин показали, что концентрационная естественная конвекция является определяющим фактором лишь на первом этапе развития процесса электропереноса. С развитием концентрационной поляризации мембран вследствие джоулева тепловыделения и прогрева раствора начинает играть роль тепловая естественная конвекция. Наиболее ярко это проявляется при вертикальном расположении мембран, когда в межэлектродном пространстве образуется одновихревое течение раствора электролита.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567-р_центр_а.

СРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Журавлёва К.А., Родинков О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
kzhur@yandex.ru*

Определение летучих органических веществ в водных объектах окружающей среды на уровне ПДК, как правило, предусматривает концентрирование аналитов. При этом с точки зрения универсальности и достигаемых коэффициентов концентрирования наиболее эффективна динамическая сорбция. Однако, недостатком традиционных объемно-пористых сорбентов является относительно невысокая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемой пробы через сорбционную колонку и тем самым является причиной высокой продолжительности стадии сорбционного концентрирования.

Цель работы – повышение экспрессности сорбционного концентрирования при анализе водных объектов окружающей среды. Указанная цель достигается за счет применения композиционных поверхностно-слойных сорбентов, в которых мелкодисперсные (5 - 40 мкм) сорбционно-активные материалы нанесены на относительно крупнодисперсный (200 – 300 мкм) макропористый носитель из политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1].

Выбор ПТФЭ в качестве носителя обусловлен подходящим размером макропор, его высокой гидрофобностью и адгезионной способностью, которая позволяет наносить на ПТФЭ практически любые гидрофобные материалы. В качестве сорбционно-активных материалов использовались различные марки активированных углей, прежде всего БАУ и СКТ, новые углеродные материалы, недавно синтезированные на химфаке СПбГУ, такие как мезопористый темплантный углерод [2] и микропористый наноуглерод [3], традиционные алкилсиликагели и полимерные сорбенты на основе сополимеров стирола и сверхсшитого полистирола.

Установлено, что независимо от природы сорбционно-активного материала, объемы допроскока аналитов на поверхностно-слойных сорбентах в несколько раз больше, чем на объемно-пористых сорбентах того же гранулометрического состава. Особенно сильно преимущества поверхностно-слойных сорбентов проявляются при высоких расходах водной пробы через сорбционную колонку, когда основной вклад в размывание зон выделяемых компонентов вносит замедленность внутридиффузионной массопередачи. Природа оптимального сорбционно-активного материала зависит от полярности выделяемых компонентов.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124а).

1. *Родинков О.В., Карпов Д.С., Москвин Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 12. С.1238 – 1244.*

2. *Постнов В.Н., Крохина О.А., Новиков А.Г. и др.// Вестн. СПбГУ. Сер.4. 2009. Вып. 4. С. 70 – 76.*

3. *Алесковский В.Б., Ключев С.Г., Мишарев А.Д. и др. // Журн. прикл. Химии. 2003. Т. 76, № 6. С. 973 – 975.*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОЙ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ ИЗ ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ковалева Т.А., Макарова Е.Л., Беленова А.С., Холявка М.Г.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет» 394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, каб. 68

E-mail: Tamara_Kovaleva@inbox.ru

В связи с широким применением гидролитических ферментов в промышленности, медицине и аналитических целях получение высокоочищенных препаратов приобретает особую значимость. Гомогенные ферментные препараты получают, пользуясь сочетанием таких методов, как диализ, гель-фильтрация на сефадексе, хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе, электрофорез.

Нами была проведена работа по выделению и очистке глюкоамилазы из дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, включающая несколько стадий: экстрагирование, центрифугирование, осаждение, гель-фильтрацию.

В качестве исходного материала использовали дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, которые предварительно высушивали в течение 4-5 дней, а затем измельчали до порошкообразного состояния. После этого проводили экстракцию. Для разрушения клеточных оболочек клеток полученный раствор растирали в фарфоровой ступке, для большего эффекта добавляли толченое стекло. Далее экстракт настаивали в течение 1 часа при комнатной температуре (20-25°C). Белки отделяли от балластных веществ путем центрифугирования при 10000 об/мин в течение 10 минут. Центрифугат охлаждали до 1-3°C, затем к нему приливали изопропиловый спирт в соотношении 1:4. Полученный раствор центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 мин. В осадок выпадала смесь белков, главным компонентом которой являлась глюкоамилаза. Этот осадок высушивали и использовали для дальнейшей очистки.

Перед проведением разделения комплекса ферментов выделенных из *Saccharomyces cerevisiae* проводили калибровку колонки маркерными белками: каталазой (220 кДа), бычьим сывороточным альбумином (68 кДа), интерфероном (22 кДа), цитохромом с (13 кДа) и определяли объем выхода этих белков из колонки. По этим данным строили калибровочную прямую. Элюцию фермента осуществляли ступенчато цитратно-фосфатным буфером (рН 4,7). Скорость составила 12 мл/ч, элюат собирали порциями по 3 мл и определяли в каждой из них концентрацию белка по методу Лоури и каталитическую активность глюкоамилазы глюкозооксидазным способом. Следует отметить, что в интервале объемов 20-30 мл из колонки выходят балластные белки, так как эти фракции не обладали глюкозооксидазной активностью. Наиболее активные фракции объединяли. После хроматографирования на сефадексе G-100 активность фермента увеличилась в 2,5 раза (до 9,25 ед/мг) и степень очистки составила 46,25.

Таким образом, получен препарат глюкоамилазы из дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с 46-кратной степенью очистки. Разработанная схема включает минимальное число стадий и обеспечивает количественный метод.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ И ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

^{1,2}Крылов В.А., ¹Маткивская Ю.О., ¹Бочкарева Л.В., ²Чернова О.Ю. ,

¹Крылов А.В., ¹Мосягин П.В.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

²Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950, ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тropicина 49

E-mail: k658995@mail.ru

Традиционная жидкость-жидкостная экстракция требует больших объемов экстрагента, которые являются дорогостоящими, а зачастую и очень токсичными. В связи с этим получили развитие методы микроэкстракционного концентрирования.

В данном сообщении представлены результаты оригинального исследования по концентрированию примесей полихлорированных бифенилов (ПХБ) и галогенпроизводных углеводородов. В первом случае в качестве экстрагента применяли четыреххлористый углерод, во втором – гексан. Экстрагент в количестве 15 мкл CCl_4 и 25 мкл C_6H_{14} растворяли в веществе, полностью смешивающимся с водой – этиловом спирте. В зависимости от экстрагента его объемы варьировались от 0.5 до 1.0 мл. После введения приготовленной смеси в анализируемый раствор, образовывалась эмульсия. Показано, что за счет мгновенно образующейся огромной поверхности массообмена равновесие в системе вода-экстрагент наступает в течение 30 секунд. Основной стадией, лимитирующей экспрессность методики, является отделение экстрагента, которое проводили центрифугированием в течение 3 минут..

Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность концентрирования примесей. Методика характеризуется высокими коэффициентами концентрирования: по ПХБ его значения составляют 200 – 400, а по летучим галогенпроизводным углеводородов 30 – 200. Достоинства метода проиллюстрированы на примерах хромато-масс-спектрометрического анализа образцов воды различного происхождения – природной, водопроводной, дистиллированной, кипяченой. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют по ПХБ - 10^{-5} - 10^{-6} мг/л, по летучим галогенпроизводным углеводородов - 10^{-3} - 10^{-6} мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-97047 «Разработка конденсационного концентрирования для чувствительного и быстрого определения токсикантов в воздухе методами иммуноанализа и хромато-масс-спектрометрии».

НОВЫЙ ПОДХОД В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ВОЗДУХА ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

^{1,2}Крылов В.А., ¹Мосягин П.В., ¹Крылов А.В., ¹Маткивская Ю.О., ¹Бочкарева Л.В.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

²Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950, ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Троишнина 49

E-mail: k658995@mail.ru

Актуальность исследования определяется отсутствием универсального метода концентрирования примесей из воздуха при их содержании менее 10^{-4} мг/м³, высокой поправкой контрольного опыта при определении таких веществ как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Нами был разработан оригинальный метод конденсационного концентрирования ароматических соединений с использованием естественного компонента воздуха – воды как коллектора примесей. Установлен синергетический эффект концентрирования, заключающийся в том, что температура выделения примесей на поверхности проточного конденсатора существенно выше необходимой для равновесного перехода. Частицы ПАУ выступали в роли ядер конденсации для переохлажденных паров воды, а возникающий в концентрате термофоретический эффект приводил к полному осаждению образовавшихся мицелл на поверхности концентрата. Высокая сорбционная активность кристалликов льда позволила достигнуть степени извлечения 80-100% для полициклических ароматических углеводородов. Коэффициент концентрирования составил $(2-5) \cdot 10^5$ и достигнуты предел обнаружения $(4-7) \cdot 10^{-3}$ нг/м³. Для извлечения примесей из талой воды была использована микроэкстракция с диспергированием экстрагента. Анализ экстрагента (четырёххлористого углерода) проводили методом хромато-масс-спектрометрии. Кроме того, разработанный подход позволил также проводить концентрирование из воздуха хлорорганических веществ и гомологов бензола.

Проведены анализы атмосферного воздуха и воздуха жилых помещений в г. Н.Новгороде и городах Нижегородского региона: Кстово, Дзержинске, Балахне, Богородске. Показано, что уровень концентраций зависит от интенсивности автомобильного трафика и времени суток. Наиболее высокая загрязненность характерна для Автозаводского района г.Н.Новгорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-97047 «Разработка конденсационного концентрирования для чувствительного и быстрого определения токсикантов в воздухе методами иммуноанализа и хромато-масс-спектрометрии».

ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СВИНЦА И МАРГАНЦА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛ-2-ОКСИ-АЗО-2'-ОКСИБЕНЗОЛА

Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р. , Сенчакова И.Н.* , Осипова А.В.**

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 109017, г. Москва, Старомонетный пер., д.35

ГОУ ВПО «Орловский государственный университет», 302026, г. Орел, ул. Комсомольская, д.95

E-mail osipova_alla_v@mail.ru

Разработка методов анализа природных и технических объектов на содержание микроколичеств свинца и марганца не потеряла своей актуальности и в настоящее время. Для решения данной аналитической задачи весьма перспективны методы определения, при которых происходит концентрирование не только определяемого микрокомпонента, но и матричных элементов, наличие которых снижает точность и воспроизводимость результатов анализа. Использование методов предварительного концентрирования, в частности, сорбционного извлечения следовых количеств металлов полимерными хелатообразующими сорбентами (ПХС), позволяет выделить микроэлементы из большого объема солевого раствора сложного состава, снизить предел обнаружения, устранить или значительно снизить влияние макрокомпонентов.

В Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН были синтезированы ПХС, производные полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола, содержащие в своей матрице различные заместители ($-H$, $-SO_3H$, $-NO_2$, $-Cl$, $-COOH$). Для реализации поставленной цели исследовались физико-химические и аналитические характеристики процесса сорбции ионов $Pb(II)$ и $Mn(II)$ девятью сорбентами изучаемого класса. Экспериментальным путем определены оптимальные условия процесса сорбции (рН, температура и время). Также определены коэффициент распределения (D) исследуемых ионов в системе «раствор – сорбент» и коэффициент концентрирования (K). Исследуемые сорбенты способны к кислотной регенерации (10-12 рабочих циклов хемосорбции). Установлена возможность десорбции ионов марганца (II) и свинца (II) из фазы сорбента промывкой концентрата на фильтре 2 М HCl . Количественная сорбция ($R=100\%$) наблюдается при постоянном перемешивании в интервале рН 3 – 5,5, время сорбции 15 – 20 мин., оптимальная температура 20 ± 2 °С. При повышении температуры до 60 °С время сорбции сокращается незначительно (на 5-10 минут). Величины рН₅₀ сорбции определяли графически из зависимости R (%) – рН, где R – степень сорбции. Величину сорбционной емкости сорбента (SEC_{Me}) устанавливали определением содержания элемента в сорбенте и в равновесном растворе после сорбции в оптимальных условиях, меняя количество введенного элемента. Величины сорбционной емкости сорбента находятся в диапазоне 18,25-21,16 мг $Mn/г$ сорбента, а также 16,12-20,85 мг $Pb/г$ сорбента, значения D находятся в диапазоне $30 - 50 \cdot 10^3$ мл/г.

Контроль содержания элементов осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для хроматографического определения металлов использовали жидкостной микроколоночный хроматограф «Миличром-4». Определение проводили по модифицированной методике определения тяжелых металлов в озоленной пробе. Полученные данные могут быть использованы для разработки новой комбинированной методики сорбционного концентрирования и определения микроколичеств марганца (II) и свинца (II) в сточных водах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА PUROSEP 200 ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИТАМИНОВ И АНТИБИОТИКОВ В СЛОЖНЫХ МАТРИЦАХ МЕТОДОМ ОБРАЩЁННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Руденко А.О. *, Карцова Л.А. **, Даванков В.А. ***

* ФГУН «Институт токсикологии» ФМБА России, Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, д. 1;

** Санкт-Петербургский государственный Университет, Химический факультет *** Институт элементарной органической химии им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва,

E-mail: andrew_r@inbox.ru

В работе проведена сравнительная характеристика традиционного сорбента для ТФЭ Sep-Pak C18 (Waters) и сверхсшитого полистирольного сорбента Purosep 200 на примере анализа водо- и жирорастворимых витаминов и антибиотиков тетрациклиновой группы и левомецетина в сложных матрицах (в биологически-активные добавки, корма, комбикорма, мясо).

Подготовка объектов включала жидкостную экстракцию витаминов (0,1М соляной кислотой в случае водорастворимых витаминов и антибиотиков, изопропиловым спиртом в случае жирорастворимых), очистку и концентрирование экстрактов методом ТФЭ и упаривание полученных элюатов. Показано, что при анализе жирорастворимых витаминов сверхсшитый сорбент Puro-Sep 200 обеспечивает практически полное извлечение витаминов и значительно превосходит обращённо-фазовый (табл. 1).

Таблица. 1. Значения коэффициентов извлечения витаминов и антибиотиков с использованием различных сорбентов (n = 5, P = 0,95)

Компонент	α	
	Sep-Pak C18	Puro-Sep 200
Никотиновая кислота	0.77 ± 0,04	0,99 ± 0,01
Никотинамид	0.86 ± 0,05	0,95 ± 0,02
Пиридоксин	0.75 ± 0,04	0,96 ± 0,03
Тиамин	0.86 ± 0,05	0,91 ± 0,05
Рибофлавин	0.94 ± 0,03	0,98 ± 0,02
Ретинола ацетат	0.68 ± 0,07	0,95 ± 0,04
Холекальциферол	0.71 ± 0,03	0,97 ± 0,05
Эргокальциферол	0.71 ± 0,04	0,98 ± 0,03
Токоферола ацетат	0.78 ± 0,04	0,94 ± 0,03
Левомецетин	0.26 ± 0,09	0,97 ± 0,06
Тетрациклин	0.73 ± 0,06	0,89 ± 0,06
Окситетрациклин	0.68 ± 0,06	0,87 ± 0,07
Доксициклин	0.71 ± 0,04	0,90 ± 0,06
Метациклин	0.79 ± 0,05	0,92 ± 0,04

Для антибиотиков значения коэффициентов извлечения оказались не очень высоки. Поэтому были изучены возможности нового сорбента на основе сверхсшитого полистирола с привитыми сульфогруппами (MN 502). Очистку и концентрирование экстрактов проводили с применением принципа лигандного обмена и использованием ионов Cu(II) в качестве металла-комплексообразователя и 10%-ного водного раствора аммиака. Значения коэффициентов извлечения антибиотиков на данном сорбенте представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов извлечения антибиотиков на сорбенте MN 502 (n = 5, P = 0,95)

Антибиотик	α
Левомецетин	0.99 ± 0.03
Тетрациклин	0.92 ± 0.05
Окситетрациклин	0.96 ± 0.04
Доксициклин	0.94 ± 0.03
Метациклин	0.94 ± 0.04

Применение данного сорбционного материала в качестве сорбента для ТФЭ позволило значительно понизить пределы обнаружения антибиотиков и разгрузить сложный хроматографический профиль.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ФИРМЫ FMS (WALTHAM, MA, USA) В АНАЛИЗЕ СУПЕРЭКОТОКСИКАНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Белинская Е.А., Зыкова Г.В., Семёнов С.Ю., Смирнов В.Н.

ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций» ФМБА России 123182, Москва, ул. Щукинская, д.40,

E-mail: sysemenov@mtu-net.ru

Разработка надежных высокоскоростных методов определения суперэкоотоксикантов, таких как ПХДД и ПХДФ, ПХБ, пестицидов, ПАУ, полибромированных дифениловых эфиров и др. в объектах окружающей среды, пищевых и промышленных продуктах является актуальной задачей следового анализа.

В 2008 году фирма Fluid Management Systems (FMS, Waltham, MA, USA) представила автоматизированную систему полной подготовки проб Total-Rapid-Prep™, включающую модули для выполнения экстракции, очистки, концентрирования проб и не имеющую на сегодняшний день аналогов. Ускоренная экстракция аналитов в автоматической системе достигается за счет использования более высокой температуры (100°C-160°C) и давления (105-140 атм.). Увеличение растворимости и уменьшение коэффициента поверхностного натяжения способствует быстрому проникновению растворителя в поры матрицы и обеспечивает высокую степень извлечения аналита. Очистка и фракционирование экстрактов производится в модуле с последовательно установленными одноразовыми тefлоновыми колонками, заполненными сорбентами (силикагель, оксид алюминия, активированный уголь, флорисил). Программное обеспечение, разработанное на основе Windows, позволяет управлять процессами экстракции и очистки, обеспечивает регистрацию и хранение информации, формирует отчеты о пробоподготовке образцов.

В настоящей работе приведен сравнительный анализ системы FMS со стандартной пробоподготовкой, обычно используемой в российских лабораториях - экстракции в аппарате Сокслета и ручной очистки экстракта. Анализ ПХДД и ПХДФ проводили в пробах почвы (n=15) массой 10 г. Измерение концентрации аналитов выполняли хромато-масс-спектрометрическим методом. Для оценки извлечения ПХДД и ПХДФ и контроля качества анализа использовали стандарты-имитаторы, меченные стабильными изотопами углерода (¹³C). В работе получены следующие данные.

Экстракция	FMS	Аппарат Сокслета
Время экстракции (циклическое)	60 мин.	16 час.
Расход растворителя, мл	160	280
Очистка экстрактов		
Время очистки	80 мин.	8 час.
Расход растворителя, мл (до 70% используется в анализе вновь)	465	220
Извлечение аналитов, %	70-87	85-95
Сходимость результатов	22 %	

Таким образом, применение системы полной подготовки проб Total-Rapid-Prep™ для анализа ПХДД и ПХДФ в почве показало ряд преимуществ. Система позволяет значительно сократить трудозатраты и время подготовки проб, снизить расход используемых материалов, сократить список применяемого дополнительного оборудования, повысить надежность пробоподготовки за счет устранения ошибок, связанных с субъективными факторами, и тем самым улучшить качество экстрактов для выполнения измерений хромато-масс-спектрометрическим методом.

ПРОБОПОДГОТОВКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛОНОВ В ХРОМАТОГРАФИИ

Темерев С.В., Петров Б.И.

656049, Барнаул, пр.Ленина 61, ГОУ ВПО «Алтайский государственный университет»,

E-mail: temerev@mail.ru

В жидкостной хроматографии используется оптическое детектирование оптическое, как правило, спектрофотометрическое. Менее универсальное электрохимическое детектирование также применяется в отечественных и зарубежных жидкостных хроматографах.

Пиразолоны, в том числе антипирин и его производные зарекомендовали себя как аналитические, в том числе фотометрические реагенты.

В данном сообщении рассматриваются системы вода – пиразолон (основание) – органическая кислота, расслаивающиеся в результате химического взаимодействия между кислотой и основанием. Изменение мольных соотношений между компонентами и анионного фона анализируемого раствора, позволяет реализовать различные варианты концентрирования нормируемых элементов из жидких и твердых компонентов водных экосистем.

Экстракционные расслаивающиеся системы с единственным жидким компонентом – водой удовлетворяют требованиям «зеленой химии», так как пиразолоны и органические сульфокислоты

- не токсичные, твердые вещества,
- обеспечивают удовлетворительное извлечение микроколичеств нормируемых токсикантов из природных объектов,
- позволяют регистрировать полезный сигнал абсорбции (молекулярной, атомной) и предельные диффузионные токи микроэлементов на границе индикаторный электрод – органический концентрат.

Нижняя органическая фаза расслаивающейся системы – бесцветная или слегка желтоватая жидкость, окрашивается в красный цвет в присутствии железа(III), в желтый – в присутствии титана (IV), в зеленый – нитрита. Причем перечень извлекаемых токсикантов и эффективность их концентрирования определяются анионным фоном водного раствора. Эффективность извлечения аналита из водных растворов может увеличена с применением соосаждения целевого компонента реагентами.

Особенность предлагаемого комплекса методик анализа неорганических и органических веществ состоит в возможности регистрировать аналитические сигналы веществ в экстракте, содержащем воду и являющимся электролитом, оптическими и электрохимическими методами и тем самым повысить информативность аналитической процедуры.

Справочные данные по молекулярным комплексам токсикантов позволяют быстро адаптировать расслаивающуюся систему к анализу нового объекта, выбрать оптимальную длину волны максимальной абсорбции света. Наличие воды в тройной системе вода – пиразолон – органическая сульфокислота позволяет использовать справочные данные по электродным и стандартным потенциалам элементов для обработки регистрируемых спектро- (вольтамперо-) хроматограмм.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИНОВ УСКОРЕННОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Карнаухов Ю.А., Рыбина А.В., Шамсутдинова Л.Р., Хизбуллин Ф.Ф.

Государственное унитарное предприятие Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности

450005, РБ, г. Уфа, ул. 8 Марта 12/1.

E-mail: anna.rybina@list.ru

Вследствие определенных свойств, а именно малой растворимости в воде, хорошей липофильности, а также химической устойчивости, диоксины накапливаются в кормах, животноводческом сырье, а далее попадают в молоко, мясо, рыбу. В связи с этим актуальной является проблема получения объективной и достоверной информации по содержанию диоксинов в пищевых продуктах животного происхождения. Однако, анализ диоксинов – сложная аналитическая проблема, заключающаяся в определении веществ, концентрации которых в изучаемых объектах ничтожно малы. При анализе пищевых продуктов, к мешающим компонентам, помимо ПХБ и других примесей (в отличие от изучения объектов окружающей среды), добавляются макропримеси – липиды, которые необходимо не только удалить, но и определить их суммарный вес, что в целом приводит к значительному усложнению процесса и возрастанию финансовых затрат.

Нами изучен метод ускоренной экстракции (ASE) ПХДД/ПХДФ из пищевых продуктов животного происхождения на автоматическом экстракторе ASE-350 с использованием жидкостной колоночной хроматографии.

3 г пробы (свинина), с заранее внесенными в нее ПХДД\ПХДФ и ПХБ на уровне ПДК и смешанной с 4,5 г кизельгура были помещены в 34-мл ячейку из нержавеющей стали, предварительно заполненную 2 г $S_{акт.}$ \силикагель (1:10). Для уменьшения расхода растворителя пустое пространство ячейки над пробой было засыпано кизельгуром. Последний выполняет в процессе экстракции роль высушивающего агента и предотвращает слипание образца в процессе экстракции.

С целью фракционирования содержащихся в пробе веществ заполненная ячейка была трижды проэкстрагирована различными растворителями в различных термодинамических условиях. Общая степень извлечения липидов после двух экстракций составила $98 \pm 4 \%$. Общий выход ПХБ составил $97 \pm 11 \%$. Перед третьей (заключительной) экстракцией ячейку перевернули и, поместив ее в карусель, провели очередной процесс:

№ экстракции	Растворитель	$V_{р-ля}$, мл	T , °C	P , Мпа	Время экстракции, мин	Экстрагируемые компоненты	Выход, %
3	Толуол	41	150	13	12	ПХДД/ПХДФ	97 ± 10
						Липиды	3 ± 2

Дальнейшая пробоподготовка заключается в элюировании упаренного экстракта 10 мл гексана через хроматографическую микроколонку (фирма «Supelco»), забитую 0,3 г активированного силикагеля, 0,6 г 40% силикагеля, импрегнированного H_2SO_4 и 3 г обезвоженного Na_2SO_4 .

Из приведенных данных можно заключить, что извлечение диоксинов данным методом значительно упрощает метод пробоподготовки:

1. Позволяет существенно снизить объем используемых растворителей и вспомогательных реагентов;
2. Сокращает общее время пробоподготовки;
3. Минимизирует воздействие вредных веществ;
4. Повышает степень извлечения целевых продуктов;
5. Значительно удешевляет процесс пробоподготовки в целом.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ α -АМИЛАЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНООБМЕННИКОВ

*Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф.
Воронежский государственный университет,
394006, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1,
E-mail: common @anch.vsu.ru,*

С каждым годом ферментные препараты находят все большее применение в медицине, фармацевтической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности. Однако выделение и очистка ферментов из нативных или производственных растворов является сложной технологической и дорогостоящей задачей ввиду высокой лабильности белковых макромолекул. Используемые в настоящее время на практике многостадийные методы очистки белков, включающие высаливание, диализ, осаждение органическими растворителями с последующим обессоливанием, часто являются малоэффективными и не обеспечивают получения препаратов высокого качества. Одним из перспективных направлений в этой области считается применение сорбционно-хроматографических методов выделения ферментов. Целесообразность использования биокатализаторов в значительной степени зависит от чистоты ферментного препарата, которая может варьироваться в процессе хроматографического выделения.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей сорбции α -амилазы (α -1,4-глюкан-4-глюканогидролаза, К.Ф. 3.2.1.1) на аминокарбоксильных волокнистых полиэлектролитах ФИБАН К-1 (сульфокатионообменник), АК-22-1, X-1 (аминокарбоксильные сорбенты). α -Амилаза относится к гидролитическим ферментам и катализирует расщепление полисахаридов до мальтозы и глюкозы.

В ходе проведенных исследований выявлены кинетические закономерности сорбции белка на рассматриваемых волокнах. Определено, что время установления равновесия составляет 30-40 мин в зависимости от использованного сорбента. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ($\sim 10^{-9}$ см²/с) и энергии активации при температуре 5⁰ и 20⁰ С (6,2-6,8 кДж) позволяют предположить, что процесс сорбции лимитируется стадией внутренней диффузии. Проанализирована зависимость количества связанного с полиэлектролитами фермента от значений рН среды извлекаемых растворов. Установлено, что выделение фермента следует проводить при рН 5,0-5,5.

Получены изотермы сорбции α -амилазы на ионообменниках, удовлетворительно описываемые уравнением Фрейндлиха. Количество связанного белка на волокнах составляет 63-98 мг/г. В результате образования супрамолекулярных комплексов, вероятно, реализуются водородные, электростатические, вандер-ваальсовы, гидрофобные взаимодействия. Десорбцию α -амилазы с рассматриваемых сорбентов проводили в динамических условиях этиловым спиртом различной концентрации. На основании полученных данных выявлено, что выход фермента составляет 85-96%.

Полученные данные могут служить основой для выбора оптимальных условий процесса выделения и очистки α -амилазы из культуральной жидкости.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В ЭКОЛОГИИ

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ - МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ ПЕСТИЦИДОВ

Журкович И.К.¹, Мильман Б.Л.^{2,3}

¹ ВНИИ защиты растений (ВИЗР), ш. Подбельского, 3, Пушкин, 196608 Санкт-Петербург, Россия

² ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Московский пр., 19, 190005 Санкт-Петербург, Россия;

E-mail: bmilman@mail.rcom.ru; milman@b10.vniim.ru

³ НИ Центр экологической безопасности РАН, Корпусная ул., 18, 197042 Санкт-Петербург, Россия

В последние 30 лет инструментальные хроматографические методы стали доминирующими в анализе пестицидов. Постоянное расширение ассортимента пестицидных препаратов влечет за собой значительный рост объема аналитических исследований. В частности, в ВИЗР число изученных препаратов в рамках регистрационных испытаний в период с 2000 по 2009 г возросло в 6,5 раз. С другой стороны, необходимость снижения допустимых уровней пестицидных остатков выдвигает новые требования к качеству химического анализа.

В докладе представлены результаты цикла исследований, проведенных с целью изучения возможностей и оценки преимущества наиболее новых версий жидкостной хроматографии - ультраэффективной (UPLC) и комбинации с масс-спектрометрией (HPLC-MSⁿ) - в современном анализе пестицидов, при определении десятков соединений этой группы. Для количественного анализа в работе использован жидкостный хроматограф Acquity (Waters) с фотодиодным УФ-детектором. Возможности качественного анализа (идентификации) пестицидов изучены с использованием жидкостного хроматографа – тандемного масс-спектрометра высокого разрешения LTQ Orbitrap XL (Thermo Scientific).

Показано, что применение коротких колонок Acquity (50 и 100 мм) с диаметром 2,1 мм, заполненных сорбентом зернением 1,7 мкм, позволяет сократить время хроматографического анализа в 2-4 раза и уменьшить расход подвижной фазы в 4-10 раз. Вследствие незначительного размывания хроматографической зоны эффективность разделения и чувствительность спектрофотометрического детектирования в несколько раз выше, чем в традиционном варианте HPLC. Указанные преимущества позволяют определять в одной пробе малые количества вещества, вплоть до 0,1 нг, что делает возможным применение нового экспрессного варианта пробоподготовки QuEChERS, исключая стадию концентрирования. В целом, комбинация UPLC и QuEChERS сокращает время анализа одного образца не менее чем в 10 раз.

Хроматомасс-спектрометрический анализ пестицидов применяется при контроле чистоты хроматографических пиков, подтверждении идентификации действующих веществ пестицидов, идентификации мешающих соединений и других компонентов матриц. Однозначную идентификацию обеспечивает сочетание обоих вариантов анализа – тандемной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В первом случае идентификация проводится с использованием созданной авторами библиотеки тандемных масс-спектров TaMaSA. Во втором случае распознавание анализируемых соединений по точным значениям масс ионов дополняется поиском кандидатов на идентификацию в химических базах данных и учетом наиболее распространенных формул и индивидуальных соединений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБАХ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Третьякова С.В., Егорова Ю.А., Брудник В.В., Алексенко С.С.
Саратовский военный институт биологической и химической безопасности,
410037, г. Саратов, пр. 50 лет Октября, 5,
E-mail: aleksenko_s@mail.ru

Создание системы контроля при уничтожении химического оружия за процессом детоксикации непосредственно фосфорорганических токсичных химикатов (ФТХ), хранением реакционных масс до момента их утилизации, а также за содержанием продуктов деструкции в окружающей среде и на объектах уничтожения ФТХ является неотъемлемой частью выполнения Конвенции. Кислые эфиры метилфосфоновой кислоты и сама метилфосфоновая кислота являются основными составляющими РМ, а также продуктов гидролиза ФТХ, которые подвергаются мониторингу в почве и воде на объектах. Актуальность разработки методов контроля указанных соединений связана также с тем, что они относятся к маркерам ФТХ, позволяющим установить факт несанкционированного применения запрещенных веществ. Газовую хроматографию (ГХ), являющуюся основным методом определения ФТХ [1], невозможно использовать в прямом анализе производных - алкилметилфосфонатов по причине достаточно высокой для ГХ полярности и малой летучести указанных соединений. Известно, что для дериватизации исходных веществ в подобных случаях используют чаще всего метилирующие или силилирующие агенты.

В настоящей работе оптимизированы параметры реакции дериватизации и определения производных ФТХ - *O*-изопропил-, и *O*-пинаколилметилфосфонатов в воде методом ГХ с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД), а также разработаны и аттестованы методики контроля данных производных в природной и очищенной сточной водах. В качестве дериватирующего реагента выбран *N,O*-бис(триметилсилил)-трифторацетамид (БСТФА), дающий триметилсилильные производные. Газохроматографическое определение выполняли на установке HP 5890, оснащенной ПФД («Hewlett Packard», США), с капиллярной колонкой HP 1701 (14 % цианопропилфенилметилполисилоксана). Учитывая факт взаимодействия БСТФА с водой, пробу воды перед проведением реакции упаривали досуха с использованием ротационного испарителя. Реакцию проводили при температуре 60 °С в течение 20 минут. Время выхода силилированных производных при выбранных параметрах хроматографирования не превышает 10 минут. При этом пики соединений имеют хорошее разрешение между собой (до базовой линии). Таким образом, найденные условия позволяют селективно определять одно из производных на фоне родственных соединений. Предложенный способ определения *O*-алкилилметилфосфонатов в воде апробирован в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мг/дм³. Время анализа одной пробы не превышает 2,5-3 часа, с учетом времени на пробоотбор и пробоподготовку. Разработанные методики контроля за содержанием *O*-алкилметилфосфонатов в пробах природной и очищенной сточной воды можно использовать при проведении экологического контроля и мониторинга на объектах хранения и уничтожения химического оружия и на бывших предприятиях по производству отравляющих веществ.

Литература

1. Hooijschuur E.W.J., Kientz Ch.E., Brinkman U.A.Th // J.Chromatogr. A. 2002. V. 982. P.177.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ СОПРОВОЖДЕНИИ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Кондратьев А.Д.¹, Шпигун О.А.², Смоленков А.Д.²

¹ *Центр эксплуатации объектов космической инфраструктуры, 129857, Москва, ул. Щепкина, д.42;*

E-mail: monitoring@roscosmos.ru

² *119991, Москва, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.3*

Обеспечение экологической безопасности при осуществлении космической деятельности (КД) имеет большое значение с учётом специфики данного вида деятельности. Подтрассовые территории, на которые возможно падение ракет при возникновении аварии на активном участке полёта, имеют протяжённость до 1500 км от места старта. Штатные районы падения (РП) отделяющихся частей ракет-носителей, в том числе содержащих остатки компонентов ракетного топлива (КРТ), имеют общую площадь около 5 млн. га на территории Российской Федерации и до 4 млн. га на территории Республики Казахстан. Используемые ракетные топлива токсичны и при трансформации в окружающей среде образуют продукты, часть из которых тоже оказывают негативное влияние на окружающую природную среду и здоровье человека.

Контроль содержания КРТ в объектах окружающей среды ранее проводился в основном с помощью фотоколориметрических методов анализа. Как показала практика, такие методики недостаточно селективны и в условиях многообразия природных условий РП дают недостоверный результат.

Хроматографические методики анализа, разработанные химическим факультетом МГУ по заказу Роскосмоса, отвечают требованиям по чувствительности, обеспечивая определение экотоксикантов от 0,5 ПДК, надёжны благодаря высокой селективности и достаточно просты и экспрессны, не требуя дериватизации веществ. Выполнены исследования по изучению поведения несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды, проведено ранжирование по формам существования и выбраны оптимальные и эффективные схемы извлечения разных форм НДМГ, что позволило обеспечить правильность определения экотоксикантов КД. Например, с учётом специфики решаемых задач, разработаны методики анализа почв, учитывающие формы существования определяемых веществ (подвижные, связанные, валовое содержание и др.).

Методики охватывают широкий круг объектов, позволяя определять концентрацию КРТ и продуктов их трансформации в атмосферном воздухе, природных водах, растениях, биологических материалах и решать следующие задачи:

- экологический мониторинг территорий;
- санитарно-гигиеническая оценка населённых пунктов в зоне влияния КД;
- обследование мест аварий, связанных с распространением КРТ;
- разработка технологий детоксикации проливов токсичных КРТ;
- проведение исследовательских работ по изучению поведения КРТ и продуктов трансформации в окружающей среде, в том числе при нормировании допустимого уровня содержания специфических загрязнителей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС

Родин И.А.¹, Рыбальченко И.В.²

1. Кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

2. «НПФ Люмэкс-Защита», Москва

E-mail: igorrodin@yandex.ru

Производные метилфосфоновой кислоты обладают способностью эффективно ингибировать фермент ацетилхолинэстеразу, отвечающую за передачу нервных импульсов в организме человека, тем самым вызывая неконтролируемые сокращения всех мышц в организме. Токсический эффект этих веществ проявляется даже при очень низких дозах, что обуславливает их использование в качестве боевых отравляющих веществ так называемого нервно-паралитического действия. На вооружении российской армии состоят три основных типа фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ): представляющих собой производные алкиловых эфиров метилфосфоновой кислоты: изопропилового (зарин), пинаколилового (зоман) и изобутилового (VX). Участие России в международных конвенциях предполагает ликвидацию запасов химического оружия, а также разработку способов контроля и обнаружения фактов применения ФОВ и точной идентификации типа использованного вещества.

После поступления в организм, ФОВ быстро подвергаются гидролизу с образованием достаточно устойчивых метаболитов – алкилметилфосфоновых кислот, обнаружение в организме человека или животного которых является фактом, свидетельствующим о воздействии на организм ФОВ, а идентификация обнаруженной алкилметилфосфоновой кислоты позволяет установить тип использованного химического оружия.

Разработан и апробирован подход к обнаружению, идентификации и определению изопропил-, изобутил-, и пинаколилметилфосфоновых кислот в плазме крови млекопитающих. Подход основан на использовании метода ВЭЖХ-МС. Стадия пробоподготовки образцов плазмы крови включает удаление белков и очистку методом ТФЭ на полимерных сорбентах. Полученные экстракты разделяют в градиентном варианте ОФ ВЭЖХ на колонке Synergi Hydro RP с последующим масс-спектрометрическим детектированием (химическая ионизация при атмосферном давлении, режим регистрации выделенных отрицательно заряженных характеристичных ионов – депротонированных молекул). Пределы обнаружения для указанных алкилметилфосфоновых кислот в плазме составляют 0,6 – 4 нг/мл. Для повышения достоверности анализа используются дейтерированные внутренние стандарты. На образцах плазмы крыс, получавших несмертельные дозы ФОВ, показано, что достоверное обнаружение метаболитов возможно вплоть до 48 – 72 часов с момента интоксикации.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Баскин З.Л., Вятский Государственный гуманитарный университет
E-mail: baskin/k-ch@rambler.ru

Все объекты технолого-аналитического (ТАК) и эколого-аналитического (ЭАК) контроля, и природные и техногенные, делятся на статические и динамические.

Большинство окружающих нас объектов ТАК и ЭАК – это динамические объекты, многие из которых отличаются случайным характером изменения состава и свойств. К таким объектам относятся выбросные технологические газы, воздух рабочих, жилых и природных зон, технологические процессы в химической, металлургической, нефтяной и газовой промышленности, электроэнергетике и других отраслях техники и науки. Периодический контроль концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) на этих объектах дает недопустимо большую погрешность измерений, т.к. остается неизвестным содержание ЗВ в периоды между отборами проб. Это неизбежно приводит к неправильным научным, техническим и управленческим решениям. Для обеспечения надежного контроля состава и свойств таких объектов необходимы методы непрерывного автоматического или автоматизированного ТАК и ЭАК.

Разработаны и применяются в ТАК и ЭАК непрерывные хроматографические методы анализа (НХМ). Они основаны на использовании специализированных промышленных хроматографических комплексов, включающих в себя системы пробоотбора и пробоподготовки, анализа, обработки полученных результатов и метрологического обеспечения измерений.

В докладе рассмотрены НХМ промышленного ТАК и ЭАК: схемы и особенности конструкций приборов, методики пробоотбора, анализа и метрологического обеспечения измерений. Приведены примеры применения НХМ в эколого-аналитическом и токсикологическом контроле, в электроэнергетике, в химической и газовой промышленности. [1].

НХМ позволили упростить, автоматизировать и повысить надежность и точность хроматографического определения примесей токсичных газов в воздухе рабочих и жилых зон.

НХМ могут быть широко применены в промышленном газохроматографическом контроле состава, расхода и количества выбросных технологических газов.

НХМ обеспечили непрерывную диагностику повреждений маслонаполненного электрооборудования.

НХМ использованы для промышленного токсикологического контроля веществ, материалов и изделий производственного и бытового назначения.

НХМ могут быть положены в основу разработки новых средств индивидуального химического дозиметрического контроля.

НХМ - это новое направление промышленного хроматографического контроля, которое информативнее, достовернее и дешевле периодического лабораторного контроля с отбором случайных непредставительных разовых проб

Технический уровень отечественного хроматографического приборостроения позволяет перейти при контроле динамических объектов от периодического лабораторного анализа разовых проб к непрерывному промышленному контролю процессов, проходящих в этих объектах. Отсутствие нормативной базы, регламентирующей такой контроль, сдерживает его применение.

Литература:

1. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

Бродский Е.С.

*Учреждение Российской Академии Наук Институт проблем экологии и эволюции РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 33.*

E-mail: eco-analit@mail.ru

Разливы нефти и нефтепродуктов при авариях нефте- и газопроводов, танкеров, при добыче и транспортировке нефти, ремонтных работах и др. – один из наиболее опасных и масштабных видов загрязнения окружающей среды. Анализ образцов с места разлива для идентификации источников загрязнения, вида и состава нефтепродуктов необходим для определения его масштабов, возможности распространения и мероприятий по устранению последствий.

Методики идентификации источников разлива нефтепродуктов позволяют определять сходство образца на месте разлива и образцов-кандидатов и/или определять характер загрязнения на основании содержательной информации о составе НП, несмотря на изменение их состава под действием разнообразных природных воздействий: выветривания, биodeградации, смешивания с другими загрязнителями.

Основой для сравнения обычно являются различные группы углеводородов и гетероатомных соединений нефти, имеющие характеристические диагностические признаки и более или менее устойчивые к воздействию окружающей среды. Основные группы соединений, определяемых при анализе нефтяных разливов, это (1) гомо- и гетероатомные полициклические ароматические соединения, (2) нефтяные биомаркеры, хотя используются и другие диагностические соединения, а также суммарные (блочные) аналитические характеристики, в отличие от дифференциальных, дающие информацию не об отдельных соединениях, а о всем веществе.

Химические «отпечатки пальцев» - основной метод для идентификации источников нефтяных разливов и дифференциации их от фоновых загрязнений. Анализ «отпечатков пальцев» нефтяных разливов должен обеспечить сравнение образца разлива с образцами-кандидатами, выделить вклад фоновых углеводородов (например, биогенных, пирогенных и нефтяных), проследить изменение состава образца разлива со временем, оценить значение процессов выветривания и нагрузки на экосистему.

Обычно такой анализ осуществляется поэтапно от предварительного скрининга к детализированному анализу с отбрасыванием на каждом этапе образцов-кандидатов, не совпадающих с образцами разлива.

Предварительный скрининг, производимый относительно быстрым и недорогим методом, обычно ГХ-ПВД, служит для определения типа НП, сужения числа возможных кандидатов и оценки степени выветривания.

Детализированный анализ осуществляется высокоинформативными аналитическими методами, такими как ГХ-МС, ГХ-ГХ, ГХ-изотопная МС, и основан на определении информативных индикаторных индивидуальных соединений.

Хемометрические методы позволяют обработать большие массивы данных, ускорить обработку данных при скрининге и детализированном анализе и извлечь больше информации.

Большое значение при идентификации источников загрязнения имеет наличие баз данных, включающих сырые нефти, НП разных классов (тяжелые, легкие топлива, смазочные масла и т.п.), смеси и выветренные образцы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ПОЧВЕ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЙ АРКТИКИ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Хомушкx Г.М., Волкова Е.Ф., Енина И.В., Кочетков А.И.,
Коноплев А.В.*

НПО «Тайфун», 249036, г.Обнинск, Калужская обл., ул.Победы 4

E-mail: khomushku@typhoon.obninsk.ru

Полиароматические углеводороды (ПАУ) поступают в окружающую среду в результате как техногенных факторов (процессы сжигания топлива, металлургия и т.д.), так и из природных источников (лесные пожары, вулканы). ПАУ отличаются высокой устойчивостью к внешним воздействиям и способностью накапливаться в природных матрицах, включая биоту. Они могут быть отнесены к группе так называемых стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ). Проблема загрязнения Арктики СОЗ актуальна в связи со специфическими климатическими условиями, присущими арктическим областям. Низкая температура и отсутствие света зимой способствуют увеличению периода разложения СОЗ и их интенсивному накоплению в объектах окружающей среды.

В работе приведены результаты исследования загрязнения ПАУ объектов окружающей среды (почвы, атмосферного воздуха, мохово-лишайниковой растительности), отобранных в 2008-2009 гг в районе метеостанции Валькаркай (Чукотка).

Анализ ПАУ проводили хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием хромато-масс-спектрометра Hewlett-Packard 5890/5972A. Способ ионизации – электронный удар, хроматографическая колонка – DB-5 30 м* 0.25 мм. Определяли содержание 18 ПАУ, их метилированных производных, а также дибензотиофена и его метилированных производных.

Пробы воздуха отбирали путем прокачки его через последовательно расположенные слои фильтрующего материала, состоящие из стекловолокна и пенополиуретана. ПАУ экстрагировали из образцов органическим растворителем, затем проводили очистку экстрактов от компонентов матрицы и сопутствующих антропогенных загрязняющих веществ с помощью колоночной хроматографии на оксидах силикагеля и алюминия, а в ряде случаев с помощью эксклюзионной хроматографии на сорбентах Bio-Beads S-X3. Полноту извлечения ПАУ контролировали добавлением дейтерированных аналогов ПАУ (нафталин d8, аценафтен d10, фенантрен d10, хризен d12, перилен d12) перед проведением процессов пробоподготовки.

Была изучена динамика концентраций ПАУ, обнаруженных в пробах воздуха за период 2008-2009 гг. Максимальная концентрация ПАУ наблюдалась в январе и для бенз(а)пирена составляла 50 пг/м³. В зимний период практически все индикаторные ПАУ (бенз(а)пирен, бенз(к)флуорантен, бенз(б)флуорантен, инденопирен) обнаруживаются в аэрозольной фракции, а в летний – от 10 до 50% индикаторных ПАУ присутствуют также и в газовой. Проведено сравнение экспериментальных данных с диагностическими соотношениями ПАУ для различных источников горения (дизельное топливо, бензин, уголь, древесина). Сделан вывод о том, что основным источником поступления ПАУ в атмосферный воздух являются процессы сгорания угля.

В пробах почвы и растительности содержание индикаторных соединений оказалось меньше предела обнаружения (0,3 нг/г).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОД ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

*Мусорина Т.Н., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Волошенко Л.В.
Кубанский государственный университет*

Продукты переработки нефти принадлежат к числу наиболее опасных загрязнителей, очистка вод от которых обычно осуществляется механическими, биологическими и физико-химическими методами. В настоящее время особое внимание уделяется сорбции, а известные свойства интеркалированных графитов определили их интенсивные исследования и внедрение. Использование такого рода материалов для ликвидации последствий разливов нефтяной природы на воде и почве широко известно, однако естественным образом встает задача оценки возможности их регенерации и многократного применения, так как извлечение адсорбата из твердого поглотителя является необходимой составной частью адсорбционной технологии.

В настоящей работе проведены хроматографические исследования по изучению возможности многократного использования для очистки промышленных и сточных вод от бензинов марок А-76, Аи-92, Аи-95 с использованием некоторых углеродсодержащих материалов: терморасширенного графита (ТРГ), полученного в режиме термоудара из окисленного по бисульфатной технологии графита; пенографита (ПГ), полученного вспениванием нитратного окисленного природного среднечешуйчатого графита и углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР), представляющая собой диспергированный из природного графита порошок, полученный методом холодной деструкции.

Исследованы процессы сорбции бензинов из воды в непрерывном динамическом режиме, по полученным данным построены кривые динамической сорбции для каждого из сорбентов в координатах C/C_0-V (мл) и по ним рассчитаны количественные характеристики сорбции: динамическая объемная ёмкость до проскока (ДОЕ) и полная динамическая объемная ёмкость (ПДОЕ) сорбента.

Процесс регенерации сорбентов контролировали методом ГЖХ на хроматографе «Shimadzu GC2010», оснащённом комбинированным дозатором АОС-5000, позволяющим проводить микротвердофазную экстракцию в автоматическом режиме. Этот подход дал возможность оценить степень очистки исследуемых материалов от сорбированных поллютантов. Хроматографические исследования показали, что в данных условиях сорбенты на основе расщепленных графитов практически полностью очищаются.

После процедуры регенерации изучали возможность повторного использования сорбентов для очистки вод от растворенных углеводородных загрязнений в аналогичных условиях. Были проведены по три цикла «сорбция-регенерация» для каждого из исследуемых материалов в отношении каждого из поллютантов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что количественные характеристики сорбции при каждом последующем цикле заметно снижаются, что, по-видимому, объясняется разрушением структуры кластеров и изменением свойств расщепленных графитов. Использование всех исследованных материалов после третьего цикла регенерации становится нецелесообразным.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1 – ДИМЕТИЛГИДРАЗИДА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Браун А.В., Родин И.А., Смоленков А.Д.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991

Отрицательное воздействие несимметричного диметилгидразина (НДМГ) на окружающую среду и опасность для человека связаны не только с высокой токсичностью самого НДМГ, но и многочисленными продуктами его окислительной трансформации.

При протекании процесса окислительной трансформации в почвах в значительном количестве образуется N,N-диметилгидразид муравьиной кислоты (ДГМК). Это вещество способно выделять свободный НДМГ при проведении традиционного анализа на валовое содержание НДМГ, чем обусловлено обнаружение значительных количеств НДМГ на местах старых проливов.

В настоящее время существует одна аттестованная методика определения содержания ДГМК в почвах методом ионной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Описан способ определения ДГМК в загрязненных почвах методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Несмотря на неоспоримые достоинства масс-спектрометрии, для ее использования необходимо наличие дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала, что затрудняет широкое применение этих методик, особенно в условиях полевых и мобильных лабораторий.

В данной работе использовали амперометрический детектор, работающий в постоянно-токовом режиме, который обладает высокой селективностью и чувствительностью при определении гидразина и его производных (метилгидразина, НДМГ, ДГМК, и т.д.) на уровне ПДК, к тому же амперометрические детекторы общедоступны, просты в использовании и эксплуатации. В качестве объектов исследования использовали два типа почв с космодрома 'Байконур', загрязненных ДГМК.

Исследовано поведение ДГМК и НДМГ в варианте разделения с использованием гидрофильной хроматографии (HILIC), обращено-фазовой хроматографии на полярном сорбенте и с использованием подхода составных колонок (POP LC). Оптимальных условий разделения ДГМК и НДМГ удалось добиться на составной колонке, состоящей из сегментов ProntoSIL 200-5-C30 (неполярный сорбент) длиной 120 мм и 100 мм колонки Nucleosil-SA (ионообменный сорбент), при этом эффективность определения ДГМК составила 18500 ТТ/м, а $k_{\text{НДМГ}}/k_{\text{ДГМК}}=5.1$. Установлено, что 1000 кратный избыток НДМГ не влияет на определение ДГМК в пробах.

С использованием полученного подхода, разработан способ определения содержания ДГМК в диапазоне концентраций 0.3–40 мкг/г для серой пустынной почвы и 0.4–40 мкг/г для песчаной пустынной почвы.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ПИТЬЕВЫХ ВОД

Елипашева Е.В., Сергеев Г.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: Shlena@bk.ru

Ионная хроматография представляет уникальную возможность получить достоверную информацию о содержании анионных и катионных миграционных форм элементов в геохимических системах "вода – порода".

В сообщении обсуждаются ионохроматографические данные экологического мониторинга (2006 – 2008 гг.) большого числа природных вод различных регионов России. Установлены общие закономерности распределения микрокомпонентов (F^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}) в зависимости от содержания матричных ионов (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) в подземных питьевых водах. Для идентификации бутилированной природной воды, относящейся к минеральному источнику определенного геохимического типа, использовали принцип соподчиненности характерных признаков с применением выборочного коэффициента ранговой корреляции Спирмена.

Переход F^- - ионов из пород в подземные воды, относящихся к типу HCO_3^- - SO_4^{2-} - Cl^- - Na^+ ("Ессентуки № 2, № 4, № 17", "Нарзан" и др.), зависит от величины отношения $C(Na^+ + K^+)/C(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, которое изменяется в пределах 0,5 – 45 и является отличительным признаком. Для геохимического типа вод HCO_3^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} ("Сарова", "Ледяная жемчужина", "Архыз" и др.) при существенном избытке (от 120 до 400-кратного) катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} по отношению к F^- - ионам на растворимость фторсодержащих пород оказывают влияние одноименные ионы. Кроме этого, отмечена существенная роль процессов комплексообразования ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с природными лигандами.

Подземные питьевые воды Кавказского региона отличаются повышенной концентрацией ионов Na^+ (140 – 3000 мг/л); отношение $C(Na^+)/C(K^+)$ в каждом случае индивидуально и находится в диапазоне 30-640. Установлено, что в минеральных водах, имеющих рН 5,3 – 5,8, розлитых в стеклянную тару, концентрация ионов Na^+ выше по сравнению с концентрацией в природном источнике или для торговой продукции в пластиковой упаковке. Материал тары не влияет на содержание ионов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

За весь период наблюдений для большинства исследованных природных столовых и питьевых минеральных вод изменение концентраций макро- и микрокомпонентов варьируется в пределах от 5 до 20 % от среднего значения и носит случайный характер. Нарушений нормативных требований по контролируемым нами показателям качества вод не выявлено.

Таким образом, систематизированы результаты экологического мониторинга некоторых природных источников и бутилированных питьевых вод, содержащих токсичные и биогенные ионы. Получены соответствующие диаграммы распределения. Представлена количественная оценка соподчиненности характерных признаков подземных питьевых вод.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГОЛЬНО-ФТОРОПЛАСТОВЫХ СОРБЕНТАХ

Журавлёва Г.А., Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: gzhur@yandex.ru

Газохроматографическое определение паров органических веществ в атмосферном воздухе на уровне ПДК, как правило, включает сорбционное концентрирование аналитов, которое совмещают со стадией пробоотбора. Недостатком традиционных объемно-пористых сорбентов является относительно низкая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемого воздуха через сорбционную колонку.

Цель работы – повышение экспрессности сорбционного концентрирования при анализе воздуха. В угольно-фторопластовых сорбентах (УФС) мелкодисперсные (менее 40 мкм) частицы активного угля находятся в относительно крупнодисперсном (0,5 – 1,0 мм) фторопластовом носителе. УФС позволяют в 2-3 раза увеличить скорость сорбционного концентрирования по сравнению с углем БАУ того же гранулометрического состава.

Преимущество УФС особенно сильно проявляется при высоких расходах воздуха. В отличие от объемно-пористых на УФС объемы до проскока выделяемых компонентов слабо зависят от линейной скорости потока воздуха через сорбционную колонку. Это создает благоприятные предпосылки для экспрессного концентрирования.

Дополнительным преимуществом УФС является меньший объем газа-носителя, необходимый для количественной термодесорбции (250 °С) сорбированных аналитов, за счет меньшего содержания угля. В таблице приведены характеристики методик газохроматографического определения паров органических веществ в воздухе с сорбционным концентрированием на разработанных сорбентах. Отбор проб осуществлялся с помощью электроаспиратора ОП – 221 ТЦ. Газохроматографический анализ проводился на хроматографе «Цвет – 500М» с пламенно-ионизационным детектором на насадочной колонке 100 x 0,2 см с хромосорбом 101.

Таблица. Характеристики разработанных методик. V – объем отбираемой пробы; t – время сорбционного концентрирования; C_{min} – нижняя граница диапазона определяемых концентраций; Δ - относительная погрешность

Аналит	V, дм ³	t, мин	ПДК в атмосферном воздухе, мкг/м ³	C _{min} , мкг/м ³	Δ, % (P = 0,95, n = 4)
Метанол	0,5	2	1000	10	12
Этанол	1,0	2	5000	5	11
Пропанол	2,0	4	300	2	15
Ацетон	2,0	4	350	2	11
Метилэтилкетон	2,0	4	100	3	12
Метилацетат	3,0	6	70	1	15
Этилацетат	3,0	6	100	2	15
Метилакрилат	3,0	6	10	1	20
Метилметакрилат	3,0	6	100	2	20

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124а).

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТАТ-, ФОРМИАТ- И ФТОРИД-ИОНОВ В ВОЗДУХЕ И СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ Г. КРАСНОЯРСКА

Тимофеева Е.А.¹, Полынцова Е.А.², Калякина О.П.¹

¹Институт цветных металлов и материаловедения СФУ

²Центр коллективного пользования «Научно-технологические методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» СФУ

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

E-mail: kalyakina@mail.ru

Красноярский алюминиевый завод выбрасывает в окружающую среду соединения фтора, что может представлять опасность для экологии региона. Существует стандартная ионохроматографическая методика определения F^- в маломинерализованных растворах. Определению мешают формиат- и ацетат-ионы, которые являются продуктами сгорания топлива, что может приводить к завышенным результатам определения фторидов в объектах окружающей среды и, в частности, к преувеличению вклада алюминиевого завода в их антропогенное загрязнение.

Работа посвящена повышению надежности идентификации и количественному определению фторид-ионов в воздухе и снежном покрове г. Красноярска методом ионной хроматографии.

Для идентификации и определения фторид-иона на фоне формиат- и ацетат-ионов предложено использовать одноколоночный вариант ионной хроматографии: ионный анализатор PIA-1000 (Shimadzu, Япония) с разделяющей колонкой Shim-pack IC-A1S 100x4,6 мм. В ходе работы оптимизированы условия разделения F^- , CH_3COO^- и $HCOO^-$ ионов: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ NaOH, pH=3,5; скорость потока элюента - 0,7 мл/мин.

В качестве объектов исследования были выбраны пробы атмосферного воздуха и снега, отобранные в различных районах г. Красноярска. Установлено, что в исследованных пробах помимо фторидов присутствуют формиат- и ацетат-ионы.

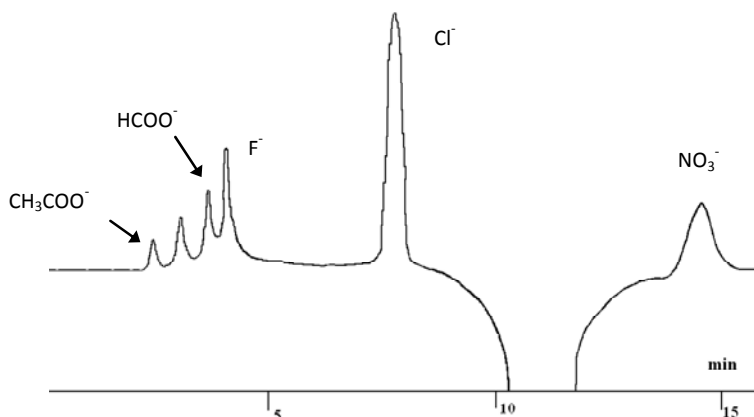


Рисунок. Хроматограмма образца снега.

Разделяющая колонка Shim-pack IC-A1S 100x4,6 мм; элюент: 2мМ $C_6H_4(COOH)_2$ + 1,23 мМ NaOH, pH = 3,5. Скорость потока 0,7 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл

Предложенный подход позволяет повысить селективность определения фторид-ионов методом ионной хроматографии, что может быть использовано для определения ацетат-, формиат- и фторид-ионов при их совместном присутствии в объектах окружающей среды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов: РФФИ 08-05-00137 и РФФИ-Сибирь 09-05-98002.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА И МОРФОЛИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

*Харитонова Е.Ю., Воробьева И.С., Гурский В.С.
ФГУП Научно-исследовательский технологический институт
им. А.П.Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.
E-mail: gurskyvs@yandex.ru*

С введением на отечественных атомных электростанциях водно-химических режимов с корректирующими добавками морфолина (МФ) или моноэтанолamina (МЭА) возникла задача их аналитического контроля в водных технологических средах.

Исследована возможность использования ионохроматографического анализа с кондуктометрическим детектированием для определения МФ и МЭА. В качестве аналитических колонок использованы катионообменные колонки Aquiline C1P и Shodex IC YS-50, применяемые на АЭС для аналитического определения ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

При разработке МВИ моноэтанолamina установлено, что на колонке Shodex IC YS-50 в приемлемых условиях не происходит разделения ионной формы МЭА и ионов аммония. Для аналитического определения МЭА использована колонка Aquiline C1P. На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия определения МЭА: колонка Aquiline C1P, 30x4,6 мм, элюент – 2 ммоль/л HNO_3 , объем нанесения – 400 мкл, детектирование – кондуктометрическое без подавления. Время выхода моноэтанолamina – 10 минут, диапазон определяемых концентраций 30-3000 мкг/л.

Для определения морфолина предложено использовать колонку Shodex IC YS-50, 125x4,6 мм. Оптимальные условия проведения анализа: элюент – 4 ммоль/л метансульфоновая кислота, объем нанесения – 1000 мкл, детектирование – кондуктометрическое без подавления. Время выхода морфолина – 7 минут. Диапазон определяемых концентраций 0.2 -10,0 мг/л.

Разработанные МВИ аттестованы и внедрены в практику аналитического контроля на АЭС.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МОНИТОРИНГЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Карпушина Г.И., Дегтярева О.А., Симакова О.Е.
ГОУ ВПО «Орловский государственный университет»
Орел, ул. Комсомольская, 95,
E-mail: olgsimakova.@yandex.ru

Известно, что тяжелые металлы обладают большой подвижностью в почве, поступают в растения, накапливаются в них и по пищевым цепям попадают в организм животных, человека.

По результатам исследований прослеживается выраженная тенденция увеличения содержания тяжелых металлов в верхнем слое серой лесной почвы при внесении фосфоритной муки и ционитов, связанное с их поступлением в составе удобрений. Но вместе с тем следует отметить, что относительно высокое содержание тяжелых металлов в верхнем слое серой лесной почвы, связано с их атмосферным переносом из других промышленных регионов. Наибольшее поступление тяжелых металлов в составе атмосферных выпадений отмечено по Zn – 89; Cu – 12; Pb – 1,5; Ni – 0,98 $\frac{мг}{м^2}$. Загрязнение атмосферы приводит и к загрязнению вод при проникновении в них частиц пыли.

В настоящее время не вызывает сомнений невозможность дальнейшего бесконтрольного природопользования, а тем более загрязнения окружающей среды. В отличие от органических загрязняющих веществ, подвергающихся процессам разложения, металлы способны лишь перераспределяться между природными средами. По литературным данным, число примеров токсического действия металлов, входящих в состав продуктов или отходов промышленности, увеличивается с каждым годом.

Контроль над содержанием тяжелых металлов в природных, очищенных и сточных водах требует более пристального внимания к проблеме антропогенного проникновения тяжелых металлов в окружающую среду.

Проведен мониторинг содержания меди в водах на территории государственного природоохранного учреждения Орловской области «Нарышкинский природный парк». Для хроматографического определения меди использовали жидкостной микроколоночный хроматограф «Милихром-4». Определение проводили по модифицированной методике определения тяжелых металлов в озоленой пробе. Условия хроматографирования: неподвижная фаза - «Сепарон С18», величина зерен 5 мкм; подвижная фаза - элюент состава: ацетонитрил (70 мл), ацетатный буфер 0,02М (26 мл), хлороформ (2мл), ДЭТКNa 0,01М (2мл); длина волны - 252, 260 нм; масштаб регистрации 0,1 е.о.п.; время измерения - 0,4 с; расход элюента - 100 мкл/мин; объем регенерации - 120 мкл; объем буфера - 6 мкл; объем пробы - 6 мкл; объем элюента - 1200 мкл. Количественное определение проводили используя метод компарирования. Содержание элементов в пробе рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{h_{np} \cdot c_{cm} \cdot V_1}{h_{cm} \cdot V_2} \cdot 1000, \text{ мг Me/мл элюента, где } h_{np} - \text{высота пика элемента на хроматограмме}$$

анализируемого раствора, е.о.п.; $h_{ст}$ - высота пика элемента на хроматограмме стандартного раствора, е.о.п.; $c_{ст}$ - содержание металла в стандартном растворе, мкг; V_1 - объем рабочего раствора ацетонитрила, мкл; V_2 - объем пробы вводимой в хроматограф, мкл.

Исследования показали, что содержание меди в природных водах Нарышкинского природного парка находятся в рамках ПДК.

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ И БИОПРОБАХ

Корягина Н.Л., Савельева Е.И., Радилев А.С.

ФГУП НИИ Гигиены, профпатологии и экологии человека

188 663, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский

E-mail: koryagina@rihophe.ru

Особенностью анализа токсичных соединений в различных объектах является достижение низких пределов обнаружения целевых веществ, что становится возможным в случае анализа больших количеств образца и высоких степеней концентрирования пробы. Экстракция органическими растворителями с последующим концентрированием экстрактов до малого объема приводит к загрязнению окружающей воздушной среды парами растворителей и летучих компонентов матрицы. Традиционная практика подготовки проб к анализу сопровождается образованием большого количества токсичных отходов, нуждающихся в специальных процедурах хранения и переработки. Перечисленные факторы актуализируют задачу разработки процедур пробоподготовки, которые бы, с одной стороны, обеспечивали использование минимального объема образца и с другой – высокую степень извлечения и концентрирования целевых веществ. Этим требованиям в полной мере отвечает метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), который упрощает процедуру подготовки проб к анализу и сводит к минимуму требуемое количество исследуемого образца. ТФМЭ в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХМС) позволяет проводить разделение многокомпонентных смесей и обеспечивает селективное и высокочувствительное детектирование компонентов. Основное преимущество ГХМС перед другими аналитическими методами состоит в наличии баз данных масс-спектров. Современные базы данных содержат сотни тысяч масс-спектров индивидуальных веществ (база данных NIST Library). Это обстоятельство дает возможность проводить идентификацию неизвестных соединений при полном или частичном отсутствии априорной информации.

Для определения летучих органических соединений (ЛОС) в воде и биопробах разработана процедура, основанная на использовании метода ГХМС в сочетании с ТФМЭ в режиме отбора пробы из равновесного пара. Выбран оптимальный тип микроволокна 50/30 μm DVB Carboxen/PDMS StableFlex. Установлено, что при использовании капиллярных колонок длиной 60 м с жидкой (HP-5) и твердой (PLOT) неподвижной фазой достигаются сопоставимые результаты в части эффективности разделения многокомпонентной смеси ЛОС. При этом кондиционирование в перерывах между анализами колонки с неподвижной фазой HP-5 требует меньше времени. Продемонстрирована возможность определения представителей разных классов ЛОС в рамках одной процедуры. Поскольку концентрирование ЛОС на микроволокне производится из равновесного пара, процедура является универсальной и может быть применена к любому типу биопроб. При этом предел обнаружения для представителей разных классов соединений варьирует от 5 до 1000 нг/мл. Величина предела обнаружения определяется многими факторами, в ряду которых доминирует константа гидрофобности.

Разработанная процедура анализа может быть использована в медицинских и судебно-медицинских мероприятиях для выявления присутствия высокотоксичных соединений в различных объектах. Оптимальной биоматрицей для определения ЛОС является цельная кровь. Пробы мочи сильно варьируют по составу фоновых ЛОС. Кроме того, многие ЛОС выводятся из организма с мочой в виде нелетучих метаболитов и определяются при использовании других процедур анализа.

НОВЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Баскин З.Л.¹, Лантев А.Л.², Лавринов А.А.², Васильева О.Г.².

1 – ВятГГУ, Кирово-Чепецк, 2 – филиал ЗАО «ИНТЕРА» в г. Кирово-Чепецке

E-mail: baskin.k-ch@rambler.ru, alex.laptev@inte.ru

Правильное решение задачи метрологического обеспечения газоаналитических измерений состоит в разработке и применении устройств, пригодных для приготовления любых количеств поверочных газовых смесей (ПГС) динамическими непрерывными методами непосредственно потребителями по аттестованным органами Госстандарта методикам выполнения измерений с использованием поверочных средств и проведение поверок и градуировок приборов в условиях, соответствующих рабочим.

Разработаны новые способы приготовления многокомпонентных ПГС, поверочных аэрозольных смесей (ПАС), поверочных смесей газов, анионов и катионов, растворенных в жидкостях (ПГАКС). Разработаны новые конструкции стабильных источников микропотоков газов и паров и специализированных стендов с использованием установок «МИКРОГАЗ-Ф» для исследовательских и поверочных работ.

Разрабатывается новая серия фторопластовых динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф» и «МАКРОГАЗ-Ф». Они будут относиться не только к образцовым средствам измерения, предназначенным для непрерывного приготовления стандартных образцов состава газовых смесей, но и к техническим средствам измерения, предназначенным для непрерывного приготовления мер сравнения или рабочих мер состава газовых смесей.

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» предназначены для непрерывного приготовления:

- поверочных газовых смесей (ПГС) с примесями HF, HCl, NO_x, SO₂, NH₃, предельных, непредельных и ароматических углеводородов, их галоидопроизводных, меркаптанов и других неорганических и органических коррозионно-активных и легко сорбирующихся веществ; многокомпонентных ПГС, содержащих примеси веществ с разными температурами кипения.

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» имеют 16 модификаций. Модели 02, 04 и 06 основаны на смешивании потоков дозируемых газов с потоками газа-разбавителя. Модели 11 – 46 основаны на разбавлении потоком газа-разбавителя микропотоков газов и паров, диффундирующих из стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМГП). Модель 10 основана на экспоненциально-сорбционном способе приготовления ПГС.

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» и «МАКРОГАЗ-Ф» обладают возможностью многократного разбавления исходных ПГС до 125000 раз при трехкратном разбавлении (модель «Микрогаз-Ф06»); и высокой точностью их поддержания;

В новой серии установок управление режимами работы, контроль текущего состояния, диагностика аварийных ситуаций, а также расчёт текущих концентраций компонентов в ПГС на выходе установки и их погрешностей осуществляется с помощью сервисного программного обеспечения (ПО).

В ПО реализована возможность моделирования ПГС, путем задания необходимого расхода ПГС и требуемой концентрации контрольных компонентов в пределах доступного диапазона для ИМП и ОГС.

ПО автоматически производит расчёт режима установки для получения требуемой ПГС с расчётом концентраций и погрешностей по каждому компоненту.

Особенности схем и конструкций различных моделей типоразмерного ряда установок «МИКРОГАЗ-Ф» рассмотрены в стендовом докладе.

Литература:

1. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

ПРАКТИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПОЧВАХ

Лукьянова Н.Н., Юлдашева А.Ю., Трублаевич Ж.Н., Яровая Л.В.

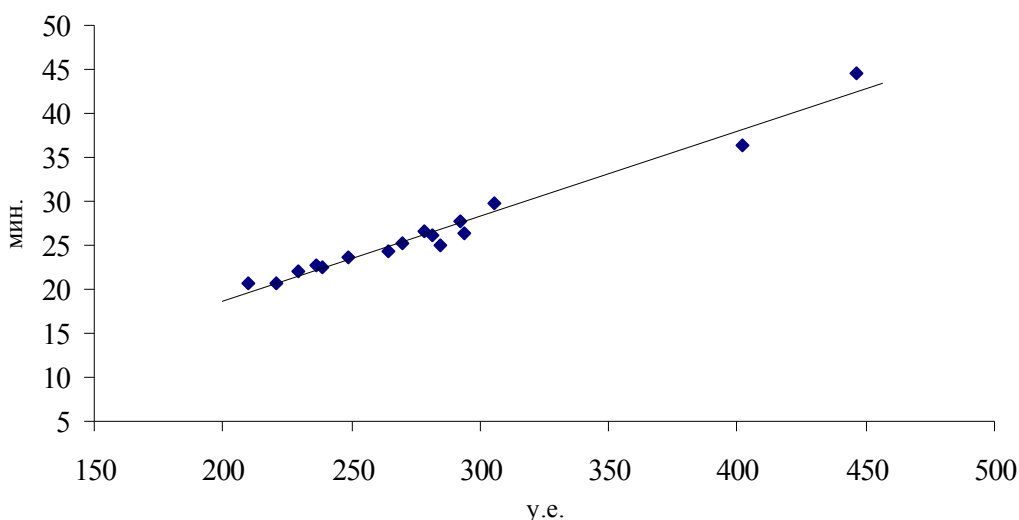
Институт проблем мониторинга окружающей среды ГУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», г. Обнинск Калужской обл., ул.Ленина, д. 82

E-mail: lnn@typhoon.obninsk.ru

Пестициды относятся к наиболее опасным и распространенным загрязняющим веществам. В качестве средств защиты растений предложено использовать более 500 соединений, относящихся к различным классам химических веществ. Для количественного определения остаточного количества пестицидов при проведении мониторинга загрязнения почв на Государственной наблюдательной сети Росгидромета используется метод газовой хроматографии. Применяемые в настоящее время методики (РД 51.18.180-2001, РД 52.18.188-2001, РД 52.18.264-2001, РД 52.18.287-2001, РД 52.18.288-2001, РД 52.18.310-2001, РД 52.18.649-2003, РД 52.18.656-2004) рекомендуют для разделения использовать насадочные колонки. Небольшие времена удерживания (до 15 мин.) удобны для проведения массовых анализов. Ежегодно силами наблюдательной сети отбирается и анализируется около 3000 проб почвы на содержание 25 действующих веществ пестицидов. Доля проб, в которых превышены гигиенические нормативы содержания, в последние 10 лет составляет от 2 до 14 %.

Использование для разделения капиллярных колонок позволяет расширить аналитические возможности определения. В процессе разработки новых и пересмотра разработанных ранее методик определения содержания пестицидов в природных объектах были подобраны условия хроматографирования пестицидов, относящихся к различным классам - хлорорганических и фосфорорганических инсектицидов, хлорорганических и триазиновых гербицидов, фунгицидов триазолового ряда.

При проведении разделения пестицидов сходного химического строения на 30 м колонке с жидкой фазой SE-54 (5% фенилметилсиликон) в режиме линейного программирования температуры время удерживания линейно возрастало при увеличении массы аналита. На рисунке представлена зависимость времени удерживания сложных эфиров хлорфеноксикарбоновых кислот от массы соединения.



На основе проделанной работы подготовлены новые редакции девяти Руководящих документов Росгидромета, регламентирующие процедуру анализа проб почвы, в которые включены условия разделения определяемых компонентов с использованием на капиллярных колонках типа DB-5, DB-1701, DB-210.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ В ВИДЕ ИЗОПРОПИЛОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Фешин Д.Б., Мельникова И.Е., Бродский Е.С., Мир-Кадырова Е.Я.
Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 33.
E-mail: eco-analit@mail.ru

Из существующих на сегодняшний день методов анализа одним из перспективных является метод ХМС. Он обладает рядом преимуществ, по сравнению с традиционными методами анализа: универсальностью и высокой чувствительностью. Основной причиной, препятствующей широкому использованию метода (ХМС) для количественного определения фенолов в воде является необходимость разработки методики пробоподготовки для различных групп фенолов. Нами была предпринята попытка разработать методику пробоподготовки.

В последнее время разработаны ряд - удобных и производительных методик определения фенолов в различных средах. Стадия пробоподготовки в этих методиках основана на ацилировании фенолов уксусным ангидридом. Однако, последнее время этот реагент стал практически недоступен, что связано с занесением его в список 4 перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров. Поэтому, в настоящее время, поиск дериватирующий агентов и разработка на их основе новых методик определения фенолов в водных средах является актуальной задачей.

Для исследования были выбраны следующие модельные соединения: 3,4-диметилфенол, 2,6-диметилфенол, *o*-крезол, *m*-крезол, *p*-крезол, *n*-третбутилфенол, *n*-метоксифенол. В качестве внутреннего стандарта был выбран *n*-фторфенол.

Дериватизация проводилась по следующей методике. В 20 мл воды вносили смесь модельных соединений и 1 г карбоната калия. Затем добавляли во флакон 1 мл 1М раствора изопропилхлорформиата в толуоле. Интенсивно встряхивали в течение 30 минут, экстрагировали гексаном 2 раза по 1,5 мл, экстракт пропускали через микроколонку с безводным сульфатом магния. Упаривали при температуре, не превышающей 40°C в токе воздуха до 50 мкл.

Показано, что реакция модельных веществ с изопропилхлорформиатом проходит количественно. Определены коэффициенты чувствительности каждого модельного соединения относительно внутреннего стандарта.

Предварительные эксперименты по методу введено-найдено показали, что для 3,4-диметилфенола, *o*-крезола, *n*-метоксифенола, *n*-третбутилфенола 2,6-диметилфенола и *p*-крезола погрешность определения составляет 5-15%, для фенола 20%.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Мусина Н.С.^{1,2}, Жмаева Е.В.¹, Марютина Т.А.^{1,2}

¹ ООО «Объединенный центр исследований и разработок», 1193333 Москва, Ленинский пр. 55/1, стр.2,

E-mail: musinanatalya@gmail.com

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19

Задача разработки методов контроля углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков с помощью газовой хроматографии остается по-прежнему актуальной. В состав тяжелых нефтяных остатков входят различные классы соединений: углеводородные и соединения, содержащие гетероатомы (O, N, F и т.п.). Разделить такие соединения крайне трудно.

В настоящее время существуют стандартные методы определения индивидуального углеводородного состава во фракциях до 360 °С (бензиновая, керосиновая, дизельная фракции). Полученная информация об углеводородном составе тяжелых нефтяных остатков различных процессов нефтепереработки позволит отыскать пути их дальнейшей переработки и перевести их из разряда отходов в сырье для производства.

В данной работе апробирован новый хроматографический подход к качественной идентификации индивидуальных соединений тяжелых нефтяных остатков, предварительно выделенных из сырой нефти методами физической дистилляции.

Процедура прямого ввода тяжелых нефтяных остатков в газовый хроматограф для определения их состава практически не представляется возможной. В связи с этим нами был предложен новый метод анализа углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков с уникальной системой пробоподготовки с помощью различных растворителей (н-гексан, и-пентан, толуол), который обеспечивает разделение тяжелых нефтяных остатков на асфальтены и мальтены. Для разделения тяжелых нефтяных остатков применялось два прибора: шейкер (механическое встряхивание) и аппарат Сокслета (обработка образца парами растворителя). Оптимизированы параметры пробоподготовки тяжелых нефтяных остатков перед индентификацией их состава методом газовой хромато-масс спектрометрией.

Нами было показано, что для анализа углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков с помощью газовой хроматографии целесообразней применять в качестве растворителя н-гексан, поскольку при анализе хроматограмм в этом растворителе наблюдалась определенная зависимость изменения содержания углеводородов от фракции к фракции двух типов нефтей. Данные углеводороды (от C₂₃ (трикозан) до C₂₈ (октакозан)) были взяты в качестве «реперных» углеводородов.

На основе полученных данных создается программа, которая по физико-химическим свойствам нефти коррелирует углеводородный состав тяжелых нефтяных остатков.

Выполненная работа ляжет в основу разработки оригинального метода контроля и количественного определения индивидуального углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗАПИРЕНА В ПИТЬЕВОЙ, МИНЕРАЛЬНОЙ, ПРИРОДНОЙ И СТОЧНОЙ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Никешина Т.Б., Третьяков А.В., Руник В.Е., Решетников Г.Г.

Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»)

600901, Россия, г. Владимир, мкр. Юрьевец,

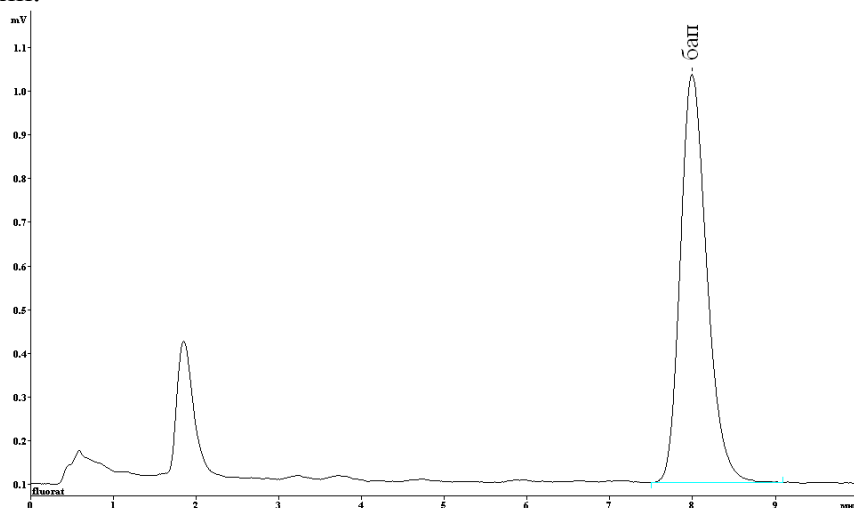
E-mail: nikeshina@arriah.ru

Постоянно возрастающее антропогенное воздействие на окружающую среду приводит к интенсивному загрязнению источников водоснабжения вредными химическими веществами. В водной среде циркулирует огромное количество ксенобиотиков техногенного происхождения. Среди них выделяют органические вещества - приоритетные токсиканты, которые обладают повышенной вредностью и имеют способность к накоплению в объектах окружающей среды. К таким веществам относится бенз(а)пирен, который является глобально распространенным токсикантом и обнаруживается в атмосфере, почвах, водных объектах.

Актуальность изучения содержания БП в воде обусловлена несколькими причинами. Бенз(а)пирен входит в группу полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), представляющих наибольшую опасность для здоровья населения. Он обладает самой высокой канцерогенной и мутагенной активностью из типичных ПАУ и поэтому включен в группу шести приоритетных ПАУ, которые в соответствии с рекомендациями ВОЗ должны контролироваться в природных поверхностных водах и питьевой воде, и в группу шестнадцати приоритетных ПАУ - по требованиям ЕС (Европейского сообщества) и ЕРА (Агентство по охране окружающей среды, США).

Выделение бенз(а)пирена из воды проводили с помощью твердофазной экстракции на полимерном сорбенте Oasis HLB Waters [poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone)]. Для идентификации и количественного определения использовали ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

Условия хроматографического разделения: колонка Kromasil C18 5 μm 120x2,1 мм; подвижная фаза - ацетонитрил - вода в объемном соотношении 8:2; скорость потока 0,5 мл/мин.



Рабочий диапазон определяемых концентраций 0,0005-0,1 мкг/л. Степень извлечения составляет более 75,0%. Разработана методика определения количественного содержания бенз(а)пирена в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и расфасованную в емкости, воде минеральной (лечебной, лечебно-столовой, столовой), природной и сточной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ГЛИОКСАЛЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ-УФ, ОСНОВАННОЕ НА РЕАКЦИИ АЛКИЛГИДРАЗИНОВ С ГЛИОКСАЛЕМ

Смирнов Р.С., Родин И.А., Смоленков А.Д.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) известен как очень токсичный компонент высоко-энергетического ракетного топлива. Существующие подходы к определению НДМГ в загрязненных почвах в основном сводятся к установлению его валового содержания, тогда как НДМГ в почвах существует в виде различных форм, являясь активным участником сложного физико-химического равновесного процесса между продуктами его трансформации, компонентами почвы и остатками исходного вещества. Важной, с аналитической и экологической точек зрения, является задача объективного определения содержания свободной формы НДМГ, т.е. чистого НДМГ физически сорбированного частицами почвы и входящего в состав почвенного раствора.

Существует ряд методик определения НДМГ, основанных на реакциях дериватизации с различными органическими реагентами, в том числе и с карбонильными соединениями. Однако, многие из этих реакций сложны, реагенты специфичны и дороги, а получаемые производные неустойчивы.

Широко известная реакция алифатических гидразинов с карбонильными соединениями приводит к образованию соответствующих алкилгидразонов. Алкилгидразины не способны к поглощению излучения ни в видимой ни в ультрафиолетовой области спектра, тогда как соответствующие алкилгидразоны имеют максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра.

Предложен новый подход для определения НДМГ в воде и почвенных вытяжках с использованием в качестве дериватирующего реагента глиоксаля. Глиоксаль является малотоксичным высокоактивным карбонильным соединением. Реакция НДМГ с избытком глиоксаля в растворе характеризуется селективным образованием одного устойчивого продукта – 1,1-диметилгидразона глиоксаля с выходом, близким к количественному, быстротой протекания при комнатной температуре и простотой проведения. Показана возможность определения НДМГ в воде и почвенных вытяжках в диапазоне концентраций от 2×10^{-3} до 10 мг/л, с использованием обращено-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектированием при 310 нм. Предложенный подход показал хорошую точность и правильность определения и отсутствие мешающего влияния компонентов матрицы. Так же предложено использование глиоксаля в качестве реагента для одновременного извлечения и определения свободного НДМГ в почвах. Более того, высокая стабильность и низкая реакционная способность образующегося диметилгидразона глиоксаля позволяют рассматривать глиоксаль как перспективный реагент для детоксикации проливов НДМГ в почвах.

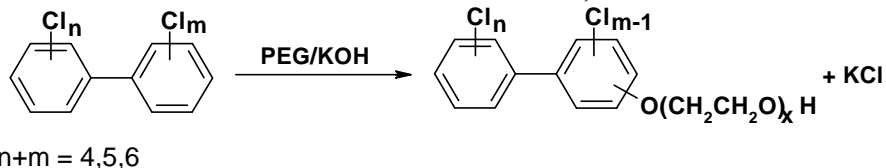
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Саморукова М.А., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Салоутин В.И.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20
E-mail: pervova@ios.uran.ru*

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) причислены к стойким органическим загрязнителям (СОЗ). Стратегическая линия Стокгольмской Конвенции (2001 г.) предусматривает исключение воздействия на человека и окружающую среду этих супертоксичных отходов. Главным источником загрязнения окружающей среды ПХБ, в основном, почвы и донных отложений, являются промышленные выбросы, аварии и утечки из трансформаторов, конденсаторов, в случаи неэффективности технологий переработки ПХБ.

Перспективным способом обезвреживания ПХБ являются химические методы трансформации ПХБ. В этом случае происходит не уничтожение ценного органического сырья (ПХБ), а его перевод в малотоксичные (нетоксичные) продукты, которые могут проявить полезные на практике свойства. Одним из таких способов трансформации является превращение ПХБ в алкоксипроизводные под действием алкоксидов на основе полиэтиленгликолей (ПЭГ).

Проведены исследования по частичному дехлорированию смеси ПХБ - Совол алкоксидами на основе полиэтиленгликолей ПЭГ-4, ПЭГ-22.



Анализ и количественную оценку содержания продуктов взаимодействий проводили методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором, идентификацию образовавшихся производных проводили с масс-спектрометрическим детектором.

Реакция ПХБ с ПЭГ-4 проходит на 70 %. Гексахлорбифенилы реагируют практически полностью. Из них регистрируется образование пентахлорбифенилолов. Производных с ПЭГ-4 не зарегистрировано. Пентахлорбифенилы реагируют на 80 %. Из них регистрируется образование тетрахлорбифенилолов и монозамещенных производных с ПЭГ-4. Тетрахлорбифенилы реагируют на 10 %. Регистрируются монозамещенные производные с ПЭГ-4, а также не прореагировавшие тетрахлорбифенилы.

Реакция ПХБ с ПЭГ-22 проходит на 90 %. При анализе хлороформного экстракта продукта реакции на хроматограмме регистрируются тетра- и пентахлорбифенилолы и не прореагировавшие тетрахлорбифенилы. Следует учесть, что производные ПХБ с ПЭГ-22 на хроматограмме не регистрируются из-за большого молекулярного веса и низкой летучести.

Определены острая токсичность и класс опасности продуктов взаимодействия ПХБ с ПЭГ-22. Исследования проведены в Федеральном государственном учреждении здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области». Установлено, что средняя смертельная доза LD_{50} при введении в желудок составляет > 5200 мг/кг, класс опасности 4 – малотоксичные. Полученные производные являются хорошо растворимыми в воде, что способствует их возможному использованию в качестве компонентов для смазочно-охлаждающих жидкостей и в качестве самостоятельных смазочных материалов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке УрО РАН, проект 09-С-3-1016.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТОКСИКАНТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

¹Хатмуллина Р.М., ¹Сафарова В.И., ²Кудашева Ф.Х., ¹Китаева И.М.

¹ Государственное учреждение Управление государственного аналитического контроля Министерства природопользования и экологии Республики Башкортостан
450104, г. Уфа, ул. Российская, 21, ugak2004@mail.ru

²Башкирский государственный университет
450000, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32

Одним из наиболее важных методов анализа следовых количеств органических веществ является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Появление привитых фаз, создание различных типов детекторов (универсальных и селективных) сделало ВЭЖХ наиболее подходящим методом для определения термически нестойких, нелетучих, полярных соединений и позволило значительно расширить перечень определяемых веществ.

В данной работе представлены некоторые примеры использования ВЭЖХ при анализе объектов окружающей среды. Так, ВЭЖХ принята в качестве официального метода определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды. Определение состава и содержания 15 ПАУ в пробах воды, атмосферного воздуха, промышленных выбросов, донных отложений, почвы, отходов проводится на жидкостном хроматографе Waters 474 с флуориметрическим детектором. Для идентификации ПАУ используется жидкостный хроматограф Hewlett Packard (США) с диодно-матричным детектором. Установлено, что основными источниками поступления этих соединений являются предприятия нефтепереработки, высокотемпературные процессы сжигания углеводородного сырья, автомобильный транспорт, сточные воды и т.д. Сопоставление состава и концентраций ПАУ в источниках загрязнения и природных объектах позволило в ряде случаев выявить влияние источника на состояние окружающей среды.

Опасными загрязняющими веществами природных сред, в частности, воды являются фенолы и их производные. Определение фенолов проводится на жидкостном хроматографе «Shimadzu» с электрохимическим детектором «Procede». Следует отметить, что ВЭЖХ с электрохимическим детектором является надежным и оперативным методом определения фенолов, позволяющим получать аналитическую информацию без проведения сложной процедуры пробоподготовки.

Компонентами сточных вод сахарных заводов является свекловичный сапонин (тритерпеновый гликозид). Сапонины весьма токсичны для водных организмов, обладают пенообразующими свойствами. Определение сапонина в сточных и природных водах осуществляется нами в обращенно-фазовом варианте с УФ-детектором.

Для определения пестицидов (ленацил, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, триазиновые гербициды и др.) используют жидкостный хроматограф с диодно-матричным детектором.

Метод ВЭЖХ применяется также для идентификации и оценки содержания известных веществ в различных пробах. Так, была проведена идентификация витаминов в неизвестном образце.

Представленные примеры охватывают далеко не полный перечень аналитов, определяемых методом ВЭЖХ при анализе объектов окружающей среды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Соболева И.Г.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, ул Московская, д.30

E-mail: sobolevaig@mail.ru

Все большее распространение в последние годы получают пестицидные препараты с малыми нормам расхода: к инсектицидным синтетическим пиретроидам, гербицидным сульфомочевинам и триазольным фунгицидам прибавились новые группы высокоэффективных препаратов – неоникотиноиды. Изучение взаимодействия сорбата, сорбента и компонентов подвижной фазы в адсорбционном слое и выявление закономерностей их проявления способствует возможности прогнозирования хроматографического поведения полифункциональных соединений, а также позволяет управлять селективностью разделения и упрощает поиск оптимальных условий анализа специфических многокомпонентных систем.

Ацетамиприд, имидаклоприд, тиаметоксам класса неоникотиноидов, синтетические пиретроиды – циперметрин, цигалотрин и трисульфурон из группы сульфомочевин представляют низкомолекулярные, ароматические карбоциклические и гетероциклические соединения, содержащие в качестве заместителей как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы. Для упрощенной характеристики структурных параметров аналитов и оценки баланса гидрофильных и гидрофобных свойств использовали критерий гидрофобности Шатца H . Неоникотиноидные и пиретроидные пестициды с $H=1,1-3$ и триасульфурон с $H=8$ определяют как низкогидрофобные, что обуславливает хорошую растворимость в полярных растворителях. Такой тип структуры предопределяет использование обращенно-фазового варианта ВЭЖХ, в качестве неподвижной фазы возможно использование модифицированного силикагеля с привитой группой C18.

Экспериментальная часть выполнена на жидкостном хроматографе «Миличром-5-3» со спектрофотометрическим детектором в УФ-области и колонкой 6-80-4 мм, содержащей силикагель зернением 5 мкм с привитыми октадецильными группами. Расход подвижной фазы 100 мкл/мин, объем вводимой пробы 2 мкл, режим элюирования изократический. Качественную идентификацию проводили по временам удерживания и спектральным отношениям S_x/S_{220} . Количественное определение осуществляли методом внешнего стандарта. Рассчитаны физико-химические параметры компонентов, изучены особенности зависимости удерживания соединений от природы и состава подвижной фазы.

Элюирующую силу регулировали содержанием модификаторов: ацетонитрила, хлороформа, изопропанола, этанола в элюенте типа “вода-модификатор”. Сравнительная оценка по хроматографическим (k' , α , R_s , N , H' , A_s) и метрологическим характеристикам позволила выбрать из рассмотренных свыше 20 систем оптимальные: для разделения неоникотиноидов лучшей является система ацетонитрил/хлороформ с объемным соотношением 60:40 ($P'=5,12$), для разделения неоникотиноидов и пиретроидов – ацетонитрил/вода 70:30 ($P'=7,12$), а для триасульфурона лучшую эффективность определения обеспечивает чистый ацетонитрил ($P'=5,80$).

Для каждого компонента установленный предел обнаружения указывает на возможность детекции на максимально допустимом уровне. Правильность определения неоникотиноидов и пиретроидов подтверждена методом «введено-найдено» при анализе смеси в огурцах, томатах и картофеле. В качестве матрицы для триасульфурона использовали овес, рожь, пшеницу. Методики характеризуются хорошей воспроизводимостью ($S_r=0,02\div 0,08$).

ЖИДКОСТНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ ПОСЛЕ ДЕСОРБЦИИ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ С ОБРАЩЕННО-ФАЗНЫХ СОРБЕНТОВ

Сохраниева А.С., Статкус М. А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени

М. В. Ломоносова. 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1.

E-mail: 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 за счет концентрирования нередко приводит к увеличению ширины пиков на хроматограмме.

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. После проведения десорбции водный концентрат охлаждают и подают в ВЭЖХ колонку. При этом происходит фокусирование определяемых веществ в виде узкой зоны в начале хроматографической колонки.

Предложенный подход использован для разработки методики определения фенола и его производных в водах, включающей концентрирование соединений на сверхсшитом полистироле, десорбцию субкритической водой в динамическом режиме при температурах 100-250°С и давлениях 30-60 атмосфер, фокусирование на начальном участке ВЭЖХ колонки с октадецилсиликагелем, градиентное элюирование с использованием смеси ацетонитрил-вода и спектрофотометрическое детектирование.

Выбраны условия количественной десорбции концентрируемых веществ с помощью субкритической воды: минимальный необходимый объем (3-5 мл) и скорость пропускания воды (0.5 мл/мин), температура десорбции (200-250°С), время предварительного разогрева колонки для концентрирования (10 минут). Показано, что в выбранных условиях ширина зоны концентрата в потоке после десорбции субкритической водой незначительно отличается от ширины зоны концентрата при десорбции ацетонитрилом. Изучено фокусирование определяемых веществ на начальном участке хроматографической колонки: не наблюдали уширения пиков на хроматограмме при пропускании до 5 мл раствора фокусируемых фенолов.

Разработана методика проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенола и 10 его производных (4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола). Пределы обнаружения фенолов при использовании спектрофотометрического детектора составили от 0,3 до 2 мкг/л, правильность определения фенолов в водопроводной и речной воде подтверждена методом «введено-найдено».

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНЫХ ФОРМ ИОДА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЪЕКТАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Трохименко О.М.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Украина, 01601, Киев, ул. Владимирская, 64

E-mail: trohimenko@univ.kiev.ua

Иодсодержащие вещества, которые определяют в объектах окружающей среды и объектах с органической матрицей, делят на группы, отображающие их природу: органические соединения иода в составе организмов животных (преимущественно тироксины и родственные соединения) и растений (чаще морских); органические соединения иода в составе морской воды; органические и неорганические соединения иода в атмосфере; иод в виде иодида и иодата в водах (чаще морских); различные формы иода в составе других матриц (продукты питания).

Цель работы – обобщение данных литературы по хроматографическому (ИХ, ВЭЖХ, ГХ) определению различных форм иода в объектах окружающей среды, биологических объектах и других объектах анализа с органической матрицей.

ИХ определяют преимущественно иод в виде иодида, реже – иодата. Метод позволяет не только разделить несколько сопутствующих анионов, но и количественно их определить. В работе детально анализируется подбор стационарных фаз и элюентов в зависимости от анализируемых объектов, сопутствующих компонентов и задач исследования.

ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием иодид определяют непосредственно, иодат – по разнице после превращения его в иодид и определения их суммы. Общий иод определяют после минерализации и превращения всех форм иода в иодид, а органический иод – по разнице между общим и суммой иодида и иодата. Описана методика с использованием фенилборной кислоты, как реагента, в присутствии Hg(II) , образующей с рядом анионов, в том числе с иодидом, металлорганические производные. Далее их из водной фазы экстрагируют в CHCl_3 , растворитель испаряют, сухой остаток растворяют в смеси ацетонитрил:метанол:вода и анализируют. ВЭЖХ с МС-ИСП детектированием используют для определения химических форм иода в пастеризованном коровьем молоке, женском молоке и детском питании.

Для определения иодида ГХ с электроннозахватным детектором его восстанавливают нитритом до I_2 , которым в сернокислой среде дериватизируют ацетон в иодацетон. В случае ГХ-МС иодид предварительно окисляют 2-иодобензоатом до I_2 , который далее реагирует с N,N -анилином, продукт реакции экстрагируют циклогексаном и экстракт анализируют. Описаны также родственные методики для определения I_2 , IO_3^- и общего иода.

Особое внимание в работе уделено методам пробоподготовки образцов аналитов и путям ее оптимизации, в том числе использование предварительного концентрирования или разбавления, а также дериватизации аналита. Рассматриваются случаи извлечения аналита из образцов водой или метанолом, депротонирования с использованием ацетонитрила, пропускания образцов через специальные картриджи для удаления мешающих органических компонентов. Проанализированы получаемые в тех или иных методиках пределы обнаружения в зависимости от некоторых перечисленных выше факторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА-А В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И НАПИТКАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Фешин Д.Б., Фимушкин П.В., Бродский Е.С., Сергеев О.В., Сперанская О.А.
Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 33.
E-mail: eco-analit@mail.ru

В последние годы большое внимание привлекает загрязнение окружающей среды и продуктов питания веществами, обладающими свойствами эстрогенных гормонов и в крайне малых дозах (нг/г) негативно влияющими на эндокринный статус человека. Одним из таких веществ является 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, или Бисфенол А (БФА). Обширное загрязнение окружающей среды данным веществом вызвано тем, что оно используется при производстве поликарбонатов и эпоксидных смол, из которых, в свою очередь, изготавливается широкий спектр потребительских продуктов.

В нашей стране до последнего времени исследования уровней загрязнения БФА различных объектов почти не проводилось, и соответственно в России нет аттестованных методик для определения БФА. Так как обеспечение безопасности продуктов питания невозможно без надежных и производительных методов анализа, разработка таких методов является актуальной задачей.

Одним из основных и наиболее перспективных методов определения подобного рода загрязнителей, является ХМС. Метод отличается высокой чувствительностью и универсальностью, однако требует определенной пробоподготовки, включающей, в частности, дериватизацию БФА. На сегодняшний день существует ряд методик определения БФА в продуктах питания и биологических объектах, основанных на ацилировании БФА уксусным или трифторуксусным ангидридами кислот, первый из которых, занесен в список 4 перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров и фактически недоступен, а второй, слишком реакционноспособен, и разлагается водой значительно быстрее, чем проходит его реакция с фенолами.

Нами разработана методика определения БФА в напитках и продуктах питания, основанная на дериватизации БФА изопропилхлорформиатом и последующем анализе продуктов реакции методом ГХ-МС. В качестве внутреннего стандарта использовали изотопномеченный $^{13}\text{C}_{12}$ -БФА.

Предел обнаружения БФА при регистрации полного ионного тока составляет <5 нг, предел определения от 10 нг. Точность определения БФА в воде («введено-найден») составляет $\pm 5\%$.

По этой методике нами проанализированы бутилированная питьевая вода, соки, фруктовые и овощные смеси, мясные пюре, консервы, молоко, детские молочные смеси. В ряде продуктов питания и напитков обнаружены уровни БФА, в 2,5-4 раза превышающие установленные в Европе нормативы.

НОВЫЙ ДЕРИВАТИЗИРУЮЩИЙ АГЕНТ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛЮИЗИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ОБЪЕКТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Халиков И.С., Самсонов Д.П., Савин Ю.И.

Государственное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун»,

г. Обнинск Калужской области, ул. Победы, 4.

E-mail: khalikov@typhoon.obninsk.ru

Для организации и проведения мониторинга за наличием α -люизита (β -хлорвинилдихлорарсина) и продуктов его трансформации β -хлорвиниларсонистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида в объектах природной среды (вода, почва) в районах его бывшего производства, испытания, хранения и уничтожения, в том числе и морских объектах в местах затопления химического оружия, необходимы методики определения этих токсичных веществ.

При прямом определении β -хлорвиниларсонистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида известными хроматографическими методами возникает ряд трудностей, связанных с их малой летучестью, а также способом концентрирования этих продуктов в пробе. В литературе показано взаимодействие α -люизита и продуктов его гидролиза с алкандитиолами (1,2-этандитиолом; 1,2- и 1,3-пропандитиолами) с образованием стойких циклических дисульфидов, которые можно анализировать методом газовой хроматографии (ГХ). Цель настоящей работы заключалась в использовании нового дериватизирующего агента, а именно 2-меркаптоэтанола, при разработке газохроматографического метода определения суммарного содержания люизита и продуктов его гидролиза в объектах природной среды.

Результаты исследования методом ГХ показали, что основным регистрируемым продуктом взаимодействия α -люизита и продуктов его гидролиза β -хлорвинил-арсонистой кислоты и β -хлорвиниларсиноксида с 2-меркаптоэтанолом в кислой среде являлся 5-(2-хлорвинил)-1,4,5-оксотиаарсолан. Это соединение является достаточно летучим для ГХ, термически стабильным, устойчивым к гидролизу и количественно экстрагируется из водного раствора гексаном. Химическую структуру производного соединения подтверждали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Для анализа использовали газовый хроматограф «ЭХО-В» (КТИ ГЭП СО РАН, г. Новосибирск, Россия) с ионизационным детектором перестраиваемой селективности. Для управления прибором использовали программу «Сорбат 6.1». Разделение компонентов проводили на поликапиллярной колонке (200 мм) с фазой SE-30 и толщиной пленки 0,2 мкм. В качестве газа-носителя использовали чистый воздух, скорость 40 мл/мин. Температура инжектора составляла 240°C, колонки – 165°C, детектора – 200°C. Время удерживания циклического производного 5-(2-хлорвинил)-1,4,5-оксотиаарсолана при этих условиях составляло 27 с. Подтверждение анализа и структуры продуктов выполнялось методом ХМС на приборе SATURN 4D (Varian) при регистрации масс-спектра в диапазоне 50-350 а.е.м.

Проведены эксперименты по выбору оптимальной рабочей концентрации 2-меркаптоэтанола, времени и температуре дериватизации. Разработаны способы определения суммарного содержания α -люизита и его продуктов β -хлорвинил-арсиноксида и β -хлорвиниларсонистой кислоты в воде, почве и донных отложениях в виде циклического производного с использованием ГХ. Предел обнаружения в воде составлял 0,075 мкг/дм³, в почве и донных отложениях – 4 мкг/кг.

Предложенный способ определения суммарного содержания α -люизита и продуктов его трансформации β -хлорвиниларсиноксида и β -хлорвиниларсонистой кислоты был успешно опробован на реальных образцах бывших захоронений химического оружия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРБИЦИДОВ ИЗ КЛАССА СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Халиков И.С., Ванеева Л.В., Савин Ю.И.

Государственное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун»,

г. Обнинск Калужской области, ул. Победы, 4.

E-mail: khalikov@typhoon.obninsk.ru

Одно из ведущих положений в химии гербицидов и регуляторов роста растений занимают сульфонилмочевины. За минувшие три десятилетия они активно внедрились в сельскохозяйственную практику и международный гербицидный рынок, потеснив доминировавшие ранее гербициды других классов.

В целях предотвращения пагубных последствий применения этих высокоактивных гербицидов для других культур возникает необходимость наблюдения за их содержанием в объектах природной среды и, в частности, в воде.

Газохроматографическое определение гербицидов из класса сульфонилмочевин затруднено из-за их низкой термической устойчивости, что требует дополнительной дериватизации этих соединений. Поэтому основным методом определения сульфонилмочевин является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Целью настоящей работы являлась разработка одновременного определения никосульфурона (I, акцент), тифенсульфурон-метила (II, хармони), метсульфурон-метила (III, элли), сульфометурон-метила (IV, оуст), хлорсульфурона (V, глин), бенсульфурон-метила (VI, лондакс) и хлормурон-этила (VII, классик) в воде методом ВЭЖХ.

Сульфонилмочевины I-VII определяли на жидкостном хроматографе «LKB Bromma» (Швеция) с УФ-детектором (LKB 2151) и колонкой 8 RP 18, 8 x 100 мм (10 мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь (360:640, по объёму) ацетонитрила с 0,1 % фосфорной кислотой и добавлением 0,25 г додецилсульфата натрия на 1 л приготовленного раствора. Градуировочные графики для соединений I-VII были линейны в диапазоне концентраций от 0,01 до 2 мкг/мл (коэффициент корреляции не ниже 0,99). Наилучшего разделения пиков достигали при скорости подвижной фазы 1 мл/мин, времена удерживания соединений I-VII соответственно составляли 9,5; 12,9; 14,9; 17,1; 18,1; 34,7 и 71,0 мин. С целью уменьшения времени анализа увеличивали скорость элюирования подвижной фазы до 2 мл/мин, однако в этих условиях не разделялись пики сульфометурон-метила (IV) и хлорсульфурона (V).

При определении сульфонилмочевин в природной воде и изучении применимости методики использовали следующую процедуру. Речную воду (р. Протва; pH 7,2) объемом 300 мл подкисляли фосфорной кислотой до pH 3, экстрагировали хлористым метиленом (50 мл x 2) в течение 10 минут, объединенные экстракты сушили над безводным сульфатом натрия, отфильтровывали и концентрировали на ротаторном испарителе. Сухой остаток растворяли в 200 мкл ацетонитрила и анализировали методом ВЭЖХ. Среднее значение извлечения для соединений I-VII составляло около 85% (n=49). Следует отметить, что чувствительность определения в деионизированной воде исследуемых соединений, и особенно соединений II-V, выше при УФ-детектировании при 230 нм, чем при других длинах волн, что хорошо согласуется с характером УФ-спектров. Однако при 230 нм регистрировались различные коэкстрактивные примеси в природной воде, которые могли мешать определению сульфонилмочевин, поэтому детектирование проводили при 250 нм. Предел обнаружения соединений I-VII составлял от 10 до 20 нг/л. Методика обеспечивала выполнение измерений соединений I-VII с погрешностью, не превышающей 20%, при доверительной вероятности 0,95.

4. АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ВЭЖХ/МС В ДОПИНГОВОМ КОНТРОЛЕ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ШИРОКОГО ВНЕДРЕНИЯ МЕТОДА

Вирюс Э.Д., Семеновская Е.Н., Родченков Г.М.

*ФГУП “Антидопинговый Центр” Министерства спорта, туризма и молодежной политики
Российской Федерации, Москва 105005 Елизаветинский пер., д. 10*

E-mail: virus@dopingcontrol.ru

В настоящее время газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ/МС) является основным методом скрининга биологических жидкостей с использованием квадрупольных масс-анализаторов в режиме селективной регистрации ионов. При использовании данного подхода предел обнаружения составляет около 2-10 нг/мл в зависимости от соединения.

Несмотря на достоинства ГХ/МС, в настоящее время растет интерес исследователей высокоэффективной жидкостной хроматографии - тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС/МС) при определении анаболических стероидов, β -агонистов, диуретиков, стимуляторов, наркотиков, бета-блокаторов, селективных модуляторов андрогенных рецепторов и веществ с антиэстрогенной активностью. Интерес обусловлен тем, что с применением данного метода нет необходимости в стадии дериватизации при определении вышеупомянутых соединений. Кроме того, при использовании ВЭЖХ/МС/МС возможно определение термолabileльных и проблемных допинговых средств. Основным ограничением широкого внедрения данного метода связано с трудоемкой процедурой выбора оптимальных условий столкновительной диссоциации выделенных ионов каждого определяемого соединения и интерпретации масс-спектров их продуктов фрагментации.

Комплементарным методом для ВЭЖХ/МС/МС может быть сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрией высокого разрешения с орбитальной ионной ловушкой (ВЭЖХ/МСВРОЛ). Применение ВЭЖХ/МСВРОЛ делает для нас достижимой селективную регистрацию всех ионов в ионном источнике, благодаря сверхвысокому разрешению и полному сканированию с определением точных масс. В этом случае нет необходимости в изолировании и диссоциации отдельных ионов, для получения их характеристичных осколочных ионов. До наших работ [1], при применении ВЭЖХ/МСВРОЛ аналитики ограничивались задачами протеомики и метаболомики.

В представленном докладе будут представлены результаты сравнения чувствительности, селективности и специфичности методов ВЭЖХ/МС в задачах скрининга запрещенных веществ в биологических жидкостях. Показаны подходы к достижению сверхнизких пределов обнаружения веществ в биологических жидкостях с применением метода ВЭЖХ/МС.

1. Virus, E.D., Sobolevsky, T.G., Rodchenkov, G.M. Introduction of HPLC/Orbitrap mass spectrometry as screening method for doping control // J. Mass Spectrom. 2008: 43 (7), 949-957.

Работа выполнена при финансовой поддержке Всемирного Антидопингового Агентства (ВАДА), Грант 09A11GR (2010)

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МИНОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ

Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

При производстве эфирных масел широко используется процесс пародистилляции. Вследствие того, что компоненты эфирных масел растений значительно отличаются по летучести, с помощью пародистилляции не всегда можно добиться выделения наиболее высококипящих компонентов – сесквитерпеновых и дитерпеновых соединений. Кроме того, агрессивные условия, которым подвергается растительное сырье в ходе процесса пародистилляции, могут приводить к появлению в эфирном масле так называемых артефактов – веществ, которые не содержались в исходном сырье, а получились в результате химических превращений.

Зачастую, вещества, содержащиеся в эфирном масле в малых количествах (так называемые минорные компоненты) вносят большой вклад в его свойства за счет синергетического эффекта. Вследствие этого, важной аналитической задачей является установление тонкого химического состава эфирных масел и природы отдельных его компонентов. Для оценки качества эфирного масла, полученного в результате пародистилляции, проверки наличия в нем артефактов, сравнивают состав масла, полученного разными методами. При этом в качестве эталонного метода по отношению к пародистилляции, как правило, используется продолжительная экстракция неполярным растворителем при комнатной температуре. При анализе состава эфирных масел, полученных указанными способами, на первое место выходит надежность идентификации отдельных компонентов.

В настоящей работе был проведен сравнительный анализ состава эфирного масла, полученного из древесной зелени пихты (*Abies sibirica*) пародистилляцией в течение 20 часов, и экстракцией гексаном при ультразвуковой обработке в течение 90 часов (продукт экстракции подвергали перегонке при пониженном давлении для отделения летучих компонентов). Для идентификации сравнивали индекс удерживания компонента (хроматографическая точка идентификации) и относительные интенсивности пиков ионов в полном масс-спектре компонента (масс-спектрометрические точки идентификации) с данными, полученными в другой лаборатории при идентичных условиях анализа. В качестве критериев идентификации использовали критерии, рекомендованные решением комиссии европейских сообществ (2002/657/ЕС). Кроме того, при идентификации того или иного компонента учитывали предел решения, определенный, в соответствии с директивой 2002/657/ЕС, как соотношение сигнал:шум, равное 3:1.

В эфирном масле, полученном пародистилляцией, были обнаружены 67 компонентов с содержанием на уровне и выше предела решения, из которых надежно (с использованием не менее чем 5 точек идентификации) было идентифицировано 40 компонентов. В свою очередь, в эфирном масле, полученном экстракцией, обнаружили 103 компонента, из которых идентифицировали 48.

Таким образом, с помощью хромато-масс-спектрометрии было установлено, что при пародистилляции 36 высококипящих соединений, содержащихся в растении, не переходят в продукт перегонки. Кроме того, в эфирном масле, полученном пародистилляцией, отмечено присутствие терпинеола, который не содержится в продукте экстракции, и, следовательно, представляет собой артефакт.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРСОНАЛЬНОГО ИОННОГО АНАЛИЗАТОРА PIA-1000 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК В НАПИТКАХ

Юсенко Е.В.¹, Янушкевич Е.Н.¹, Польнцева Е.А.², Калякина О.П.¹

¹Институт цветных металлов и материаловедения СФУ

²Центр коллективного пользования «Научно-технологические методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» СФУ

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

E-mail: kalyakina@mail.ru

Ионная хроматография (ИХ) – это современный высокоэффективный метод определения веществ ионного характера в объектах окружающей среды, лекарственных формах и пищевых продуктах. Пищевыми добавками являются вещества, не имеющие пищевой ценности и посторонние для организма. Чаще всего это консерванты, красители, ароматизаторы и регуляторы кислотности. Объем этих веществ продолжает расширяться, поэтому во многих странах возникла серьезная гигиеническая проблема в связи с их возможной опасностью.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения персонального ионного анализатора PIA-1000, предназначенного для определения неорганических среднеудерживаемых анионов в воде, для определения пищевых добавок в винах и безалкогольных напитках.

В работе изучены наиболее часто используемые в пищевой промышленности регуляторы кислотности – лимонная, винная, фосфорная, яблочная кислоты и консервант – сорбиновая кислота.

Исследования проводили на персональном ионном анализаторе PIA-1000 фирмы Shimadzu (Япония), снабженном кондуктометрическим детектором и разделяющей колонкой Shim-pack IC-A1S (4,6×100 мм).

Изучены параметры удерживания лимонной, винной, фосфорной, яблочной и сорбиновой кислот на применяемой хроматографической системе. С помощью справочно-информационной системы расчетов сопряженных равновесий в сложных многокомпонентных растворах (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск) оптимизированы условия разделения фосфат-, цитрат- и тартрат-ионов. Установлено, что оптимальным является элюент состава: 2 мМ C₆H₄(COOH)₂ + 1,23 мМ NaOH (pH=3,46).

Изучено мешающее влияние ряда неорганических и органических анионов, наиболее часто встречающихся в пищевых продуктах, на определение исследуемых ионов. Установлено, что при использовании персонального ионного анализатора PIA-1000 возможно селективное и чувствительное определение цитрат-, тартрат-, фосфат-, малат- и сорбат-ионов в смеси на фоне многократного избытка хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов, что позволяет рекомендовать данный прибор для определения пищевых добавок в напитках.

Разработанная методика определения пищевых добавок апробирована при анализе консервированных компотов, фруктовых соков, безалкогольных газированных напитков и вин различных производителей.

КАНДИДАТНЫЕ ОБЪЕКТЫ МЕТАБОЛОМА ДЛЯ СКРИНИНГА МЕТОДАМИ ВЭЖХ-АНАЛИЗА С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ РИСКА СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Жлоба А.А.

Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П.Павлова Министерства здравоохранения Российской Федерации, 197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Льва Толстого, 6/8,

E-mail: Ovinokur@spmu.rssi.ru

Рутинные анализы практически используют не более 1% метаболома для диагностических целей. Всего метаболом человека включает около 3000 метаболитов, немного больше пищевых компонентов, а также около полутора тысяч лекарственных субстанций. Для дирижирования данным метаболомом используется примерно 20 тысяч единиц генома и 6-7 миллионов протеома. Клиническая биохимия достаточно консервативна в отношении расширения набора тестов, не только по принципу достаточной информативности ограниченного числа тестов. Важно было, до настоящего времени, учитывать увеличение затрат с внедрением каждого нового теста. Развивающиеся технологии, не приводят к увеличению стоимости анализа с расширением интерпретируемого спектра метаболитов. Это техники ядерно-магниторезонансной спектроскопии (ЯМРС) с пределом количественной оценки в биоматериале около 0,1мкМ и тандемной масс-спектрометрии (МС), обладающей большой пропускной способностью в отношении числа метаболитов и высокой чувствительностью вплоть до 1пМ. Эти методы могут выполняться очень быстро и могут считаться скрининговыми способами обследования населения. В отношении хроматографии, совмещенной с МС, в настоящее время стоит задача выбора набора метаболомных маркеров из разных химических классов органических соединений, опираясь на которые, можно не только зарегистрировать устойчивые сдвиги метаболизма, но что и является конечной целью, определить тип, глубину, стадию патологического процесса, его обратимость. Имеется возможность по начинающимся едва-различимым сдвигам предсказывать зарождение и ожидаемый темп развития патологического процесса в различных условиях.

Широкий набор маркеров (тотальный метаболом) при скрининге больших когорт мешает обработке данных. В настоящее время развивают подходы к селекции маркеров. Для некоторого облегчения выбора маркеров можно пользоваться современными программами, в которых представлены сведения от генома, через протеом к метаболому человека. Очень перспективны для построения диагностических алгоритмов эмпирические данные относительно связи метаболомных изменений и патогенеза сердечно-сосудистых заболеваний. Для выбора групп метаболомных маркеров при скрининге сердечно-сосудистых заболеваний, приводящих к исходам в виде тромбозов, инфаркта и инсульта, следует опираться на уже изученные патохимические процессы. К ним относятся - гипометилирование, митохондриальная и эндотелиальная дисфункция, нарушение анаплеротических путей цикла трикарбоновых кислот и путей биосинтеза и транспорта липидов. Следует также принимать во внимание хорошо изученные эндокринные маркеры, которые в совокупности, входят в 48 известных профилей метаболомных групп. Выбор процедуры пробоподготовки и субстанций для калибровки анализа зависит от конечного списка маркеров из указанных групп. В докладе представлены примеры анализов кандидатных маркеров, относящимся к различным метаболическим путям и химическим классам, играющим большую роль в развитии сердечно-сосудистых заболеваний.

ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В НУТРИТИВНОЙ ПОДДЕРЖКЕ И ДИАГНОСТИКЕ

Субботина Т.Ф.

ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский медицинский университет им. акад. И.П. Павлова»
197022, Санкт-Петербург, ул. Л. Толстого, 6/8, 8(812)-499-71-08

E-mail: ovinokur@spmu.rssi.ru

Аминокислотный профиль плазмы крови отличается большой индивидуальной стабильностью и формируется как результат динамического равновесия между процессами освобождения аминокислот из одних тканей (мышечная ткань, печень) и потребления их другими (мозг, печень, почки). Влияющими факторами являются рацион питания, степень усвоения питательных веществ, нарушения метаболизма индивидуальных аминокислот, как врожденного, так и приобретенного характера. Нутритивный статус (НС) характеризуется, в первую очередь, белковой и энергетической адекватностью. Маркером белковой недостаточности является снижение концентраций незаменимых аминокислот, а также глутамина. При белково-энергетической недостаточности отмечается особенно выраженное понижение концентраций аминокислот с разветвленной цепью (АКРЦ), метионина и аргинина, которые участвуют в анаплеротических реакциях цикла трикарбоновых кислот. Уровень ряда аминокислот достаточно специфически изменяется при функциональной недостаточности витаминов (В₆, В₁₂, В₉) и микроэлементов (железа, магния, марганца, цинка).

Нами был усовершенствован метод анализа аминокислот плазмы для общей оценки белково-энергетического обмена и частной оценки потребности в отдельных аминокислотах у пациентов, нуждающихся в нутритивной поддержке. Пациенты с острым миелобластным лейкозом были обследованы дважды: при поступлении в клинику и после недельного курса кондиционирования для последующей трансплантации гемопоэтических стволовых клеток. Анализ проводили в отделе биохимии НИЦ СПбГМУ с помощью ВЭЖХ-анализа по модифицированной методике Agilent с использованием норвалина в качестве внутреннего стандарта, что позволило повысить точность анализа. Результаты сопоставляли с данными рутинных лабораторных анализов и общепринятыми методами оценки НС.

Аминокислотный профиль пациентов характеризовался достоверным и существенным снижением концентраций большинства аминокислот. В сочетании с дефицитом АКРЦ, обнаружен недостаток глутамина, аланина, аргинина, цитруллина. Последние прямо или косвенно участвуют в транспорте аммиака и синтезе мочевины, а АКРЦ – участвуют в построении акто-миозинового комплекса и являются мощным источником сукцината в митохондриях. Положительная корреляция концентраций аргинина и глицина с содержанием общего белка ($rS=0,83$ и $0,70$) и альбумина ($rS=0,82$ и $0,67$) свидетельствует о том, что дефицит этих аминокислот является лимитирующим звеном в биосинтезе белка. Сопоставление отношений глицин/АКРЦ и аланин/АКРЦ ($1,09\pm 0,32$ и $0,64\pm 0,10$ соответственно) позволяет расценить нутритивный статус пациентов как умеренно выраженную изокалорическую белковую недостаточность. После кондиционирования достоверных изменений нутритивного статуса по данным аминокислотного анализа не отмечено, однако появляются достоверные корреляции глутамина, аргинина, цитруллина, аланина и некоторых других аминокислот между собой и с уровнем мочевины, что указывает на активизацию катаболизма аминокислот.

Таким образом, взвешенная оценка аминокислотного статуса по отношению к показателям содержания белка и мочевины позволит определять достижение целей при нутритивной поддержке.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С РАЗЛИЧНЫМИ ВАРИАНТАМИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ХИМИОТЕРАПИИ ПРИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЯХ

Сидорова А.А.¹, Алексеева А.В.¹, Григорьев А.В.¹, Карцова А.А.²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, ЦКП «Аналитическая спектрометрия», 195220, Санкт-Петербург, Гжатская, 27, а/я 27,

E-mail: csu@delfa.net

² Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, 198512, Санкт-Петербург-Петергоф, Университетский пр., 26,

E-mail: kartsova@gmail.com

Онкологические заболевания являются одними из самых распространенных и трудно излечимых болезней. Современные тенденции и стремление к индивидуализации при лечении онкологических заболеваний, а также большое количество побочных эффектов противоопухолевых лекарственных препаратов обязывают вводить строгий контроль химиотерапии, включающий исследования фармакокинетики, фармакодинамики, терапевтический лекарственный мониторинг. Диапазоны терапевтических концентраций подразумевают необходимость использования высокочувствительных методов анализа и разработки валидированных методик.

На сегодняшний день среди всех онкологических заболеваний 1 – 2 место занимает рак легкого и предстательной железы. Основные лекарственные соединения, используемые при химиотерапии этих заболеваний: *мелфалан*, *цисплатин*, *митомицин С*, *винбластин* и *доцетаксел*. В зависимости от способа введения (внутривенные инъекции, внутривенный лекарственный электрофорез, изолированная перфузия) объектом анализа может быть плазма крови, ткань предстательной железы, ткань легкого, перфузат.

Наиболее распространенным вариантом количественного анализа лекарственных веществ являются хроматографические методы с различными вариантами детектирования. Большинство препаратов имеют максимумы поглощения в УФ-области спектра, поэтому широко используется сочетание ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. В тех же случаях, когда чувствительность метода ВЭЖХ-УФ оказывается недостаточной, используется хромато-масс-спектрометрия. Кроме высокой чувствительности к преимуществам данного метода можно отнести: точность определения, универсальность (возможность исследовать $\geq 95\%$ всех лекарственных средств, используемых в современной фармакотерапии), экспрессность.

В работе представлены результаты исследования лекарственных препаратов в биологических объектах методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим и УФ-детектированием. Валидированы следующие количественные параметры: точность, воспроизводимость, специфичность, линейный диапазон, предел обнаружения.

Таблица 1.

Лекарство Метод	<i>Мелфалан</i>	<i>Митомицин</i>	<i>Винбластин</i>	<i>Цисплатин</i>	<i>Доцетаксел</i>
	Предел обнаружения, нг/мл				
ВЭЖХ-УФ	50	30	50	100	50
ВЭЖХ-МС	5	10	1	20	2

Рассмотрены практические возможности использования этих методов в зависимости от задач, диапазонов терапевтических концентраций конкретных лекарственных препаратов и способов их введения. Разработанные методики уже используются в ФГУ НИИ Онкологии им. Н.Н.Петрова Росмедтехнологий и Военно-медицинской академии им. С.М. Кирова.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИНИЛХЛОРИДА И 1,2-ДИХЛОРЕТАНА В СЫВОРОТКЕ КРОВИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Алексеевко А. Н., Журба О.М.

Ангарский филиал УРАМН ВСНЦ экологии человека – НИИ Медицины труда и экологии человека, лаборатория физико-химических методов исследования

Адрес: г. Ангарск 665827, 12^а м-он, д. 3,

E-mail: imt@irmail.ru

Цель данной работы состояла в разработке и апробации методики газохроматографического определения винилхлорида (ВХ) и 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) в сыворотке крови с использованием парофазного анализа (ПФА).

Работа выполнена на газовом хроматографе “GC-380” с пламенно-ионизационным детектором. Разделение компонентов осуществлялось на стеклянной колонке, заполненной насадкой 15 % Apiezon L на хроматоне N-AW-DMCS, в потоке газа-носителя – азота при изотермическом температурном режиме.

Поскольку ПФА состоит из нескольких стадий, а лимитирующей стадией является газовая экстракция, осуществляемая за счёт термостатирования пробы, поэтому в первую очередь следует учитывать ряд условий и факторов, влияющих на данный процесс: постоянное соотношение объёмов жидкой и паровой фаз, постоянство температуры термостатирования, время установления межфазового равновесия. Для выбора двух последних условий газовой экстракции, проведён ПФА стандартного раствора при разных температурах водяной бани и при разной продолжительности термостатирования. Было установлено, что межфазовое равновесие при температуре термостатирования 60 °С достигается через 3 мин.

Был поставлен эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа, который позволил оценить вклад погрешности газовой экстракции и погрешности отбора парогазовой фазы в погрешность парофазного анализа. Это позволило объективно установить, начиная с какого этапа, следует повторять параллельные измерения. Расчёты показали, что параллельные измерения необходимо проводить, начиная с термостатирования пробы. Таким образом, одно измерение проводили при однократном отборе паровой фазы.

Количественный расчёт концентраций ВХ и ДХЭ проведён способом абсолютной градуировки по стандартным растворам в сыворотке крови. Были проведены метрологические исследования по оцениванию повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности. Относительная погрешность определения ВХ в диапазоне концентраций 0,07 – 5,0 мкг/см³ составляет 24 %, а определения ДХЭ – 20 % в диапазоне 0,05 – 2,0 мкг/см³. Данная методика отличается простой пробоподготовкой, использованием типового хроматографического оборудования, малой продолжительностью анализа – 6 мин, удовлетворительной чувствительностью и точностью.

Методика газохроматографического парофазного определения ВХ и ДХЭ апробирована на пробах сыворотки крови экспонированных рабочих основных цехов производства ПВХ. Средние концентрации ВХ и ДХЭ в сыворотке крови рабочих цеха по получению винилхлорида из 1,2-дихлорэтана составляют соответственно $0,28 \pm 0,05$ мкг/см³ и $0,39 \pm 0,09$ мкг/см³. Средние концентрации ВХ и ДХЭ в сыворотке крови рабочих цеха по получению поливинилхлоридной смолы из винилхлорида составляют соответственно $0,24 \pm 0,05$ мкг/см³ и $0,39 \pm 0,09$ мкг/см³.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Трохименко А.Ю.

ООО “НПП Енамин”, Киев

Украина, 02092, Киев, ул. Харьковское шоссе, 48

E-mail: annatrohimenko@univ.kiev.ua

Токсикологическая и физиологическая важность тиоцианата подтверждается повышенным интересом к нему исследователей в течение последних 20 лет. Тиоцианат является продуктом детоксикации цианида и его содержание в слюне человека рассматривается как биомаркер для идентификации курящих и некурящих. Хронически повышенный уровень тиоцианата в жидкостях тела является токсичным и может быть причиной ряда заболеваний. В водах тиоцианат постепенно окисляется в цианид. Поэтому определение тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды является важной проблемой.

Тиоцианат определяют рядом аналитических методов, начиная с классических гравиметрических и титриметрических методов, которые используются для определения больших количеств аниона, до дорогих инструментальных для определения микроколичеств. Главным осложнением при количественном определении тиоцианата большинством методов является мешающее влияние цианида, который, обычно, сопровождает тиоцианат в реальных образцах. В литературе по определению тиоцианата в течение последних 10 лет преобладают три типа инструментальных методов: спектроскопия, электрохимические сенсоры (ион-селективные электроды) и хроматография (в разных вариантах, преимущественно ионная).

Цель работы – обобщение данных литературы по ионохроматографическому определению тиоцианата. Отмечается, что метод является очень удобным, особенно в случаях, когда необходимо не только разделить несколько анионов, но и количественно их определить. В работе детально анализируется подбор стационарных фаз 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-трисульфоната натрия. Детально рассматривается возможность одновременно с SCN^- определять такие сопутствующие ионы, как Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , CN^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , полиотионаты. Показано, что главными объектами анализа на SCN^- являются слюна, урина, кровь, сыворотка крови, природная озерная вода, воды горячих и холодных подземных источников, некоторые твердые образцы. В детекторах используют принципы прямой (210-230 нм) и косвенной (350 нм) спектрофотометрии, а также кондуктометрии, амперометрии.

Особое внимание уделено пробоподготовке образцов аналита и путям ее оптимизации, в том числе с использованием предварительного концентрирования или разбавления, а также дериватизации аналита. Рассматриваются случаи извлечения аналита водой или метанолом, депротонирование с использованием ацетонитрила, пропускание образцов через специальные картриджи для удаления мешающих органических компонентов. Проанализированы получаемые в тех или иных методиках пределы обнаружения в зависимости от перечисленных выше факторов.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ МИКОТОКСИНОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И КОРМАХ МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОГО ХРОМАТОГРАФА «ЛЮМАХРОМ»

*Климова И. О., Лебедева Н.А., Маркова О.В., Шашко А. Д.
Группа компаний «Люмэкс», 192029, Санкт-Петербург, 70/2.
E-mail: lumex@lumex.ru*

Среди особо опасных экотоксикантов, которыми могут быть заражены продукты питания и корма, следует выделить микотоксины - высокотоксичные соединения, вырабатываемые микроскопическими грибковыми организмами и обладающие канцерогенными, мутагенными, тератогенными, иммунодепрессивными свойствами. Проблема загрязнения продуктов питания и кормов микотоксинами является крайне актуальной, а создание методов их аналитического контроля всегда находилось и продолжает оставаться в центре внимания служб Роспотребнадзора, ветеринарной медицины, центров стандартизации и сертификации пищевых продуктов, а также производственных пищевых лабораторий.

Сотрудниками фирмы Люмэкс были разработаны методики измерений содержания микотоксинов - афлатоксина В₁, афлатоксина М₁, зеараленона, дезоксиниваленола, патулина, охратоксина А в продуктах питания, кормах и сырье для их производства методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) при использовании жидкостного хроматографа «Люмахром» с флуориметрическим и фотометрическим детекторами.

Во всех методиках охвачен максимально широкий перечень объектов и оптимизированы этапы проведения пробоподготовки и условия хроматографического анализа, отражающие особенности, вызванные разнообразием объектов, в которых необходимо контролировать то или иное соединение. Для ряда микотоксинов предлагаются упрощенные схемы пробоподготовки, позволяющие проводить скрининг определение нормируемого показателя. Заявленные диапазоны измерения полностью согласуются с нормативной базой существующей в РФ.

Для определения афлатоксина В₁ и М₁ используется предколоночная дериватизация при помощи трифторуксусной кислоты, что позволяет существенно снизить нижнюю границу определяемых содержаний.

Методика определения патулина, распространяется на плодоовощную продукцию и БАД и является единственным аттестованным методическим документом в России, предлагающим определение этого нормируемого показателя в широком круге объектов.

Предложенная пробоподготовка в методике определения дезоксиниваленола позволяет провести основную очистку экстракта пробы с использованием доступных реагентов, таких как оксид алюминия, активированный уголь и катионит КУ-2-8 и существенно снизить мешающее влияние матрицы.

В методике определения зеараленона при единой пробоподготовке реализованы два вида детектирования (флуориметрическое и фотометрическое) при этом для подготовки проб требуется минимальный набор растворителей, являющихся менее токсичными по сравнению с реактивами, которые применялись ранее.

Высокая селективность флуориметрического детектирования в методике определения охратоксина А позволила снизить требования к подготовке пробы и существенно расширить диапазон измеряемых концентраций, полностью гармонизировав его с введенным в РФ требованиями по содержания охратоксина А в пищевых продуктах.

Все методики апробированы на сертифицированных стандартных образцах состава и имеют метрологическую аттестацию.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ «МЕЛАМИНОВОЙ ПРОБЛЕМЫ»

Маркова О.В.

Группа компаний «Люмэкс», 192029, Санкт-Петербург, 70 корп.2.

E-mail: MarkovaOV@lumex.ru

В сентябре 2008 г. достоянием широкой общественности стали факты загрязнения меламинам различных видов пищевых продуктов (молоко, детские молочные смеси, йогурты, конфеты, шоколад, чайные напитки). Было отмечено, что недобросовестные производители добавляли меламин в продукты питания и корма для животных с целью имитации высокого содержания белка – одного из важнейших показателей качества продукции, определяющих ее пищевую ценность. Небольшая молекула меламина на две трети состоит из азота, поэтому даже незначительная примесь этого химического соединения способна создать иллюзию высокой питательной ценности продукта или корма (поскольку содержание белка в большинстве случаев контролируют методом определения общего азота по Кьельдалю).

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) меламин является высокоопасным веществом второго класса. С 1 октября 2008 г. на территории Российской Федерации утверждено и с 1 ноября 2008 г. вступило в силу «Дополнение № 11 к СанПиН 2.3.2.1078-01», согласно которому не допускается наличие меламина в молоке и молочных продуктах (допустимый уровень – менее 1 мг/кг).

Утвержденные Роспотребнадзором методические указания (МУК 4.1.2420-80) устанавливают в качестве основного метода определения меламина ВЭЖХ с фотометрическим детектированием, а в качестве арбитражного рекомендуют хромато-масс-спектрометрию.

Однако предложенная методика распространяется только на молоко и молочные продукты и позволяет количественно определять содержание меламина в пищевых продуктах от 5 мг/кг.

Группа компаний «ЛЮМЭКС» разработала и аттестовала «Методику выполнения измерений массовой доли меламина в пищевых продуктах и сырье для их производства методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» которая позволяет контролировать содержание меламина в различных пищевых продуктах и кормах с диапазоном измеряемых концентраций от 0,5 до 5000 мг/кг

Предложенный метод основан на экстракции меламина водой (не требуется для жидких проб), осаждении белков раствором уксусной кислоты. Для хлебобулочных и кондитерских изделий проводят экстракцию раствором хлорной кислоты и очистку полученного экстракта методом ТФЭ. Дальнейшее количественное определение меламина проводят методом обращенно-фазовой ион-парной ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» со спектрофотометрическим детектором при длине волны 220 нм.

Предложенная схема пробоподготовки подходит как для определения содержания меламина в молоке и молочных продуктах, так и в мукомольно-крупяных, хлебобулочных и кондитерских изделиях, кормах и комбикормах. Коэффициент извлечения меламина из проб превышает 75%.

Подобранные условия хроматографического анализа и использование декансульфоновой кислоты в качестве ион-парной добавки позволило достичь оптимального отделения определяемого компонента от мешающих компонентов матрицы за как можно более короткий промежуток времени, что, в свою очередь, ведет к более достоверному и точному определению нормируемого показателя с высокой чувствительностью.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОФ ВЭЖХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕВОМИЦЕТИНА В ПРОДУКТИХ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Лебедева Н.А., Макаров А.А., Климова И. О.

Группа компаний «Люмэкс», 192029, Санкт-Петербург, 70 корп.2.

E-mail: lumex@lumex.ru

Левомецетин (хлорамфеникол, CAP) – антибиотик, активный в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а также большинства анаэробных микроорганизмов. Он широко используется в медицине и ветеринарии. Однако из-за опасных побочных действий на организм человека присутствие левомецетина в продуктах животного происхождения строго контролируется. Использование левомецетина в медицинских и ветеринарных целях в России, странах ЕС и США строго ограничено.

Согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 не допускается наличие левомецетина в пищевых продуктах (не более 0,01 ед/г [0,01 мг/кг]).

Для решения задачи по выявлению остаточных количеств левомецетина в продуктах животного происхождения Группа компаний «ЛЮМЭКС» разработала методику «Продукты животного происхождения. Методика измерений массовой доли левомецетина (хлорамфеникола) методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «ЛЮМАХРОМ®»».

Метод измерений массовой доли левомецетина в продуктах животного происхождения основан на экстракции левомецетина из образца ацетонитрилом, переэкстракции левомецетина в хлороформ, очистке полученного экстракта (при необходимости) с использованием концентрирующего патрона «Диапак® С16». Разделение, идентификацию и определение массовой доли левомецетина проводят методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием спектрофотометрического детектора (276 нм) или фотометрического детектора (254 нм).

Диапазон измеряемых массовых долей левомецетина в пробах мяса, молока, яиц при массе анализируемой навески пробы 5 г составляет 0,005–1 мг/кг.

Методика аттестована и может использоваться в целях санитарного и ветеринарного контроля в службах Роспотребнадзора, центров стандартизации и сертификации пищевых продуктов, а также в производственных пищевых лабораториях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА КОНЬЯКОВ МЕТОДАМИ ГЖХ-МАСССПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ВЭЖХ

Сарварова Н.Н.¹, Черкашина Ю.А.², Евгеньев М.И.²

¹ГУ «Республиканский центр независимой экспертизы и мониторинга потребительского рынка»

420107 Казань, ул. Хади Такташа, д. 94

jujukn@mail.ru

²Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

E-mail: evgenev@kstu.ru

Коньяк – напиток с характерным букетом и вкусом, приготовленный из коньячного спирта, полученного фракционной дистилляцией специальных коньячных виноматериалов и выдержанного в контакте с древесиной дуба не менее 3-х лет. Растущий потребительский спрос на него ставит задачу надежного определения подлинности, выявления технологических нарушений и прямого фальсифицирования.

Проведено определение качества ряда образцов отечественных и импортных коньяков сопоставлением органолептической их оценки с результатами установления химического состава методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования. Для оценки качества коньячной продукции использован показатель соотношения сиреневый альдегид/ванилин, которое формируется в процессе гидролиза и окисления экстрагированного из бочек лигнина. Его величина в натуральных коньяках колеблется в пределах 2-4. Во многих образцах коньяков соотношение сиреневый альдегид/ванилин нарушено добавлением ванилина. Установлена фальсификация некоторых напитков добавлением триацетина (растворителя для ароматизаторов) и глицерина, а также по превышению состава сахаров в них.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАРКОТИЧЕСКИХ АЛКАЛОИДОВ ОПИЯ НА СЕМЕНАХ МАКА ПИЩЕВОГО

*Кольчев И. А., Темердашев А. З., Киселева Н. В., Кальницкий А. Г.
Кубанский государственный университет*

На сегодняшний день в практике аналитиков отсутствуют методики определения наркотически активных алкалоидов опия на семенах кондитерского мака, считается, что их там нет. Однако в ходе проведенных нами исследований было установлено, что загрязнение опиатами происходит за счет свернувшегося млечного сока на поверхности семян, поэтому весьма актуальной является разработка аналитической схемы определения микроколичеств алкалоидов опия.

Известные методики определения опийных алкалоидов позволяют определять лишь отдельные алкалоиды, либо они работают в узком диапазоне концентраций. Нами обоснована и реализована аналитическая схема определения опиатов, включающая оригинальную схему пробоподготовки с последующим их ВЭЖХ - определением. Разработанная схема пробоподготовки обеспечивает высокую степень извлечения всех алкалоидов на уровне 93-95%. Аналитическая схема позволяет определить опийные алкалоиды на семенах мака масличного в диапазоне концентраций от 0,01 до 5 мг/мл для морфина и кодеина. Показана возможность применения разработанной схемы пробоподготовки для определения опийных алкалоидов методами ГЖХ-ПИД и ГХ-МС путем перевода алкалоидов в органическую фазу.

В предложенной схеме нами оптимизированы условия пробоподготовки, которые обеспечивают высокую степень извлечения в анализируемую смесь всех опийных алкалоидов, существенно сокращается время подготовки и анализа. Идентификация определяемых алкалоидов возможна по параметрам удерживания и УФ - спектрам.

Разработанная схема определения опиатов на семенах мака масличного внедрена в Краснодарскую лабораторию судебной экспертизы МЮ РФ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРОДУКТАХ

Черноусова Н.И., Яшин А.Я., Яшин Я.И., Федина П.А.

НПО «Химавтоматика», г. Москва

E-mail: yashinchrom@mail.ru

При антиоксидантной терапии пациенту назначаются не только водорастворимые, но и жирорастворимые антиоксиданты, а также антоцианы.

Жирорастворимые антиоксиданты играют ключевую роль в средиземноморской диете.

Определению водорастворимых антиоксидантов посвящено множество работ, как за рубежом, так и в нашей стране. Нами также проведены сотни измерений суммарного содержания водорастворимых антиоксидантов в различных пищевых продуктах, напитках, БАДах, лекарствах, где в качестве стандарта используется кверцетин.

Однако по определению жирорастворимых антиоксидантов имеются лишь единичные работы. В НПО «Химавтоматика» разработана и аттестована методика определения жирорастворимых антиоксидантов в пищевых продуктах. В качестве стандарта в данном случае применяется галловая кислота.

Нами проведены измерения суммарного содержания жирорастворимых антиоксидантов (ССЖА) в растительных маслах, какао и шоколаде, орехах, различных молочных, рыбных и мясных продуктах. Показано, что ССЖА зависит не только от вида продукта (например, различные виды растительных масел имеют отличающиеся величины ССЖА), но и от технологии производства. Обнаружено, что какао отечественного производителя отличается от какао, выпускаемого за рубежом, разным соотношением жирорастворимых и водорастворимых антиоксидантов. За рубежом из исходного какао извлекают масло. Наибольшее содержание жирорастворимых антиоксидантов в какао «Золотой ярлык», выпускаемом ОАО «Красный Октябрь» (522 мг/100 г относительно галловой кислоты), тогда как в какао, выпускаемом в США, эта величина не превышает 10 мг/100 г. В какао и шоколаде наилучшее сочетание всех типов антиоксидантов, а также микроэлементов и витаминов, недаром его называют «пищей богов».

Содержание жирорастворимых полифенольных соединений, полученных на инъекционно-проточной системе, сопоставимо с данными ВЭЖХ.

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ АМИНОКИСЛОТ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЯХ И ГОТОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ НА ОСНОВЕ АМИНОДИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Ренкевич А.Ю., Бойченко А.П., Дробот А.В., Логинова Л.П.

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина

E-mail: boichenko@univer.kharkov.ua

Лекарственные препараты на основе аминодифосфоновых кислот в последнее время широко используются для лечения различных заболеваний костей, таких как остеопороз, болезнь Паджета, костных метастазов и т.д. В качестве лекарственных форм чаще всего используют таблетки и растворы для инфузий. В Европейскую фармакопею включен лишь один аминобисфосфонат – алендронат натрия, одним из показателей качества которого является содержание примеси 4-аминобутановой кислоты (АБК), контролируемое методом нормально-фазовой тонкослойной хроматографии (НФ-ТСХ). Недостатком нормативной методики является длительность хроматографирования (60 мин), а также использование агрессивной подвижной фазы, содержащей уксусную кислоту. Более того, нормативная методика оказалась непригодной для анализа готовых лекарственных форм – таблеток, содержащих алендронат натрия, поскольку на хроматографическое поведение АБК влияют вспомогательные вещества таблетки.

В этой работе разработана методика определения примеси 4-аминобутановой кислоты в лекарственной субстанции алендроната натрия, таблетках и инфузиях на основе алендроната натрия методом мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ). Полученные результаты сравнивали с результатами, полученными с использованием нормативной методики определения АБК.

Для разделения использовали пластины Sorbfil-ПТСХ-АФ-А размером 10×10 см. Хроматографирование проводили в стеклянных камерах, насыщенных парами подвижной фазы, в случае НФ-ТСХ, и в камерах без предварительного насыщения при использовании мицеллярных подвижных фаз. Хроматограммы проявляли раствором нингидрина в 1-бутаноле и уксусной кислоте, после чего сканировали с разрешением 900 dpi в True Color режиме с использованием RGB модели цветопередачи планшетным сканером HP ScanJet 4050G Photo, сохраняли в файл с расширением TIFF без сжатия и обрабатывали для построения градуировочной зависимости.

В ходе исследования хроматографического поведения вспомогательных веществ, содержащихся в готовых лекарственных формах, установлено, что движению пятна АБК препятствует высокое содержание лактозы в анализируемом растворе. Влияние лактозы устранили, растворяя таблетки в этаноле. Для учета неполного извлечения АБК из исследуемого образца и растворов сравнения градуировочные растворы готовили, добавляя необходимые количества лактозы и крахмала.

Исследование устойчивости результатов разделения при изменении состава подвижной фазы показало, что оптимальной подвижной фазой для отделения АБК является мицеллярный раствор неионного ПАВ Бридж 35 с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М при рН 2. Правильность разработанной методики проверена методом введено-найденно, оценен диапазон линейности при количественном определении АБК, проверена устойчивость результатов при изменении состава подвижной фазы и производителя пластин для тонкослойной хроматографии. Использование МТСХ позволило сократить время разделения до 20 мин, кроме того, не требуется предварительное насыщение камеры парами растворителя. Относительная погрешность определения АБК составляет 10-15 %.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАВЯНИСТОЙ ЧАСТИ ЛЬНЯНКИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Петриченко В. М.^а, Щербакова О. В.^а, Горбунов А. А.^б
Пермская государственная фармацевтическая академия^а,
614990, г. Пермь, ул. Ленина, д. 48;
E-mail: perm@pfa.ru
Институт технической химии УрО РАН^б,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 3;
E-mail: agorbunof@mail.ru

Льнянка обыкновенная – *Linaria vulgaris* Mill. (сем. Scrophulariaceae) – многолетнее травянистое растение, широко распространенное на территории России. Надземная часть льнянки применяется в народной медицине, ветеринарии и гомеопатии в качестве противовоспалительного, диуретического, антимикробного средства. Биологическая активность травы льнянки связана с накоплением разнообразных групп природных соединений. По литературным данным в ней присутствуют алкалоиды, флавоноиды, аминокислоты, иридоиды. Ранее установлено, что активность некоторых растений семейства Норичниковые (Зубчатка поздняя, Коровяк метельчатый) связана с липофильными веществами.

Целью нашей работы являлось исследование химического состава липофильного комплекса льнянки обыкновенной, извлекаемого трихлорметаном.

Хлороформный экстракт получен исчерпывающей экстракцией травы льнянки обыкновенной трихлорметаном в аппарате Сокслета в течение 12 часов. Хлороформ отгоняли, остаток выдерживали в вакууме 6 часов, выход – 11%. Анализу на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890N/5975B подвергали 0,05% раствор сухого экстракта в дихлорметане. Идентификацию веществ проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST05a, количественную оценку – по площадям пиков.

В хроматограмме присутствовало более 50 пиков. Почти половину вещества экстракта составляет наонакан, примерно 1/9 – гентриаконтан и около 1/10 – другие алканы (C₂₄-C₃₃). Все алканы составляют примерно 72% вещества экстракта. Другой заметной группой (почти 12%) являются тритерпеноиды, представленные, в основном, ситостеролом. Примерно столько же приходится на предельные и непредельные кислоты и их эфиры (половина этой группы – пальмитиновая и линолевая кислоты). В остатке (ок. 4%) кроме неидентифицированных соединений обнаружены непредельные спирты и небольшое количество (0,2%) витамина Е.

Таким образом, по данным хромато-масс-спектрометрического исследования, липофильные вещества травы льнянки обыкновенной почти на ¾ составлены из алканов, кроме них имеются также тритерпеноиды (главным образом, ситостерол), пальмитиновая, линолевая и другие кислоты, следовые количества витамина Е.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Темердашев З.А., Фролова Н.А., Колычев И.А., Коробков В.А., Милевская В.В.

Кубанский государственный университет

Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Качественный и количественный состав фенольных соединений обуславливает фитотерапевтическое действие лекарственных растительных средств. Несмотря на многообразие способов определения фенольных соединений, содержание их в лекарственных растениях изучено недостаточно. Более полную информацию о качественном составе и соотношении индивидуальных веществ фенольной природы можно получить с помощью методов хроматографии. Цель данной работы состояла в разработке хроматографических методик определения фенольных соединений в водных экстрактах лекарственных растений.

Идентификацию фенольных соединений осуществляли методом ГХ-МС. Улучшения летучести исследуемых веществ, термической стабильности, снижения пределов определения достигали дериватизацией N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамидом. При разработке методики подбирали оптимальные условия хроматографирования: температурный градиент, скорость потока газа-носителя, объем вкола и т.д. В оптимальных условиях на модельных растворах удалось достигнуть эффективного разделения 15 фенолкарбоновых, коричных кислот и негликозидированных флавоноидов. Для этих соединений устанавливали оптимальные условия прохождения реакции дериватизации.

Нами разработана и обоснована методика ВЭЖХ определения 19 фенольных соединений в материалах растительного происхождения: галловой, протокатеховой, миндальной, 4-гидроксибензойной, феруловой, кофейной, ванилиновой, сиреневой, салициловой, *n*-анисовой, синаповой, коричной, *n*-кумаровой кислот, рутина, кверцетина, дигидрокверцетина, (-)-эпикатехина, гесперидина и нарингина. При подборе оптимальных условий хроматографирования варьировали состав подвижной фазы, содержание модификатора и различных органических добавок в элюенте, рН подвижной фазы и температуру термостата колонки. Для определения индивидуальных веществ изучали зависимости аналитического сигнала (площади пика) от концентрации по методу абсолютной градуировки.

Проводили идентификацию и определение фенольных соединений и флавоноидов в экстрактах ряда лекарственных растений. методом ГХ-МС с использованием библиотечных спектров, интегрированных в программно-аппаратный комплекс, были идентифицированы в водном экстракте зверобоя 4-гидроксибензойная, ванилиновая, протокатеховая кислоты, катехин и (-)-эпикатехин. Методом ВЭЖХ установлено содержание в водном экстракте зверобоя протокатеховой кислоты, (-)-эпикатехина и рутина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ р Юг 06-03-96660.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗОАТА НАТРИЯ И КОФЕИНА В НАПИТКАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

*Засухин А.С.**, *Шредер В.А.**, *Тумашов А.А.***

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького*

620083, Россия, г. Екатеринбург, ул. пр. Ленина, д. 51, www.usu.ru

***Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург*

620219, Россия, г. Екатеринбург, ГСП-147, ул. С.Ковалевской, д.20, www.ios.uran.ru

E-mail: azone@uralweb.ru

Бензоат натрия используется в качестве консерванта (условное обозначение – E211) при производстве безалкогольных и слабоалкогольных напитков, его присутствие позволяет увеличить срок хранения напитков без потери вкусовых качеств сроком до полугода. Кофеин используется в качестве стимулирующей нервную систему пищевой добавки в газированных напитках типа «Сola» и так называемых энергетических напитках. Кроме того, кофеин содержится в бутылированных чаях. По нормативам содержание бензоата натрия в безалкогольных и слабоалкогольных напитках не должно превышать 150 и 200 мг/л соответственно (СанПин 2.3.2.1293-03), а кофеина – 150 мг/л для напитков типа «Сola» и 400 мг/л для энергетиков (СанПиН 2.3.2.1078-01).

Целью настоящего исследования было определение бензоата натрия и кофеина в ряде напитков методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence. Анализ образцов проводился по рабочей методике, в основу которой был положен ГОСТ 30059-93. Условия хроматографирования: 1) колонка: Phenomenex Luna C18 (2), размером 250×4.6 мм и диаметром частиц 5 мкм; 2) подвижная фаза: 35 % ацетонитрила – 65 % 0.0125 М раствора KH_2PO_4 ; 3) скорость потока: 1.0 мл/мин; 4) детектирование: по поглощению в УФ-области спектра при длине волны 230 нм и 280 нм (для определения бензоата натрия и кофеина соответственно); 5) инжестируемый объем образца: 20 мкл. Результаты определения представлены в таблице ($n=3$, $p=0.95$):

Напиток	Содержание, мг/л	
	Кофеин	Бензоат натрия
«Кола» (ООО ПК «Ниагара»)	10.57±1.97	151.54±10.72
«Тархун» (ООО «Сеньорита»)	-	168.62±1.93
«Pepsi» (ООО «ПепсиКо Холдингс»)	114.04±4.69	-
«Coca-Cola» (ООО «Кока-Кола ЭйчБиСи Евразия»)	111.59±2.67	-
«Red Bull» (ООО «Ред Булл (Рус)»)	334.26±4.88	-
«Burn» (ООО «Кока-Кола ЭйчБиСи Евразия»)	358.08±13.07	-
«Jaguar», 9% этанола (ООО «Завод «Хэппилэнд»»)	317.29±2.32	152.25±2.41
«Lipton Ice Tea Peach» (ООО «ПепсиКо Холдингс»)	78.03±8.53	-
«Lipton Ice Tea Green» (ООО «ПепсиКо Холдингс»)	86.22±0.45	-

Из таблицы видно, что содержание кофеина не превышает нормированного значения, равного 150 мг/л для напитков «Кола», «Pepsi», «Coca-Cola», «Lipton Ice Tea Peach», «Lipton Ice Tea Green» и 400 мг/л для энергетиков «Red Bull», «Burn» и «Jaguar». Большинство рассматриваемых напитков не содержит бензоат натрия, что, по-видимому, связано либо с использованием других консервантов (например, сорбата калия в напитке «Burn»), либо в случае бутылированных чаев – с применением технологии (термическая обработка продукта под давлением), исключающей необходимость их применения. В напитках «Кола» и «Jaguar» содержание бензоата натрия находится в пределах допустимого значения, в напитке «Тархун» – заметно превышая норматив.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ АНИОНОВ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ

Сергеев Г.М., Елпашева Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
химический факультет, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

E-mail: GenMich@rambler.ru

Минеральные воды являются многокомпонентными системами, содержащими, в том числе, нормируемые анионы, находящиеся на разных полюсах токсичности. Сложность анализа минеральных вод заключается в том, достоверность результатов зависит от химического состава (влияние матрицы на селективность и чувствительность определения), концентрации и состояния (свободные или связанные формы) растворенных веществ.

Бромат-ионы определяли с применением хроматографа "844 UV/VIS Compact IC" с УФ-детектированием ($C_{дет}=1 \cdot 10^{-4}$ мг/л) и анионообменной колонкой "Phenomenex Star-Ion A 300TM HC" (100×10 мм; объем пробы 1000 мкл). Элюент: 0,1 М раствор H₂SO₄ (0,7 мл/мин). Постколоночный реагент – раствор, содержащий 0,26 М KI и 0,045 мМ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (0,25 мл/мин). Селективность анализа достигали за счет использования постколоночной реакции: $BrO_3^- + 9I^- + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$ и детектирования трийодид-ионов ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹·л; $\lambda = 352$ нм; $l = 1$ см).

Для определения F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻-ионов использовали хроматограф "Цвет-3006" с кондуктометрическим детектором ($C_{дет} = 10^{-3} - 10^{-1}$ мг/л). Применяли двухколоночный вариант ионной хроматографии ("ANIEKS-N" и "КУ-2×8", колонки 100×6 мм) и карбонатный элюент (2,8 мМ NaHCO₃ / 2,0 мМ Na₂CO₃). Объем пробы 50 мкл.

Объектами анализа являлись, главным образом, бутилированные природные питьевые столовые, лечебно-столовые и лечебные минеральные воды Европейской части России и Кавказского региона. Минерализация вод Кавказских источников составляла 3 – 10 г/л. Осуществляли периодический контроль (3/год) на протяжении 2006 – 2008 гг. не менее 3 партий вод одного наименования и 3-х проб из каждой партии.

Применяли образцы сравнения, матричный состав которых отвечал геохимическому типу анализируемой минеральной воды. Элюенты подвергали дегазации; термостатировали (20,0±0,2 °С) кондуктометрическую ячейку и хроматографические колонки. Перед анализом воду очищали от взвешенных частиц пропусканием через мембранный фильтр (0,45 мкм). Для освобождения от органических веществ использовали предколонку (50×6 мм) с сорбентом "SGX C-18".

По сравнению с требованиями ГОСТ в 5 – 10 раз расширены границы (C_н-C_в) определения анионов, в перечень которых включены бромид- и бромат-ионы. При относительной погрешности, не превышающей 20 %, допустимое кратное массовое отношение ионов составляет: для F⁻/Cl⁻ = 1/2000; HPO₄²⁻/Cl⁻ = 1/800; NO₃⁻/SO₄²⁻ = 1/200; Br⁻/SO₄²⁻ = 1/120. Суммарная относительная погрешность для концентраций искомым анионов на уровне (0,05–2) мг/л не превышала 15–20 %; в диапазоне (10– 100) мг/л: 5-10 %. Для бромат-ионов (10⁻³ – 10⁻² мг/л) погрешность анализа 5 – 7 %. Приведенные величины погрешностей ниже нормативных в 2 раза.

Установлено, что содержание F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ и Br⁻-ионов во всех исследованных водах не превышает регламентированных величин. Вместе с тем, в некоторых питьевых водах обнаружены высокотоксичные бромат-ионы (как результат обеззараживания воды обработкой озоном), концентрация которых в России не нормируется (требование ВОЗ – менее 1·10⁻² мг/л).

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Барышева С.В.,¹ Сорокина О.Н.,² Сумина Е.Г.,³ Петракова А.Н.,³ Прозанас О.Н.³

¹Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета

E-mail: BaryshevaSV@mail.ru

²Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова

E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

³Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии

E-mail: SuminaEG@yandex.ru

Известно, что большой группой биологически активных веществ являются флавоноиды (ФЛ), обладающие антиоксидантным, антиканцерогенными, антисклеротическими, противовоспалительными, антиаллергическими свойствами. Флавоноиды являются представителями группы полифенольных соединений и содержатся в растениях, пищевых продуктах и напитках растительного происхождения.

Целью работы является разработка простых, доступных и экспрессных методик определения ФЛ, содержащихся в лекарственных препаратах растительного происхождения и продуктах питания.

Объектами исследования служили: кверцетин (3,3',4',5,7 - пентагидроксифлавонон) и его гликозидное производное рутин (3 - рутинозид кверцетина) использованные в качестве стандартных веществ, а также образцы зеленого и черного чая, репчатого лука, софоры, прополиса. Пробоподготовку объектов осуществляли двухкратной экстракцией этанолом. Предварительно были установлены оптимальные параметры извлечения, включающие выбор экстрагента, время и кратность экстракции.

Разделение исследуемых соединений проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на полярных (Силуфол, Сорбфил на алюминиевой и полимерной подложках), слабополярных (Сорбтон – диол, Сорбтон – С₃) и неполярных (Полиамид - С₆, RP-C₁₈) пластинах. В качестве подвижных фаз (ПФ) апробировали органические растворители: ацетонитрил, изопропанол, бутанол, этилацетат, их смеси с водой и буферными растворами в различных соотношениях. Значения pH ПФ в интервале 3,5 – 7,0 создавали с помощью фосфатного, ацетатно-аммиачного и уротропинового буферных растворов. Проявление хроматографических зон флавоноидов осуществляли с помощью 5% - ного раствора хлорида алюминия и паров аммиака. Идентификацию ФЛ в растительном сырье проводили путем сравнения подвижностей хроматографических зон со значениями величин R_f стандартных образцов.

Установлено, что хроматографирование флавоноидов возможно как в нормально-фазовом (пластины Сорбфил), так и в обращенно-фазовом (пластины RP-C₁₈) режимах хроматографирования в водно-органических элюентах. В первом варианте оптимальной ПФ является система: этилацетат – уксусная кислота – уротропиновый буферный раствор pH=4,8 в соотношениях (70:10:20), во втором - изопропанол – уротропиновый буферный раствор pH=6,3.

Исследовано влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ (хлорид цетилпиридиния –К-ПАВ, додецилсульфат натрия (ДДС) – А-ПАВ и Тритон-Х-100 – Н-ПАВ) на хроматографические параметры ФЛ. Показано, что введение ДДС в мицеллярной концентрации в ПФ позволяет улучшить эффективность и селективность разделения сорбатов. Разработаны методики раздельного определения кверцетина и рутина в исследуемых объектах. Относительное стандартное отклонение S_r находится в интервале 0,010-0,012.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, заявка № 08-03-00725.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ИЗОКРАТИЧЕСКОЙ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ СМЕСИ ВИТАМИНОВ А,Е,D,K

Филимонов В.Н., Балятинская Л.Н.

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

E-mail: vladfilimonov@rambler.ru

Химическое строение жирорастворимых витаминов (ЖРВ) определяет их избирательную растворимость в неполярных и слабополярных органических растворителях. Наличие в их молекулярной структуре различных полярных функциональных групп позволяет предполагать, что нормально-фазовый вариант ВЭЖХ является перспективным методом исследования смесей данных сорбатов.

В работе изучены хроматографические системы разделения смеси жирорастворимых витаминов (А, Е, D₂, К₃) в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Исследования проводились на жидкостном хроматографе «Цвет» с УФ-детектором ($\lambda=254$ нм) при изократическом элюировании бинарными подвижными фазами (гексан с добавками полярных модификаторов различных групп селективности по Снайдеру: н-бутанол, хлороформ, 1,2-дихлорэтана, 1,4-диоксан, диэтиловый эфир) через стальную колонку (100×5,4 мм), заполненную силикагелем типа Silasorb-600. Количественное описание закономерностей удерживания жирорастворимых витаминов от мольной доли модификатора в бинарной подвижной фазе проведено в рамках уравнения универсальной квазихимической модели удерживания в ВЭЖХ. Установлено, что рассмотренные хроматографические системы обеспечивают эффективное разделение отдельных комбинаций витаминов.

Трехкомпонентный элюент, на основе н-гексана, готовили с добавками полярных сорбаторов: н-бутанола и 1,2-дихлорэтана. Поиск подвижной фазы оптимального состава 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». Результаты расчетов были проверены экспериментально. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными составляли не более 5%. Трехкомпонентный элюент оптимального состава обеспечивает эффективное разделение смеси с полным набором жирорастворимых витаминов в режиме изократической нормально-фазовой ВЭЖХ.

На базе оптимизированной хроматографической системы были разработаны методики оценки содержания жирорастворимых витаминов в поливитаминных фармацевтических препаратах, продуктах детского питания, косметических кремах и «мягких» и растительных маслах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Воейкова Т.А. , Тяглов Б.В. ¹, Краси́ков В.Д. ², Малахова И.И. ², Балушкин А.О. ³, Березкин В.Г. ³

1. ФГУП ГосНИИ Генетика, г. Москва, 1-й Дорожный пер., д. 1, b_tyaglov@genetika.ru

2. НТЦ "Ленхром", г. Санкт-Петербург, В.О.. Большой пр., д.31 lenhrom@hq.macro.ru

3. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, 117912, г. Москва, Ленинский пр., д.29,

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Тетрациклин (ТС), хлортетрациклин (СТС) и окситетрациклин (ОТС) являются наиболее важными для медицины и ветеринарии антибиотиками. Эти антибиотики имеют широкий спектр бактерицидного действия, ингибируют биосинтез белка в рибосомах. В промышленности ТС, СТС и ОТС получают с помощью микробиологического синтеза, штамм-продуцент ТС и СТС *Streptomyces aureofaciens*, ОТС продуцирует культура *Streptomyces rimosum*.

Ранее для определения тетрациклинов использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ) [1].

В настоящей работе для ускорения разделения ТС, СТС и ОТС был использован метод электроосмотической тонкослойной хроматографии. Для проведения эксперимента была сконструирована и смонтирована установка. Разделение антибиотиков было проведено в течение 5,0 мин. При 5,0 kV и величине тока 100 мкА. Следует отметить, что объем элюента был в 3-4 раза меньше, чем в случае классической ТСХ.

Количественную обработку полученных данных проводили на видеоденситометре "ДенСкан 04" (НТЦ "Ленхром"). Время обработки одной хроматограммы 1,5 мин., ПКО - 0.35 мкг в пятне, $8 < 5,0\%$, $n=3$, $r=0,95$.

[1] Краси́ков В.Д. Основы планарной хроматографии. СПб.: Химиздат., 2005. С. 147-148

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛАРЕОЛА В КОНКРЕТЕ ШАЛФЕЯ МУСКАТНОГО

Шепель Д.Ф., Повар И.Г., Шепель Ф.Г., Макаев Ф.З.

Институт химии Академии Наук Молдовы, ул. Академическая 3,

MD-2028 Кишинёв, Молдова,

E – mail: dianashepel@mail.ru

Одним из основных природных соединений шалфея мускатного (ШМ) является склареол, который представляет собой ценное промышленное сырьё в парфюмерии и компонент лекарственного и эфиромасличного растения. В литературе встречаются в основном химические методы количественного определения склареола, однако все они малопригодны для анализа в растительных объектах. ТСХ наиболее удобный метод определения индивидуальных веществ в смеси. Для разработки данного метода анализа исследовали хроматографические характеристики склареола в конкрене ШМ в зависимости от полярности растворителей и их смесей на незакрепленном слое полярного сорбента Al_2O_3 , I степени активности (толщина слоя 1,8 – 2,0 мм). Результаты полученных исследований представлены в таблице:

Таблица. Величины R_f склареола и сопутствующих соединений конкрена ШМ в зависимости от природы и состава подвижной фазы при ТСХ.

№ п/п	Система растворителей	Значения R_f				
		склареол	Компоненты ЭМ**			
			1	2	3	4
1	$CHCl_3$	0,08	0,24	0,37	0,56	0,75
2	Ацетон – $CHCl_3$ (0,5:10)	0,41	0,55	0,70	1,0*	1,0*
3	Изопропанол – $CHCl_3$ (1:10)	0,90	0,71	1,0*	1,0*	1,0*
4	Ацетонитрил – $CHCl_3$ (0,5:10)	0,46	0,64	0,74	1,0*	1,0*
5	Тetraгидрофуран – $CHCl_3$ (0,5:10)	0,12	0,35	0,49	0,62	0,78
6	Гексан – $CHCl_3$ – ацетон (5:3:2)	0,42	0,65	0,78	1,0*	1,0*
7	Нефрас (75-85 ⁰ C) – $CHCl_3$ – ацетон (5:3:2)	0,53	0,77	1,0*	1,0*	1,0*
8	Нефрас (64-70 ⁰ C) – $CHCl_3$ – ацетон (5:4:1)	0,38	0,78	0,90	1,0*	1,0*

Примечание: 1,0* - пятно находится на линии финиша; ** - эфирное масло; пластинки (5×12 см) с «мокрым» слоем сорбента сушили ($t=65^0C$) до полного испарения растворителя; 1 прогон для систем растворителей № 1-7 и 2 прогона – для № 8.

При использовании систем 1-3 и 5 значения R_f склареола и других компонентов эфирного масла ШМ увеличиваются, так как они слабо удерживаются на сорбенте с ростом элюирующей способности растворителя. Наибольшей элюирующей способностью обладает изопропанол и незначительная его добавка к $CHCl_3$ приводит к увеличению R_f склареола до 0,90. Tetрагидрофуран (ТГФ) и ацетонитрил имеют практически одинаковые значения $\epsilon^0(Al_2O_3)$, однако значительный дипольный момент ТГФ вносит наиболее существенный вклад в удерживание на сорбенте и R_f склареола уменьшается от 0,42 до 0,12 (в системах 4 и 5). Оптимальное разделение склареола от сопутствующих веществ конкрена ШМ происходит при 2-ом прогоне в одном и том же направлении в системе из доступных растворителей нефрас (64-78⁰C) – $CHCl_3$ – ацетон (5:4:1), полярность которой наименьшая по сравнению со всеми изученными системами. Данную систему можно использовать для количественного анализа склареола методом ТСХ в растительных экстрактах из шалфея мускатного.

LC-ICP-MS-ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В МОРЕПРОДУКТАХ

Перекотий В.В., Анисимович О.С., Темердашев З.А.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,

E-mail: analyt@chem.kubsu.ru

В настоящее время определение суммарного содержания элементов в объектах окружающей среды, безусловно, важно с точки зрения получения первичных сведений о химическом составе природных сред, однако более информативным и существенным является знание о химических формах присутствующих в них элементов. Поэтому развитие и совершенствование методической базы для определения микроэлементов в объектах окружающей среды на уровне их химических форм представляется актуальной задачей современной аналитической химии. Среди известных токсикантов серьезную экологическую опасность представляют соединения мышьяка, определение которых возможно методом ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

Целью настоящей работы являлось рассмотрение возможности определения мышьяка(III) и (V) в морепродуктах методом LC-ICP-MS. Исследования проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC20AD Prominence (колонка Transgenomic IC Sep AN2) и масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo XSeries2.

В ходе исследований разработана схема анализа морепродуктов (на примере осьминога) на содержание мышьяка(III) и мышьяка(V), включающая пробоподготовку образца методом СВЧ-экстракцией и хромато-масс-спектрометрическое определение мышьяка в экстракте. Выбор экстракционной системы осуществлялся на основании сравнения степени извлечения общего содержания определяемого элемента в условиях микроволновой экстракции. Установлено, что оптимальным экстрагентом является раствор азотной кислоты. Отработаны режимы СВЧ-экстракции: время, температура и мощность, и оценена степень экстракции методом СВЧ-кислотной минерализации образцов с последующим ICP-MS определением.

На стадии LC-ICP-MS определения форм мышьяка в качестве подвижной фазы использован карбонатный буферный раствор, который был применен ранее при испытаниях природных вод на содержание мышьяка(III) и мышьяка(V). При изучении влияния кислотности и концентрации элюента на времена удерживания арсенит- и арсенат-иона установлен оптимальный состав подвижной фазы.

Методом «введено-найдено» на образцах термически необработанного осьминога оценена правильность методики определения арсенит- и арсенат-иона. Результаты испытаний показали, что мышьяк, в основном, содержится в виде его органических форм (до 98%), концентрация мышьяка(V) составляет 0,7 мг/кг, мышьяка(III) – менее 0,1 мг/кг.

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСИСТЕМ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОРТИКОСТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

¹Сумина Е.Г., ²Сорокина О.Н., ¹Атаян В.З., ¹Афонина Д.О., ¹Белая Е.В.,

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,

E-mail: SuminaEG@yandex.ru

²Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,

E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

Методами колоночной и планарной жидкостной хроматографии изучено хроматографическое поведение кортикостероидных гормонов (прогестерона, преднизолона, дексаметазона и гидрокортизона) в мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах.

В качестве подвижных фаз (ПФ) использовали водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) (додецилсульфат натрия, ДДС, (аПАВ), бромид цетилтриметиламмония, ЦТА, (кПАВ), тритон X-100, ТХ-100 (нПАВ)) и молекул-рецепторов (β -циклодекстрин, β -ЦД, 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин, 2-ГП- β -ЦД). В варианте тонкослойной хроматографии (ТСХ) неподвижными фазами служили полярные (Сорбфил), слабополярные (Полиамид) и неполярные (RP-18) сорбенты. В варианте высокоэффективной хроматографии (ВЭЖХ) использовали колонки с неполярным сорбентом (C_{18}). На основании варьирования природы неподвижной фазы (НФ) и состава подвижной фазы в ТСХ и ВЭЖХ выбраны оптимальные хроматографические системы и условия их применения в ЖХ гормонов.

Установлено, что для определения кортикостероидов как в обращенно-фазовой ТСХ, так и в ВЭЖХ из всех исследуемых систем оптимальными подвижными фазами являются мицеллярные растворы ДДС, характеризующиеся наибольшей хроматографической эффективностью по сравнению с водно-ацетонитрильными и водно-изопропиловыми ПФ, а также элюентами, содержащими циклодекстрины. В обращенно-фазовом варианте ТСХ наилучшей является система ДДС – KCl – H₂O в соотношении компонентов (40:10:50), хроматографические зоны в которой характеризуются четкостью, компактностью и разрешенностью.

Найдено, что при хроматографировании кортикостероидов в указанной подвижной фазе число теоретических тарелок возрастает в 2-6 раз, что соответствует пропорциональному уменьшению ВЭТТ, значения ΔR_f между зоной основного вещества и примесей увеличивается в 1.5-2 раза по сравнению с водно-органическими ПФ.

При хроматографировании в МПФ найдено большее число зон разделяемых компонентов. Так, в случае дексаметазона в водно-органических (этанольных, изопропанольных и ацетонитрильных) ПФ наблюдается лишь две размытые зоны, а в мицеллярной подвижной фазе (ДДС:H₂O:KCl (40:50:10)) – четыре четкие зоны; для гидрокортизона – одна размытая зона в водно-органических ПФ и три – в МПФ. Для преднизолона число зон не меняется (две), однако в МПФ значительно повышается эффективность и селективность разделения. Разработаны методики оценки степени чистоты исследуемых гормонов.

На основе проведенных исследований разработаны ТСХ- и ВЭЖХ-методики определения женского полового гормона – прогестерона в лекарственных препаратах: суспензии “Депо-провера” и таблетках “Дюфастон”. Относительное стандартное отклонение S_r не превышает 0.07.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, заявка № 08-03-00725.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ (JWH-018, JWH-073 И CP 47, 497 C₈) В МОЧЕ И СЫВОРОТКЕ КРОВИ. 1. ОБРАБОТКА ПРОБ И АНАЛИЗ МЕТОДАМИ ГХ-МС И ВЭЖХ-МС/МС

¹Григорьев А.М., ²Савчук С.А., ¹Мельник А.А., ³Джурко Ю.А., ³Ершов М.Б. ⁴Никитина Н.М., ²Носырев А.Е., ³Веденин А.Н., ²Изотов Б.Н.

¹ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород, ул. Волчанская 159. E-mail chrzond4250@bel.ru

²ММА им. И.М.Сеченова, г. Москва, E-mail serg-savchuk@ya.ru.

³ГУЗ «Ярославская областная клиническая наркологическая больница», г. Ярославль

⁴ГУЗ «Наркологический диспансер Псковской области», г. Псков

⁵ООО "Интерлаб" Москва, Вадковский пер.д.1

Запрет на использование ряда соединений, проявляющих высокую афинность к каннабиноидным рецепторам млекопитающих и используемых в качестве компонентов курительных смесей («спайсы») привел к дополнению Списка наркотических средств и психотропных веществ (Список I). Крайняя ограниченность информации о метаболизации этих соединений и, следовательно, о возможности фиксации факта их употребления требует срочной разработки методик их определения в биологических объектах.

Представляемая работа основана на исследовании достаточно обширного биологического материала и заключается в идентификации и определении метаболитов указанных соединений методами ГХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС (QQQ) в исходном виде или после образования дериватов (триметилсилильных, TMS, ацетильных, AC и трифторацетильных, TFA). Кроме того, разработаны варианты подготовки проб (моча, сыворотка крови), позволяющие выполнять количественные определения и основанные на жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции перечисленных соединений и ряда их метаболитов из мочи и последующим анализом с помощью распространенных хромато-масс-спектрометров Agilent 6850-5973 (6890-5975) со слабополярными колонками HP-5ms (EVDX-5ms). Найдено, что соединения нафтоиндольного ряда (JWH-018, JWH-073) практически полностью метаболизируются в организме, в то время как циклогексилфенол CP 47, 497 C₈ может быть найден в моче в неизмененном состоянии. По предложенной методике был успешно проведен анализ серии реальных проб мочи при освидетельствовании лиц, подозреваемых в курении смесей «спайс».

№	Брутто-формула	[M ⁺]	Соединение	Индекс	Селективные ионы
1	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂	357	JWH-018 -M (-OH) 1	3512	155, 270, 284
2	C ₂₇ H ₃₁ NO ₂ Si	429	JWH-018 -M (-OH) 1 TMS	3498	270, 284, 414
3	—	429	JWH-018 -M (-OH) 2 TMS	3591	270, 284, 414
4	—	429	JWH-018 -M (-OH) 3 TMS	3552	144, 214, 412
5	—	429	JWH-018 -M (-OH) 4 TMS	3565	270, 284, 415
6	C ₂₆ H ₂₅ NO ₃	399	JWH-018 -M (-OH) 1 AC	3580	284, 296, 338
7	—	399	JWH-018 -M (-OH) 2 AC	3702	272, 284, 382
8	C ₂₇ H ₂₉ NO ₃ Si	443	JWH-018 -M (-COOH) TMS	3689	270, 284, 428
9	C ₃₀ H ₃₉ NO ₃ Si ₂	517	JWH-018 -M 2(-OH) 1 2TMS	3667	127, 155, 270
10	—	517	JWH-018 -M 2(-OH) 2 2TMS	3699	356, 373, 503
11	—	517	JWH-018 -M 2(-OH) 3 2TMS	3735	358, 372, 502
12	—	517	JWH-018 -M 2(-OH) 4 2TMS	3760	243, 358, 502
13	C ₂₆ H ₂₉ NO ₂ Si	415	JWH-073 -M (-OH) 1 TMS	3397	155, 285, 400
14	C ₂₄ H ₃₅ F ₃ O ₃	428	CP 47, 497 C ₈ (trans-) 2TFA	2296	161, 215, 329

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ (JWH-018, JWH-073 И CP 47, 497 C₈) В МОЧЕ И СЫВОРОТКЕ КРОВИ. 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАБОЛИТОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС (QTOF).

¹Москалева Н.Н., ²Савчук С.А., ³Григорьев А.М., ³Мельник А.А., ⁴Джурко Ю.А., ⁴Ершов М.Б.

¹Веденин А.Н., ²Изотов Б.Н.

¹ООО "Интерлаб", ²ММА им. И.М.Сеченова, г. Москва,

E-mail serg-savchuk@ya.ru.

³ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород, ул. Волчанская 159.

E-mail chrzond4250@bel.ru

⁴ГУЗ «Ярославская областная клиническая наркологическая больница», г. Ярославль

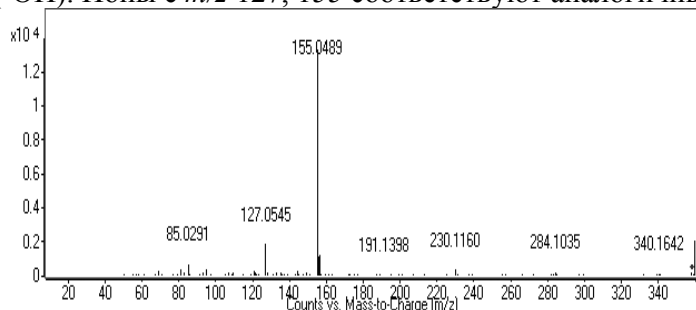
Учитывая то, что строгое выполнение правил идентификации подконтрольных соединений (встречный синтез, магнитно-резонансные методы, элементный анализ и пр.) может потребовать недопустимо большого времени, следует отметить, что совокупность имеющихся хромато-масс-спектральных способов подтверждения брутто-формул (а в ряде случаев и структур) этих соединений может дать достаточную информацию для выполнения практических определений.

Для подтверждения структуры ряда метаболитов JWH-018, выделенных из мочи применяли масс-спектрометрию высокого разрешения с использованием жидкостного хроматографа 1200, совмещенного с тандемным (квадруполь-времяпролетным) масс-спектрометром 6510 QTOF (Agilent) с программным обеспечением MassHunter. Анализ гидролизованных образцов мочи осуществляли при помощи чипа Agilent с колонкой Zorbax 80SB-C18 (75 мкл * 43 мм). Подвижная фаза – линейный градиент от 1.6 до 80 об. % ацетонитрила в 0.1 % водного раствора муравьиной кислоты, 50 мин, скорость потока 0.4 мкл/мин. MS/MS анализ проводили в режиме положительной ионизации, диапазон сканирования от 100 до 1000 *m/z*. Режим анализа Auto MS/MS, поиск целевых веществ осуществляли по массам предполагаемых кандидатов и дочерних ионов, а также сравнением полученных хроматограмм проб и контрольных образцов. Идентификация соединений подтверждается точной массой и спектром фрагментации предполагаемых метаболитов.

В четырех образцах мочи нами обнаружены соединения, характеристики которых (см. Таблицу) позволяют отнести их к метаболитам JWH-018 и сделать предположения относительно их структурных особенностей.

Соединение	[M+H]	Точная масса	Расхождение, ppm
JWH-018 –M (-OH)	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂	358.1802	0.21
JWH-018 –M 2(-OH)	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃	374.1751	-4.60
JWH-018 –M (-COOH)	C ₂₄ H ₂₁ NO ₃	372.1594	-0.73
JWH-018 –M (despentyl -OH)	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂	288.1019	-7.53

На рисунке приведен спектр дочерних ионов моногидроксилированного метаболита JWH-018 –M (-OH). Ионы с *m/z* 127, 155 соответствуют аналогичным ионам в спектре JWH-018.



ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ (JWH-018, JWH-073 И CP 47, 497 C₈) В МОЧЕ И СЫВОРОТКЕ КРОВИ. 3. ВЫЯВЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ JWH-018 В МОЧЕ КРЫС.

¹Савчук С.А., ²Григорьев А.М., ²Мельник А.А., ³Забирова И.Г., ³Суркова Л.А., ³Листвина В.П.,

³Самойлик Л.В., ³Рожанец В.В.

¹ММА им. И.М.Сеченова, г. Москва,

E-mail serg-savchuk@ya.ru.

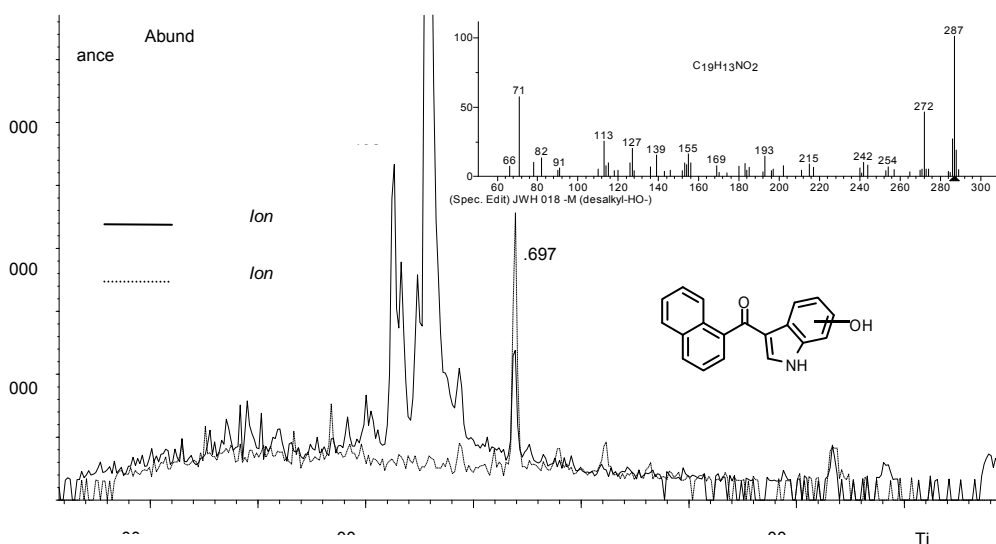
²ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород, ул. Волчанская 159.

E-mail chrzond4250@bel.ru

³ФГУ Национальный научный центр наркологии Росздрава, Москва

Целью работы было исследование действия концентрированного экстракта курительной смеси, содержащего синтетический каннабиноид JWH-018 на поведение крыс и выявление его метаболитов в моче. Этот подход обусловлен также особенностями поведения JWH-018 в организме млекопитающих, заключающимися в его достаточно быстрой и почти полной метаболизации. Дополнительные возможности представленного исследования возникают благодаря некоторым различиям метаболических путей человека и крыс, выражающиеся в возможности надежной идентификации тех метаболитов, которые являются минорными для человека и превалируют для крыс.

Экстракт курительной смеси с высоким содержанием JWH-018 вводили в брюшину крыс в виде суспензии в 2% водном растворе Tween-80. Через 3 часа после ведения суспензии и после фиксации отчетливого токсикологического эффекта животных помещали в метаболические кюветы для сбора мочи на 20 часов. Полученную мочу экстрагировали методом твердофазной экстракции после кислотного гидролиза и анализировали методами ГХ-МС (Agilent 5975) и ВЭЖХ-МС/МС (Agilent 6510 QTOF). Методом ГХ-МС нашли соединение (7.697 мин), предположительно идентифицированное как продукт дезалкилирования и окисления исходной структуры JWH-018. Спектр данного соединения содержит характеристичные ионы (m/z 127, 155), позволяющие предположить, что окисление происходило в индольной части молекулы. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения (QTOF) подтверждена структура гидроксилированного метаболита, масс-спектр низкого разрешения этого метаболита (Agilent 5975) приведен ниже.



ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИПИДНОЙ ФРАКЦИИ ПЕЛОИДОВ ТАМБУКАНСКОГО ОЗЕРА

Карагулов Х.Г.¹, Ушакова Л.С.², Гаврилин М.В.², Иванова Л.И.²

¹ООО «Бивитех», г. Нальчик; ²ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Росздрава», г. Пятигорск, пр. Калинина, 11

E-mail: uchakova2002@yandex.ru

Пелоидодермию можно отнести к одному из самых древних методов лечения различных заболеваний. Пелоиды озера Тамбукан, расположенного в 12 км к югу-востоку от Пятигорска, относят к илово – сульфидным грязям материкового происхождения. Вещества, входящие в их состав обладают противовоспалительным, регенерирующим и бактерицидным действием. Органические вещества, сформированные в результате трансформации фито- и зоопланктона, содержат липиды.

Цель работы: изучение качественного и количественного состава некоторых компонентов липидной фракции пелоидов Тамбуканского озера.

Липидную фракцию грязи Тамбуканского озера получали экстракцией различными растворителями из воздушно-сухой серой грязи. Выделение нейтральных липидов проводили петролейным эфиром (40-60 °С), используя метод настаивания при комнатной температуре. Состав неполярных липидов определяли методом ТСХ на пластинках «Силуфол УФ 254» (ЧР) в системе растворителей гексан-диэтиловый эфир – 7 : 3. После хроматографического разделения пластинку извлекали из камеры, сушили в вытяжном шкафу до полного удаления растворителя, проявляли в иодной камере. На пластинке выявлены зоны моноацилглицеридов, диацилглицеридов, свободных жирных кислот, триацилглицеридов, сложных эфиров тритерпеновых соединений, углеводов. Рассчитаны значения R_f.

Жирнокислотный состав хлороформного экстракта пелоидов определяли методом ГЖХ по ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава» и по методике фармакопейной статьи ФС 42-0163339002. Разделение и идентификацию компонентов проводили на газовом хроматографе «Цвет 500» с пламенно-ионизационным детектором, длина стеклянной колонки 2,0 м, внутренний диаметр 0,3 см, твердый носитель инертон super фракция 0,16 – 0,2 мм (Чехия), неподвижная фаза Реоплекс 400 в количестве 10% от массы твердого носителя. Условия хроматографирования: температура термостата колонок – 190 °С, испарителя – 250 °С, термостата детектора – 250 °С. Скорость подачи газа – носителя (азота) – 30 мл/мин, водорода – 30 мл/мин, воздуха – 300 мл/мин.

Компоненты идентифицировали по стандартным образцам (Sigma) метиловых эфиров жирных кислот. В липидной фракции идентифицированы и количественно определены методом внутренней нормализации митистиновая, пентадекановая, пальмитиновая, гептадекановая, стеариновая, олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты. Наибольшее содержание – 22,7% соответствует линолевой кислоте.

В результате проведенных исследований установлен качественный и количественный состав компонентов липидной фракции пелоидов Тамбуканского озера.

РАЗРАБОТКА ВЭЖХ-МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСТОРОННИХ ПРИМЕСЕЙ В СУБСТАНЦИИ ДИБОРНОЛА

Назмутдинова Е.Е.¹, Струкова Е.Г.², Краснов Е.А.¹, Ефремов А.А.²

¹ Сибирский государственный медицинский университет, 634050 г. Томск, ул. Московский тракт 2,

E-mail: nazmutdinova_ee@mail.ru

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Диборнол (4-метил-2,6-диизоборнилфенол) – новый полусинтетический антиоксидант, обладающий антитромбогенным и нейропротекторным действием [1]. Синтез диборнола осуществляют путем алкилирования *n*-крезола камфеном в присутствии катализатора *n*-крезолята алюминия при температуре 180°C в течение 6 ч. После перекристаллизации из горячего этанола выделяют целевой продукт 4-метил-2,6-диизоборнилфенол. В качестве побочного продукта реакции возможно образование моноалкилированного *n*-крезола [2]. Целью настоящей работы явилась разработка и валидация ВЭЖХ-методики определения посторонних примесей в субстанции диборнола.

Определение посторонних примесей проводили методом обращенно-фазной ВЭЖХ, при этом использовали следующее оборудование: высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent Technologies 1200, снабженный диодно-матричным детектором, колонка Zorbax Eclipse XDB C-18, 5 мкм, размер 4,6×150 мм. Условия для аналитических определений: температура термостата колонки – 40°C, подвижная фаза вода:ацетонитрил в соотношении 0:40 в режиме градиентного элюирования до соотношения 95:5 в течение 4 мин, скорость потока 1,2 мл/мин, затем вода:ацетонитрил в соотношении 95:5 в режиме изократического элюирования, скорость потока 1,5 мл/мин, длина волны детектирования – 282 нм, объем пробы 20 мкл, время анализа – 15 мин. В работе использовали рабочий стандартный образец диборнола, образцы примесей 4-метил-6-изоборниленола и *n*-крезол фирмы Fluka (Германия), образцы шести опытных серий субстанции диборнола, синтезированных в Институте химии Коми НЦ УрО РАН. Стандартный раствор диборнола готовили по следующей методике: точную навеску около 25 мг РСО диборнола растворяли в ацетонитриле в мерной колбе вместимостью 25 мл на ультразвуковой бане. По этой же методике готовили испытуемые растворы опытных серий диборнола и растворы примесей. Затем готовили модельные растворы РСО диборнола с содержанием примесей 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1%.

Таблица 1. Метрологические характеристики методики определения примесей

Примесь	Область линейности, мг/мл	Коэффициент регрессии	Уравнение линейности	Предел обнаружения, мг/мл (S/N≥3)	Предел количественного обнаружения, мг/мл (S/N≥10)
<i>n</i> -крезол	0,0001-0,01	R=0,999	y=134,54·x – 1,57	0,0001	0,0005
4-метил-6-изоборнилфенол	0,0001-0,01	R=0,999	y=91,13·x + 0,72	0,0001	0,0005

При оценке воспроизводимости величины относительного стандартного отклонения не превышали 1,5%, что говорит о хорошей воспроизводимости методики.

1. М. Б. Плотников, В. И. Смольякова, И. С. Иванов и др., Бюлл. эксп. биол. и мед., 145(3), 296 – 298 (2008).

2. И. Ю. Чукичева, А. В. Кучин, Рос. хим. ж., 48(3), 21 – 36 (2004).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

Сурсякова В.В.¹, Бурмакина Г.В.¹, Рубайло А.И.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

660049 Красноярск, ул. К. Маркса, д. 42,

²*Сибирский федеральный университет,*

660041 Красноярск, пр. Свободный, д. 79

E-mail: viktoria_vs@list.ru

Фенол и его производные токсичны и уже при концентрации на уровне нескольких мкг/л ухудшают вкус и запах воды. Для этого класса соединений характерно их более высокое содержание в водах бассейна реки Енисей по сравнению с другими наиболее распространенными приоритетными органическими загрязнителями. Происхождение фенолов может иметь как природный (выделение из древесины при гниении и продуцирование водорослями), так и антропогенный характер. Так, строительство гидроэлектростанций (ГЭС), таких как Красноярская, Саяно-Шушенская, Усть-Илимская ГЭС и другие, сопровождалось затоплением огромных территорий без полной вырубке лесных массивов. Это привело к загрязнению водохранилищ и воды реки Енисей фенолами, образующимися в результате разложения затопленных миллионов кубических метров древесины на корню. В настоящее время ведется строительство Богучанской ГЭС, что приведет к еще большему затоплению территории и еще большему загрязнению фенолами воды бассейна реки Енисей. И хотя влияние ГЭС на экологию близлежащих территорий изучается достаточно подробно, данный аспект их влияния, связанный с загрязнением вод фенолами, до настоящего времени не изучен.

Определение содержания индивидуальных фенолов в питьевой воде г. Красноярск проводилось последний раз в 90-х гг. XX века методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Было установлено, что содержание фенола и крезолов зачастую превышает значение ПДК в несколько раз. В последние 10 – 15 лет подобных исследований не проводилось, однако определение общего содержания фенолов в поверхностной воде р. Енисей и его притоков показывает устойчивое загрязнение вод фенолами с превышением ПДК от 1,5-2 до 5-10 раз.

Все измерения проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent HPLC 1200 Series с масс-спектрометрическим детектором LC/MSD VL (Agilent Technologies, USA). Разделение проводили на колонке Zorbax eclipse XDB-C18, 4,6*150 мм, 5 мкм. В качестве подвижных фаз использовали А – водный раствор уксусной кислоты, рН 3-4, В – ацетонитрил (Криохром; Ратгеас). Оптимизирована скорость изменения соотношения растворителей в процессе записи одной хроматограммы, подобраны оптимальные длины волн детектирования для индивидуальных фенолов и оптимальные условия масс-спектрометрического детектирования; установлены диапазоны измеряемых содержаний и границы относительной погрешности определения концентраций. С целью извлечения и концентрирования фенолов из воды использовали трехступенчатую процедуру экстракции для очистки экстракта от нейтральных органических соединений, которые могут иметь близкие к исследуемым фенолам времена удерживания: экстракцию метиленхлоридом, реэкстракцию щелочью и повторную экстракцию метиленхлоридом.

С использованием разработанной методики проведено определение фенола и его производных в воде реки Енисей и питьевых водах г. Красноярск.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАУЦИНА МЕТОДОМ ВЭЖХ В КОМПЛЕКСАХ ВКЛЮЧЕНИЯ

Максименко Е.В., Филонова О.В., Борисенко Н.И.

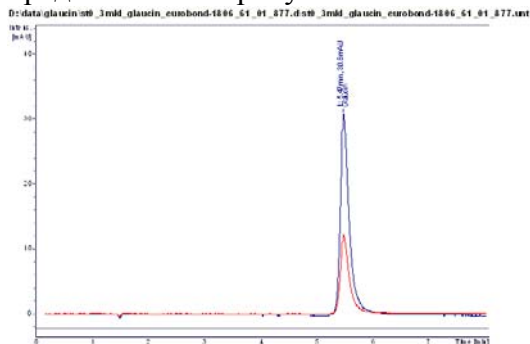
Научно-исследовательский институт Физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

В настоящее время ВЭЖХ широко используется для определения алкалоидов в токсикологических, фотохимических исследованиях, анализе метаболитов и других областях. При создании новых лекарственных форм очень перспективным является капсулирование действующего вещества с другим компонентом за счет физико-химического взаимодействия, например глауцином (получение комплекса).

Глауцин относится к апорфиновым алкалоидам. (+)-Глауцин ((S)-5,6,6a,7-тетрагидро-1,2,9,10-тетраметокси-6-метил-4H-добензо [de,g] хинолин) – апорфиновый алкалоид, выделяемый из мачка желтого (*Glaucium flavum*) является противокашлевым препаратом центрального действия. Входит в состав противокашлевых препаратов бронхолитин и брехитусен [1]. Для точной оценки количества глауцина (ГЛ) нами было разработано его количественное определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Исследование проводилось на жидкостном хроматографе «Agilent 1200 LC-SPE» в обращеннофазном варианте, оснащенный УФ-детектором, работающем в диапазоне длин волн от 195 до 950 нм.

Анализ алкалоидов, входящих в состав водных экстрактов растительного сырья, успешно проводят с использованием обращеннофазной хроматографии, в которой в качестве носителя неподвижной фазы используется силикагель с привитой фазой C₁₈, а в качестве подвижной фазы – смесь воды или фосфатного буфера и ацетонитрила или метанола [2]. Экспериментально была выбрана аналитическая колонка PRONTOSIL Eurobond с привитой фазой C₁₈ 5µm, 125*4 мм (фирма Bischoff Chromatographi). Были выбраны следующие условия хроматографирования: температура колонки - 25°C; скорость элюента–0,8 мл/мин; состав подвижной фазы: 0.03М КН₂РO₄ : ацетонитрил -74:26; длина волны–220 и 280нм; время анализа–9 мин.; объем пробы–1,00 мкл. Количественное определение глауцина проводили по методу абсолютной калибровки. Уравнение градуировочной зависимости: $S_{\text{пика}} = 35.6963C - 191.71$; $r = 0,9999$. Максимальная относительная ошибка составляет 1,24%. Минимально определяемая концентрация равна 5мкг/мл. Хроматограмма стандартного раствора глауцина с концентрацией 50мкг/мл в метаноле представлена на рисунке ниже.



Работа выполнена в Научно-образовательном эколого-аналитическом Центре Юга России ЮФУ при финансовой поддержке Фонда CRDF и Министерства образования и науки РФ по российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование» и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Рособразования РФ (проекты РНП 2.2.2.2.3915, ВР3С04, ВР4М04).

Литература:

1. Минина С.А., Каухова И.Е. «Химия и технология фитопрепаратов». М.: Издательский дом «ГЭОТАР-МЕД», 2004, С. 460-464
2. High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Glaucine in *Glaucium Flavum* Crantz, B.Pekic, Z.Lepojevic, b.Slavica, S.M.Petrovic, Friedr. Viewed, 1986, Sohn Verlagsgesellschaft mbH.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САПОНИНОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТАХ

Тихомирова К.С., Филонова О.В., Ветрова Е.В., Максименко Е.В., Борисенко Н.И.,
Борисенко Р.Н.,

Научно-исследовательский институт Физической и органической химии Южного
Федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

Определение сапонинов в растительных экстрактах проводят в основном методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для качественной и количественной оценки сапонинов необходимы методики разделения смесей на индивидуальные компоненты. Анализ соединений проводили в обращеннофазовом режиме (HPLC-DAD “Agilent-1200”, колонка Eurobond C18, 4×125 мм 5,0 мкм), при скорости потока 1мл/мин и температуре 28⁰С. Для дополнительной идентификации детектирование проводили при различных длинах волн 200, 210 и 254 нм. [1]

Для разделения сапогенинов достаточно изократического режима хроматографического анализа. В качестве подвижной фазы использовали смесь Ацетонитрил : 0,01н H₂SO₄ в соотношении 60:40. Результаты показывают, что при уменьшении полярности тритерпеновых сапогенинов в ряду: хедерагенин> глицирретиновая кислота> олеаноловая кислота, время выхода данных соединений увеличивается.

Для разделения смеси сапонинов, а так же для совместного определения как сапонинов так и их агликонов, были подобраны условия уже в градиентном режиме (градиент CH₃CN-0,01 н H₂SO₄ от 5 до 80 об. %). Результаты так же иллюстрируют ярко выраженную зависимость между полярностью соединений и их хроматографическим поведением. А именно, при уменьшении полярности тритерпеновых сапонинов (за счет уменьшения количества углеводных остатков) в ряду: сапонины мыльнянки>сапонины плюща>сапонины аралии> сапонины солодки (глицирризиновая кислота), время выхода данных соединений увеличивается. Результаты приведены в таблице.

Работа выполнена в НОЦ Юга России ЮФУ при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Рособразования РФ по Российско-американской программе “BRHE”, а также в рамках проектов РНП 2.2.2.2.3915, ВРЗС04, ВР4М04.

Таблица. Сравнение поведения тритерпеновых соединений в градиентном режиме хроматографии

Сапонины		Количество углеводных остатков, n	Время выхода (RT), мин.
мыльнянки	сапонин А	9	0,80
	сапонин Б	8	1,36
плющ	хедерокозид С	5	11,98
Аралии	аралозид С	3	12,54
	аралозид В	4	12,74
	аралозид А	4	13,05
Солодка	глицирризиновая кислота	2	13,37
Агликон аралозидов	Олеаноловая кислота	0	21,41

Литература: 1. «Хроматографическое разделение аралозидов из экстракта корня аралии маньчжурской посредством градиентного элюирования» О.В. Филонова, К.С. Тихомирова, Е.В. Ветрова, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко, Р.Н. Борисенко. М-лы V международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов, Ростов-на-Дону, 2009, с.124]

АНАЛИЗ КАЧЕСТВА РОССИЙСКОГО ПРЕПАРАТА РАСТАН® В СРАВНЕНИИ С ЗАРУБЕЖНЫМИ АНАЛОГАМИ ГЕНОТРОПИН® И ХУМАТРОП® МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Кононова Н. В., Бобрускин А. И., Панкеев Н. Н.

Российская фармацевтическая компания ЗАО «Мастерклон» 127473, г. Москва, 1-ый Волконский пер., д. 11, стр.2

В настоящее время рекомбинантный гормон роста человека (рГРЧ) широко применяется, как в медицинской практике, так и в спортивной медицине. Главными требованиями, предъявляемыми в медицине к готовым лекарственным формам (ГЛФ), содержащим генно-инженерные белки, являются чистота и структурная целостность. Эти же параметры определяют и их конкурентоспособность.

Для молекулы рГРЧ известны такие модификации, как дезамидированные остатки аспарагина, возникающие в результате прямого гидролиза или гидролиза через циклический сукцинимидный интермедиат с формированием различного количества L-asp-hGH, L-iso-asp-hGH, D-asp-hGH и D-iso-asp-hGH. Присутствие в ГЛФ подобных «родственных» примесей снижает активность препарата и вызывает нежелательные побочные реакции у пациентов. Обнаружение примесей модифицированного рГРЧ в ГЛФ позволяет выявить некачественные препараты, а также случаи допинга при нелегальном использовании рГРЧ в спорте.

Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа российского препарата рекомбинантного гормона роста человека (Растан®, Фармстандарт, Россия) с двумя аналогами зарубежного производства, существующими на Российском фармацевтическом рынке в настоящее время, такими как Генотропин® (Пфайзер Хелс, США) и Хуматроп® (Эли Лилли, США). Для оценки качества препаратов использовали методы обращенно-фазной хроматографии и капиллярного электрофореза.

В результате проведенных исследований было установлено общее содержание дезамидированных форм. Во всех трех препаратах оно было различным, но не превышало пороговое значение 6 %. Так в Генотропине® (Пфайзер Хелс, США) было отмечено наименьшее содержание дезамидов, которое составляло около 1 %. Хуматроп® (Эли Лилли, США) содержал около 6 % указанных примесей, а Растан®, (Фармстандарт, Россия) – 2,5 %. Также нами было определено, что все исследуемые препараты имеют идентичную полипептидную структуру.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что российский препарат Растан® (Фармстандарт, Россия) не уступает в качестве своим импортным аналогам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В АЛКОГОЛЬНЫХ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Третьяков А.В., Амелин В.Г., Подколзин И.В.

Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»)

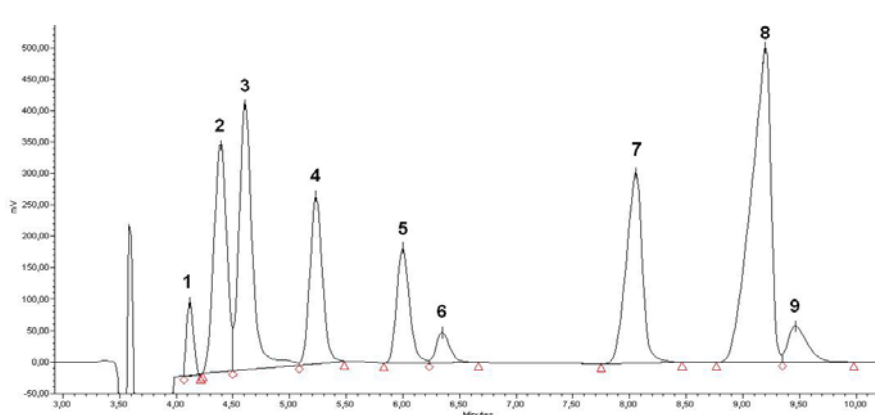
600901, Россия, г. Владимир, мкр. Юрьевец,

E-mail: tretyakov@arriah.ru

Большинство продуктов питания содержат разные пищевые добавки с классификатором Е (100-1000). Органические кислоты (винная Е334, муравьиная Е236, молочная Е270, уксусная Е260, янтарная Е363, яблочная Е296, фумаровая Е297 и лимонная Е330) также подпадают под эту классификацию и играют роль консервантов, антиокислителей и могут также естественно содержаться в продуктах питания.

Обращено-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является наиболее эффективной при определении слабых органических кислот, поскольку позволяет за один анализ определить широкий спектр компонентов. В данной работе показана возможность качественного и количественного определения девяти органических кислот: щавелевой, винной, муравьиной, молочной, уксусной, янтарной, яблочной, фумаровой и лимонной методом обращено-фазовой ВЭЖХ.

Использовали систему ВЭЖХ «Breeze» (Waters) с кондуктометрическим и рефрактометрическим детекторами. Параметры хроматографической системы и условия анализа: колонка - Knauer ProntoSIL C18 AQ 300×3 мм; размер зерна сорбента - 3 мкм; диаметр пор – 120 Å; подвижная фаза - раствор 5 мМ сульфата лития (рН=2,8); скорость потока – 0,5 мл/мин. Установлено, что кондуктометрический детектор более чувствителен для определения органических кислот. Вторым ограничением на использование рефрактометрического детектора является мешающее влияние углеводов и этилового спирта в объектах исследования. Концентрация мешающих веществ может на 1-2 порядка превышать содержание органических кислот и, таким образом, за счет наложения соответствующих пиков мешает определению целевых компонентов. Применение детектора по электропроводности исключает влияние сахаров на идентификацию кислот, однако пик этанола перекрывает пик уксусной кислоты, поэтому этанол из алкогольных напитков перед хроматографированием удаляли выпариванием на ротационном испарителе. Хроматограмма (кондукто-метрический детектор) представлена ниже:



- 1- щавелевая
- 2- винная
- 3- муравьиная
- 4- яблочная

Диапазон определяемых содержаний 0,5-100 мг/л по каждой из кислот. Разработана методика определения

органических кислот в соках (яблочной, лимонной, молочной), в винах (винной, молочной, уксусной, янтарной, яблочной, лимонной) и пиве (щавелевой, винной, муравьиной, молочной, уксусной, янтарной, яблочной, фумаровой и лимонной). Установлены метрологические характеристики методики.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4,6-ТРИХЛОРФЕНОЛА В КРАСНОМ ВИНЕ

Юрасов Н.А., Русанова Т.Ю., Горячева И.Ю.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, Институт химии, 1 корпус*

E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

2,4,6-Трихлорфенол (ТХФ) - один из пяти хлорфенолов, характеризующихся значительными токсичными свойствами и являющихся потенциальными канцерогенами. Основным источником ТХФ в винах являются натуральные бутылочные пробки. Существует несколько различных причин появления ТХФ в пробках, включая использование фунгицидов, гербицидов, деревозащитных средств, моющих продуктов при производстве и хранении. ТХФ – основной прекурсор 2,4,6-трихлоранизола, который даже при очень низких концентрациях может придавать вину неприятный затхлый запах. Таким образом, необходим контроль ТХФ в винах. Целью данной работы явилась разработка условий хромато-масс-спектрометрического определения ТХФ в винах.

Для определения ТХФ методом ГХ-МС использовали концентрирующие патроны Диапак С16М. Колонку кондиционировали 2 мл 96% (об.) этанола и 2 мл 10% (об.) этанола. Затем пропускали через нее 10 мл вина, после чего картридж высушивали. ТХФ вымывали 0,5 мл дихлорметана.

Газохроматографическое разделение компонентов смеси и определение ТХФ проводили с помощью газового хроматографа TRACE GC, соединенного с масс-детектором (TRACE DSQ) фирмы ThermoFinnigan. Использовали хроматографическую колонку марки TR-5MS (длина 30 м, диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мкм), режим газо-потока - без сброса пробы. Температура инжектора и детектора составляла 250 и 200 °С, соответственно. Хроматографическое разделение проводили при следующих температурных параметрах: 1) термостатирование при 50°С в течение 5 мин; 2) нагрев со скоростью 1.5°С/мин до 100°С и термостатирование при данной температуре в течение 3 мин; 3) нагрев со скоростью 30°С/мин до 250°С и термостатирование в течение 5 мин. Включение детектора осуществляли через 30 мин после закола образца. Температура трансферной зоны составляла 250°С. В качестве подвижной фазы использовали гелий 99.995 % чистоты. Скорость потока гелия составляла 1,2 мл/мин. Проводили SIM сканирование по ионам 196, 198, 200 с задержкой с интервалом 100 мксек. Объем вкальваемой пробы – 5 мкл. Предел обнаружения 2,4,6-трихлорфенола составил порядка 2 нг/мл.

С использованием разработанной методики проанализированы 7 образцов вин («Frontera Cabernet Sauvignon», «Tcherga rose» Болгария, «Madera», Cahors, Caberne, «Espanta» Испания, домашнее вино), в трех из которых обнаружен ТХФ.

Метод использован в качестве подтверждающего при разработке иммунохимической тест-системы для совместного определения Охратоксина А и ТХФ в красном вине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-91168-ГФЕН_а).

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

Струкова Е.Г., Ефремов А.А.
Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
E-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

На сегодняшний день очевидно, что образование свободных радикалов кислорода является одним из универсальных патогенетических механизмов различных вариантов повреждения клетки, которые угнетают клеточный и гуморальный иммунитет. Развитие этого окисления может быть прекращено с помощью антиоксидантов, выделяемых из возобновляемого растительного сырья, к которым относятся эфирные масла, флавоноиды, дубильные вещества, антоцианы, некоторые группы витаминов и другие.

В данной работе исследована антиоксидантная активность (АОА) ряда эфирных масел дикорастущих растений Сибири по ингибированию процесса автоокисления гексеналя-2, которую определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

В 30 мл гексана растворяли 90 мкл гексеналя-2. Растворы разделяли на аликвоты по 1 мл, которые помещали в стеклянные пробирки объемом 2 мл (контрольный образец). К растворам альдегидов добавляли эфирные масла в количествах 5 мкл, 25 мкл и 50 мкл каждого масла, а именно: эфирного масла сосны сибирской, пихты сибирской, можжевельника сибирского, дягиля лекарственного (семена), тимьяна енисейского, мяты перечной, Melissa лекарственной и укропа пахучего. Концентрацию гексеналя-2 в исходной смеси и после 10, 20 и 30 суток выдерживания определяли методом хромато-масс-спектрометрии (хроматограф Agilent Technologies 7890 GC с использованием квадрупольного масс-спектрометра 5975 C). С использованием этого метода установлено, что гексеналя-2 самоокисляется кислородом воздуха до 2-гексеновой кислоты, а кроме того способен восстанавливаться в присутствии некоторых эфирных масел до 2-гексенола.

По АОА все исследованные масла можно расположить в ряд: эфирное масло Melissa лекарственной > мяты перечной > сосны сибирской > укропа пахучего > тимьяна енисейского > дягиля лекарственного > пихты сибирской > можжевельника сибирского. Максимальное значение замедления скорости самоокисления достигает $97,4 \pm 0,5\%$.

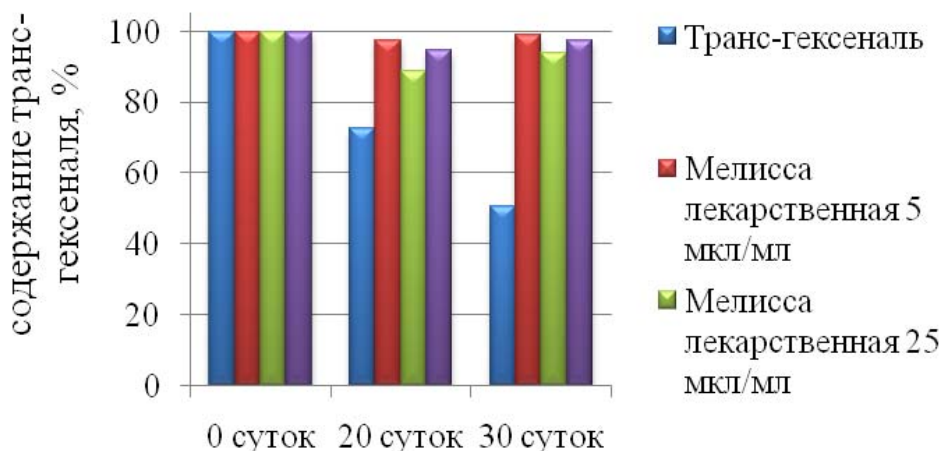


Рис. 1. Антиоксидантная активность эфирного масла Melissa лекарственной.

ВЭЖХ-УФ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОАМИДОВ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛА, 1,3,4-ТИАДИАЗОЛА, 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Алешина Н.В., Черновьянц М.С.

Южный федеральный университет

344090 г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7, chernov@sfedu.ru

Тиоамиды на основе тиазола, 1,3,4-тиадиазола, 1,2,4-триазола широко известны как лиганды комплексообразования, аналитические реагенты в протеомике, материалы матрицы в масс-спектрометрии при десорбционной ионизации и биологически активные агенты.

Целью нашей работы являлась разработка высокочувствительной и избирательной методики определения 2-меркапто-тиазола (I), 2-меркапто-1,3,4-тиадиазола (II), 2-меркапто-5-метил-1,3,4-тиадиазола (III), 3-меркапто-1,2,4-триазола (IV) методом ВЭЖХ-УФ.

Разделение и количественное определение тиоамидов выполняли на жидкостном хроматографе “Хромос ЖХ-301” (ЗАО “Синтеко”) с детектором “UVV 104M” (ЗАО “НПКФ Аквилон”). Использовали колонку размером 150 × 4 мм, заполненную обращеннофазовым сорбентом Диасфер-110-С18 с размером частиц 5 мкм (ЗАО “БиоХимМак СТ”). Для приготовления подвижной фазы (ПФ) использовали ацетонитрил ос. ч. и водный раствор ацетатного буфера с рН 4.70 в объемных отношениях 5:95. Хроматографировали при расходе ПФ 1 мл/мин. Детектирование определяемых компонентов проводили в соответствующих максимумах светопоглощения субстанций I (320 нм), II (305 нм), III (310 нм), IV (260 нм). В представленной работе подобраны оптимальные условия обращенно-фазового ВЭЖХ-УФ раздельного количественного определения субстанций. ВЭЖХ-анализ соединений занимает не более 8 минут. Хроматографические пики хорошо сформированы и разделяются до базовой линии.

Количественное определение тиреостатиков проводили методом внешних стандартов с использованием линейной зависимости высоты пика (h) от концентрации определяемого вещества (c). Градуировочные функции линейны в широком диапазоне концентраций: 0.47-11.72; 0.47-11.82; 0.53-13.22; 0.40-10.11 мкг/мл соответственно для соединений I, II, III и IV. Времена удерживания (τ), параметры градуировочных графиков ($h=a \cdot c+b$) и метрологические характеристики методики определения приведены в таблице 1.

Предлагаемая методика определения тиоамидов методом ВЭЖХ-УФ отличается хорошей прецизионностью и правильностью результатов, простотой и экспрессностью и отвечает требованиям, предъявляемым к современным методам мониторинга лекарственных препаратов и биообъектов.

Таблица 1.

Соединение	τ , мин	Параметры градуировочного графика			S_r , %	D , %	ПрО, мкг/мл
		a	b	ρ			
I	3.72	10.2171	-16.9403	0.989	1.2	-5.0	0.45
II	2.99	15.3302	-27.5782	0.996	1.1	4.9	0.43
III	7.03	6.7827	-11.0509	0.995	1.0	-1.5	0.50
IV	1.42	16.4840	-2.8716	0.997	1.4	3.3	0.37

АНАЛИЗ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ ГРУППЫ ТРИАЗОЛОВ В ВИНОГРАДНЫХ ВИНАХ

Антоненко М.В., Марковский М.Г.

Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук

350901, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, 39.

E-mail: info@markovsky.ru

Цель исследований – модификация метода определения пестицидов группы триазолов в виноградных винах, в которой бы сочеталась простота процедуры определения с максимальной надежностью получаемых результатов. В рамках настоящей работы впервые в России изучались возможности быстрой и эффективной пробоподготовки виноградных вин для определения указанных пестицидов с помощью твердофазной экстракции (ТФЭ) [1].

В выборе соответствующего сорбента для экстракции пестицидов были учтены как свойства (гидрофобность, полярность) аналита и сорбента, так и различные виды взаимодействия между ними. В проведенных экспериментах по извлечению триазолов из виноградных вин использовали концентрирующие патроны Диапак модификации Тип-1. Образец вина пропускали через патрон Диапак, заполненный гидрофобным сорбентом с привитыми группами С18 с целью обеспечить прочное поглощение интересующих веществ. Последующая промывка и элюирование растворителем позволила как устранить значительное количество мешающих примесей, так и сконцентрировать пестициды.

Для количественного определения пестицидов последних поколений триазольного химического класса на следовом уровне был использован метод капиллярного электрофореза [2].

На основании проведенных исследований предложен современный метод пробоподготовки виноградных вин для определения пестицидов триазольного химического класса. ТФЭ в большей степени обеспечивает количественное выделение, очистку, концентрирование и извлечение триазолов из определяемых объектов (виноградных вин) и их отделение от мешающих компонентов.

Внедрение метода ТФЭ позволило существенно усовершенствовать методологию исследований и разработать новый метод определения триазолов в винах с помощью капиллярного электрофореза. Основные преимущества предлагаемой методики определения триазолов капиллярным электрофорезом от классической газовой хроматографии заключаются в сокращении времени на проведение анализа, более простой пробоподготовке, а также возможности проведения этого испытания с высокой степенью сходимости и воспроизводимости на более распространенном оборудовании.

Литература:

1. M. Zief. Sample Preparation Technology, Zymark Corp., 1982.

2. Гугучкина Т.И., Якименко Е.Н., Марковский М.Г., Антоненко М.В. Качество виноградного сырья и экологическая безопасность винодельческой продукции // Виноделие и виноградарство, №1/2009.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСПАРИТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДЕКСТРАНОВ В ПЛАЗМОЗАМЕНИТЕЛЯХ

Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Задорожный П.А.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток,
пр-т 100-лет Владивостоку, 159,
E-mail: tcCalibri@mail.ru

Молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) являются важными характеристиками полимеров, особенно в связи с их биологическими свойствами. В плазмозаменителях именно ММР определяет фармакологический эффект препарата, а именно гемодинамические и реологические свойства, скорость выведения, токсичность. Для контроля ММР полисахаридов в плазмозаменителях используют эксклюзионную жидкостную хроматографию с рефрактометрическим детектором (НД 42-10663-05 Субстанция «Декстран 40000», ФСП 42-0569658405 «Декстран 40 раствор для инфузий 10 %»). Однако, рефрактометрический детектор очень чувствителен даже к незначительным изменениям температуры и состава подвижной фазы. Этих недостатков лишен низкотемпературный испарительный детектор светового рассеяния. Он, как и рефрактометрический детектор, является универсальным детектором, позволяющим обнаружить любое вещество, менее летучее, чем подвижная фаза. При этом детектор светорассеяния более чувствительный, чем рефрактометрический, особенно к сахарам. Его сигнал не зависит от оптических свойств пробы, типа функциональных групп, состава подвижной фазы и отсутствует температурная зависимость.

Целью данной работы было сравнить данные ММР декстранов в плазмозаменителях получаемые с помощью рефрактометрического и испарительного детектора светового рассеяния. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A Prominence с рефрактометрическим RID-10A и испарительным ELSD-LT детекторами. Разделение проводили на колонке Shodex Asahipak GF-7M, термостатированной при 40 °С, подвижная фаза - бидистиллированная вода, скорость подвижной фазы 1 мл/мин. Колонку калибровали по набору стандартов декстранов (Pharmacosmos). Образцы «Декстрана 40000» и образцы 1-5 «Декстран 40 раствор для инфузий 10 %» предоставило ЗАО «ИСТ-ФАРМ» (г. Уссурийск). В таблице приведены данные определения M_w и полидисперсности для исходного декстрана и растворов приготовленных на его основе.

Таблица

Образец	Детектор			
	RID-10A		ELSD-LT	
	M_w , кДа	M_w/M_n	M_w , кДа	M_w/M_n
Декстран 40000	40,2	1,65	36,6	1,49
1	41,9	1,66	40,1	1,52
2	42,0	1,66	40,2	1,55
3	43,2	1,69	41,3	1,57
4	41,9	1,66	40,4	1,56
5	40,9	1,61	40,6	1,53

Из таблицы видно, что при использовании испарительного детектора данные M_w и полидисперсности несколько ниже, чем при использовании рефрактометрического детектора. Однако, расхождение данных M_w полученных с помощью рефрактометрического и испарительного детектора не превышает 5 %, а для полидисперсности 10 %.

Таким образом, показано, что испарительный детектор светового рассеяния может успешно использоваться для определения ММР декстранов в плазмозаменителях.

АНАЛИЗ ФАРМПРЕПАРАТОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИПИРИДИНА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Гаврикова Ю.С., Хомушку Г.М., Нежникова А.А., Пучнин В.С., Моисеева С.М., Шпагина Е.К.
Обнинская химико-фармацевтическая компания, 249036, г. Обнинск, Калужская обл.,
ул.Королева 4
E-mail: ugavrikova@yandex.ru*

Фармпрепараты – производные гидроксипиридина, сходные по химической природе с витамином В₆, в последние годы находят все более широкое применение в здравоохранении. Так, мексидол (3-окси-6-метил-2-этилпиридина сукцинат) и нооглютил - (5-гидрок-3-карбоксопиридин-L-глутаминовая кислота) - препараты, имеющие чрезвычайно широкий спектр действия, в частности, антиоксидантное, антигипоксическое, мембраностабилизирующее, ноотропное, стресспротекторное, гиполипидемическое, а также противовоспалительное действие, используются для лечения и профилактики широкого спектра заболеваний. Существующие нормативные документы для контроля качества этих препаратов предполагают использование различных методик, с применением как тонкослойной хроматографии, так и высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ).

Разработка эффективных унифицированных методов контроля содержания основного вещества и примесей в в фармпрепаратах - производных оксипиридина является актуальной задачей. В настоящей работе предложена унифицированная методика количественного определения мексидола и нооглютила, а также сопутствующих примесей методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с использованием колонок на основе октадецилсиликагеля, наиболее доступных и широко распространенных в практике рутинных хроматографических анализов.

Рассмотрено влияние различных факторов - состава подвижной фазы: рН среды, типа и количества органического растворителя, природы и концентрации буферного раствора, скорости подачи подвижной фазы на величину удерживания и эффективность хроматографического разделения соединений. Предложена универсальная подвижная фаза, позволяющая проводить определение мексидола и нооглютила, а также сопутствующих примесей. Число теоретических тарелок для хроматографических пиков мексидола и нооглютила в этих условиях составляет около 9000, коэффициент асимметрии пиков – не более 1,2.

Проведена корреляция величин удерживания соединений на обращенно-фазовых колонках различных производителей. Проведено сравнение колонок различных производителей для оценки пригодности их использования для анализа фармпрепаратов.

УНИФИЦИРОВАННЫЕ ПОХОДЫ К КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

*Салахов И.А., Нгуен Зунг Чунг, Мингазетдинов И.Ф.,
Нурисламова Г.Р., Иртуганова Э.А., Гармонов С.Ю.
Казанский государственный технологический университет,
ул. К.Маркса, 68, 420015, Казань,
E-mail: serggar@mail.ru*

Широкое использование ВЭЖХ в практике фармацевтического анализа ограничено отсутствием унифицированных подходов к созданию методик анализа. В настоящее время для определения большинства лекарственных средств (ЛС) и примесей в них применяются свои аналитические процедуры подготовки проб и методики ВЭЖХ анализа, которые в каждом конкретном случае предписывают использование разных колонок, подвижных фаз (ПФ) и детекторов. Очевидно, что эти обстоятельства приводят к необходимости каждый раз изменять параметры хроматографической системы и осуществлять ее калибровку, что, в конечном итоге, значительно увеличивает продолжительность всего анализа, требует высокой квалификации персонала и, наконец, существенно повышают стоимость анализа.

Один из возможных путей решения этой проблемы – разработка максимально унифицированных, экономичных и экспрессных методик подготовки пробы и хроматографических процедур. Предложена схема унифицируемого подхода и проведена оптимизация хроматографического разделения ряда антибиотиков, водо- и жирорастворимых витаминов, производных карбоновых кислот и фенолов, хлорнитрозамещенных бензофуруксанов в условиях обращено-фазной ВЭЖХ путем изменения рН ПФ, добавления модификаторов алкиламинов и додецилсульфата натрия. Предложенный алгоритм анализа использован для установления условий определения примесей, вспомогательных веществ и действующих компонентов за одно ВЭЖХ определение в лекарственных и технологических смесях.

Обоснованы аналитические примы, позволяющие улучшить хроматографическую селективность, унифицировать состав используемых элюентов и проводить одновременное определение основных веществ и токсичных примесей, а также использовать одну методику для контроля качества лекарственных препаратов в различных лекарственных формах. Это достигается использованием градиентного элюирования и оптимальным подбором состава и рН мобильной фазы. Разработанные подходы позволяют значительно упростить и ускорить процессы пробоподготовки анализируемых образцов лекарственных форм. Установлены условия хроматографического разделения и определения компонентов андипала, цитрамона, антигриппина, антиангина, цитрапака, флавоноидов боярышника (витексина-2-рамнозида, рутина, гиперозида), а также смеси водорастворимых витаминов С, В₁, В₂, В₅, В₆, В₁₁, В₁₂, РР и жирорастворимых витаминов (А, Д₂, Е). Решена проблема определения 4-аминофенола в препаратах на основе парацетамола в присутствии аскорбиновой кислоты. Установлены условия хроматографического разделения близких по физико-химическим свойствам соединений 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофуруксана, 4-нитро-5,7-дихлорбензофуруксана и 5-нитро-4,6-дихлорбензофуруксана, а также исходных компонентов их синтеза 1-нитро-2,4,6-трихлорбензола и 3,5-дихлор-2,4,6-тринитро-1-азидбензола. Разработана методика количественного определения этих веществ в биологически активных смесях и показана возможность ее использования для контроля качества многокомпонентных ЛФ наружного применения и постадийного контроля синтеза производных бензофуруксана.

Разработанные подходы позволяют повысить эффективность обеспечения безопасности лекарственных средств путем использования градиентной ВЭЖХ с учетом современных требований к аналитическим методам в фармацевтическом контроле.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАПСА ОБЫКНОВЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Гаврилин М.В., Съедин А.В., Сенченко С.П.

Пятигорская государственная фармацевтическая академия

357532, г. Пятигорск, Калинина, 11;

E-mail: farmnauka@mail.ru

Рапс обыкновенный (*Brassica napus L.*) - широко культивируемое в России кормовое, медоносное и масличное растение. Несмотря на широкое распространение рапса в культуре, в фитохимическом отношении это растение и род *Brassica* остаётся недостаточно изученным. В связи с этим целью настоящей работы являлось количественное определение флавоноидов в различных вегетативных органах озимого рапса. В работе использовали образцы сырья, заготовленные в мае 2009-2010 г.г. в Новокубанском районе Краснодарского края и Петровском и Георгиевском районах Ставропольского края.

Для решения поставленной задачи, аналитическую пробу сырья измельчали до частиц размером около 1 мм. Около 1 г (точная навеска) измельченного сырья переносили в колбу со шлифом вместимостью 100 мл, приливали 30 мл 70% спирта этилового, присоединяли обратный холодильник и нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин, после охлаждения извлечение фильтровали в мерную колбу вместимостью 50 мл. Экстракцию повторяли в тех же условиях ещё один раз. Объём объединённого извлечения доводили 70% спиртом этиловым до 50 мл. Исследование проводили с использованием системы для ВЭЖХ Стайер фирмы «Аквилон», с колонкой Luna C 18 «Phenomenex, USA». Размер колонки 150x4,6 мм, объём пробы 20 мкл. Элюирование проводили в градиентном режиме. Элюент А – ацетонитрил, элюент В – 2% раствор кислоты муравьиной. Содержание ацетонитрила увеличивалось от 20% до 60% за 40 мин, при расходе подвижной фазы 1мл/мин. Детектирование осуществляли при 365 нм. Анализ показал, что основные по площади пики находятся в самом начале хроматограммы. Это позволяет считать, что флавоноиды в надземной части находятся в высокогликозилированной форме, что обеспечивает данным молекулам высокую полярность и низкую сорбцию на обращённофазном сорбенте. С целью выяснения природы этих соединений была предпринята попытка ВЭЖХ изучения агликонов флавоноидов. Для этого проводили экстракцию сырья смесью спирта этилового 95% и кислоты хлороводородной разведённой 7:3 в течение 1 часа. После проведения экстракции проводили ВЭЖХ анализ при описанных выше условиях. С использованием стандартных образцов установлено, что основными агликонами рапса являются кверцетин, кемпферол и изорамнетин. Суммарное содержание флавоноидов в пересчёте на кемпферол составило от 0,5 до 0,9%. Следующим этапом исследований стало изучение надземной части рапса на предмет содержания индол-3- карбинола, соединения для которого доказано протективное действие в отношении гормонзависимых опухолей. Экстракцию сырья проводили смесью диметилформамида и спирта этилового 4:1, разделение компонентов проводили методом капиллярного электрофореза, работу выполняли на приборе Капель 130 Н с кварцевым капилляром диаметром 50 мкм и эффективной длиной 60 см, в качестве ведущего электролита использовали раствор натрия тетрабората (1 г/л), содержащий 1% натрия додецилсульфата. С использованием растворов стандартного образца индол-3- карбинола установлено, что содержание этого соединения в сырье находится в интервале 0,9-2,1%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ИХ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ В ПРЕПАРАТЕ «ЭЛТАЦИН»

Натыкан А.А., Сычева К.Ю., Чернобровкин М.Г.

Московский государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: natykan@rambler.ru

Энантиомеры α -аминокислот имеют разную физиологическую активность, поэтому для контроля качества лекарственных препаратов, а так же для биохимических исследований важно развивать стереоселективный анализ.

Одним из способов прямого хроматографического разделения энантиомеров аминокислот является использование сорбентов с привитыми хиральными селекторами. В настоящее время коммерчески доступно довольно много колонок такого типа, однако универсальных хиральных фаз не существует, поэтому разрабатываются новые сорбенты.

Новая колонка отечественного производства Nautilus-E на основе сорбента с привитым антибиотиком эремоницином демонстрирует высокую энантиоселективность для α -аминокислот и ряда их производных, поэтому изучение её хроматографических свойств является перспективным.

Для карбоксибензоил, бензоил- и БОК-производных ряда аминокислот изучено влияние состава и рН элюента на селективность и удерживание аналитов. Показано, что увеличение элюирующей силы подвижной фазы в наибольшей степени уменьшает удерживание производного D-изомера. Вероятно, это объясняется разным вкладом гидрофобных взаимодействий «сорбат-сорбент» для производных энантиомеров аминокислот.

Подобраны условия для одновременного хроматографического разделения изомеров цистина, аланина, фенилаланина, метионина, серина, глутаминовой и аспарагиновой кислот, а так же глицина. На основе полученных данных проведен анализ фармацевтического препарата «Элтацин», содержащего L-глутаминовую кислоту, L-цистин и глицин (рис.1). Методом ВЭЖХ проведено количественное определение действующих веществ в препарате и определена его оптическая чистота. Предел обнаружения спектрофотометрического детектора составил для D-изомеров аминокислот $4 \cdot 10^{-2}$ – 0,8 мг/л. Время анализа не превышает 25 минут.

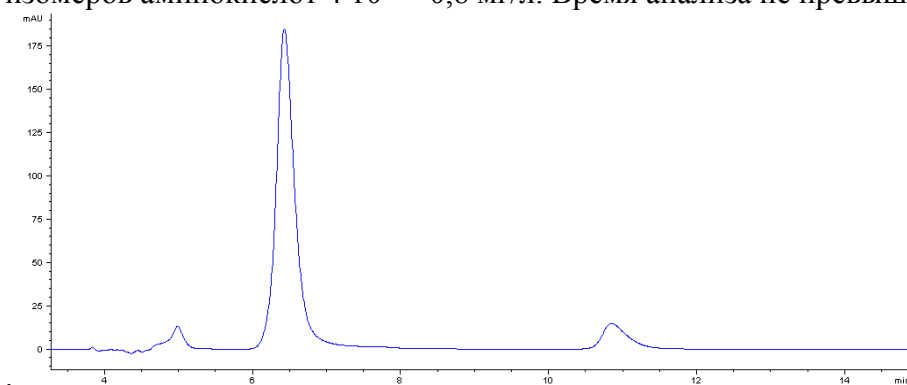


Рис.1. Хроматограмма раствора препарата «Элтацин». Колонка «Nautilus-E» (4,6x250 мм). Подвижная фаза метанол/ Na_2HPO_4 0,04 М, рН 4,0 (80/20), скорость потока 0,5 мл/мин, спектрофотометрический детектор $\lambda=210$ нм. 1- глицин, 2- L-цистин, 3- L- глутаминовая кислота.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4 ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ЗЕРНЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ВЭЖХ ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ДЕТЕКТИРОВАНИИ

*Руник В.Е., Никешина Т.Б., Третьяков А.В., Решетников Г.Г.
Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»)
600901, Россия, г. Владимир, мкр. Юрьевец,
E-mail: runik@arriah.ru*

Использование ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором при поточном анализе содержания 2,4 дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в зерне и продуктах его переработки практического интереса не представляет, поскольку чувствительность детектирования недостаточна, чтобы регистрировать пестицид на уровне ПДК (0,005 мг/кг). Концентрирование экстракта делает анализ трудоемким и весьма затратным по времени. Однако, при точечном мониторинге или решении различных исследовательских задач данный подход к анализу 2,4-Д можно успешно использовать.

Цель эксперимента – адаптировать технологию пробоподготовки, разработанную для ВЭЖХ/МС методов, для решения исследовательских задач анализа зерна и продуктов его переработки методом ВЭЖХ/УФ.

Предложенный метод подготовки проб предусматривает экстрагирование пестицида ацетонитрилом из смеси пробы и солей (сульфата магния, хлорида натрия, цитрата натрия, гидроцитрата натрия) при последующем концентрировании экстракта на патронах Oasis C18 (WATERS). Анализ проводили на жидкостном хроматографе при следующих условиях:

- колонка: X-Terra C18 (150x3,2 мм, 5 мкм);
- элюент: ацетонитрил-вода-уксусная кислота в объемном соотношении 40,0-59,5 -0,5;
- скорость потока элюента: 1,3 мл/мин.;
- объем инъекции: 10 мкл;
- длина волны УФ детектора – 220 нм.

Разработана методика определения 2,4 дихлорфеноксиуксусной кислоты в зерне и продуктах его переработки методом высокоэффективной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием. Диапазон определяемых содержаний составляет – 0,005 – 0,2 мг/кг, извлечение пестицида из пищевой матрицы - 75-85 %.

ПРИМЕНЕНИЕ ТСХ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДНОГО СОСТАВА ГИДРОЛИЗАТА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Нифталиев С.И., Мельникова Е.И., Горбунова Е.М., Ширунов М.О.

Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции, 19, 39400 Воронеж

E-mail: lobanova8686@gmail.com

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым методом хроматографии, сочетающим такие качества, как универсальность, высокая чувствительность, быстрота и простота выполнения анализа. Благодаря этим качествам, а также несложности оборудования, наглядности, четкому разделению малых количеств разделяемых веществ (от 0,1 до 0,005 мкг) и надежности их идентификации метод ТСХ широко используется для анализа пищевых продуктов.

В настоящее время актуален вопрос глубокой переработки молочной сыворотки, получения производных из физиологически ценных нутриентов этого сырья (лактозула, лактитол, тагатоза). Это связано с тем, что производные лактозы являются функциональными ингредиентами, то есть компонентами здоровой пищи. Они используются как в производстве пищевых продуктов, так и в фармацевтической отрасли.

D-тагатоза представляет собой кетогексозу, встречающуюся в природе, которая отличается от D-фруктозы только заместителями у четвертого С – атома. Тагатоза действует как пребиотик, то есть стимулирует рост полезных бактерий в пищеварительной системе. Этот 100%-й природный подсластитель не метаболизируется как сахар, поэтому он не влияет на уровень сахара в крови.

В качестве исходного сырья для синтеза D-тагатозы использовали ультрафильтрат молочной сыворотки. Ультрафильтрат гидролизовали в присутствии β-галактозидазы, затем подвергали изомеризации в присутствии раствора гидроксида кальция с дальнейшей нейтрализацией углекислым газом.

Контроль содержания углеводов в смеси, полученной в результате гидролиза молочной сыворотки с последующей изомеризацией d-галактозы, осуществляли методом хроматографии в тонком слое. На пластину «Sorbfil», предварительно обработанную 0,5моль/дм³ раствором NaH₂PO₄, наносили 5%-ные водные растворы сахаров (лактозы, глюкозы, галактозы, фруктозы, тагатозы) и изомеризованный комплекс d-галактозы. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетона; изопропилового спирта и 1М раствора молочной кислоты в объемном соотношении 2 : 2 : 1, продолжительность хроматографического разделения – 85 мин. Затем пластину сушили и обрабатывали смесью растворов фосфорной кислоты, анилина и дифениламина (соотношение компонентов 3 : 2 : 1 соответственно). Углеводы идентифицировали по коэффициенту подвижности.

Углевод	R _f
глюкоза	0,50
лактоза	0,33
галактоза	0,40
фруктоза	0,46
тагатоза	0,60

В результате гидролиза лактозы с последующей изомеризацией d-галактозы образуется смесь сахаров фруктозы и тагатозы. Полученную смесь сахаров можно применять в качестве подсластителя в функциональных пищевых продуктах и напитках. Тагатозосодержащий подсластитель относят к группе натуральных пищевых биокорректоров по содержанию в нем аминокислот, витаминов, микроэлементов, пребиотиков.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ПРЕМИКСАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Масякова Е.Н., Богданова Л.А.

Государственное научное учреждение Сибирский научно-исследовательский институт птицеводства Россельхозакадемии, 644555 Омская обл., Омский р-он, с. Морозовка, ул. 60 лет Победы, 1.

E-mail: biochimiy@rambler.ru , sibniip@mail.ru

В современном промышленном животноводстве широко применяются поливитаминные препараты – премиксы, включаемые в полнорационные корма сельскохозяйственных животных и птицы. Современные премиксы представляют собой сложную многокомпонентную смесь, они могут содержать от 5 до 14 витаминов, причем как водорастворимых, так и жирорастворимых, а также минеральные добавки, аминокислоты и другие компоненты. В настоящее время качество премиксов нормируется по 14 витаминам – А, Е, Д₃, В₁, В₂, В₃, В₄, В₅, В₆, В_с, В₁₂, Н, С и К₃. Очевидно, что контроль содержания витаминов в премиксах является актуальной задачей.

Определение водорастворимых витаминов ведут, как правило, по ГОСТ Р 50929-96 с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Однако методика, изложенная в данном ГОСТе, позволяет определять смесь только трех витаминов - В₁, В₂, В₅. Нами предложена методика, позволяющая за одну аналитическую процедуру разделить 9 витаминов: С, В₁, В₂, В₃, В₅, В₆, Н, В₁₂, К₃ – критерии разделения двух рядом стоящих пиков во всех случаях больше 1. В тех случаях, когда витамины В₅ и В₃ представлены в виде смесей никотиновой кислоты : никотиламида и пантотеновой кислоты : пантотената кальция, соответственно, предложенные условия также позволяют разделить данные витамины и их соли. Условия хроматографирования: элюент А — 0,005 М раствор перхлората лития, рН=2,5, элюент В — ацетонитрил, градиентный режим элюирования - от 0% до 26% элюента В за 14 мин. Детектирование производилось на УФ- и флуоресцентном детекторе, со сменой длин волн в процессе хроматографирования. Данные условия позволяют снизить время разгонки до 18 минут, не ухудшая при этом качества разделения. Методика характеризуется погрешностью количественного определения (δ) не более 5% (по модулю), при этом относительное стандартное отклонение в условиях повторяемости (S_r)– не более 0,05.

Предложенный вариант хроматографического разделения витаминов применен к анализу премиксов, методика извлечения включает следующие операции: навеску премикса массой 100 мг заливали 25 мл 0,01 н раствора соляной кислоты, помещали в светонепроницаемый футляр и при постоянном перемешивании и температуре 30-35⁰С проводили экстракцию в течение 30 минут, после чего экстракт центрифугировали. Объем экстрагента и масса премикса были подобраны таким образом, чтобы концентрации витаминов в экстракте попадали в определенный ранее диапазон линейности концентраций для определяемых витаминов. Объем экстракта, вводимого в хроматограф, составлял 40 мкл. Разработанная методика применена для анализа премиксов на различных носителях (цеолиты, карбонат кальция, отруби). Во всех случаях полученные результаты близки к рецептурным данным, расхождение не превышает 5-20%. Межлабораторные испытания разработанной методики подтвердили правильность получаемых результатов. Очевидно, методика может быть применена к анализу премиксов с разным суммарным содержанием витаминов в условиях их производства и практического применения, требует меньших затрат и гораздо проще, чем известные методики.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОТОНИНА И ГИСТАМИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И НАПИТКАХ

¹Сумина Е.Г., ²Сорокина О.Н., ¹Атаян В.З., ³Барышева С.В., ¹Егорова М.В.

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83, Институт химии,

E-mail: SuminaEG@yandex.ru

²Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,
410012, г.Саратов, Театральная пл., 1,

E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

³Энгельский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета,
413100 г.Энгельс, пл. Свободы, дом 17.

E-mail: BaryshevaSV@mail.ru

Серотонин и гистамин играют важную роль во многих физиологических и биохимических процессах в живых организмах. В связи с этим необходимым является контроль за содержанием этих соединений в продуктах питания, биологических жидкостях и тканях человеческого организма.

Разработаны методики пробоподготовки и определения гистамина и серотонина в различных видах рыбы (карась, буфало, минтай), а также в красных и белых винах. Установлено, что для извлечения аминов из анализируемых объектов наиболее эффективным реагентом является трихлоруксусная кислота.

Найдены оптимальные подвижные фазы (ПФ) при разделении аминов методом нормально-фазовой тонкослойной хроматографии (пластины Сорбфил и Силуфол): для гистамина – н-бутанол-ацетон-аммиак в соотношении 2:2:1, для серотонина – н-бутанол-уксусная кислота-вода (3:0.75:1.25), при совместном присутствии аминов – ПФ: н-бутанол-ацетон-аммиак (0.5:3.5:1). Идентификацию хроматографических зон аминов осуществляли после их проявления нингидрином по значениям подвижности стандартных веществ.

Выбраны оптимальные условия и концентрационные интервалы определения гистамина и серотонина в исследуемых объектах методом ТСХ. Установлено, что относительное стандартное отклонение не превышает 0.015.

На основании варьирования неподвижной фазы (C₁₆ и C₁₈), природы и концентрации компонентов в ПФ (природа растворителя, буферного раствора, pH) определены условия количественного определения аминов методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием после перевода аминов во флуоресцирующие соединения путем обработки о-фталевым альдегидом в присутствии 2-меркаптоэтанола. Проведено определение гистамина и серотонина в исследуемых пищевых продуктах и напитках методом ВЭЖХ. Правильность определения подтверждена методом стандартной добавки. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.008.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, заявка № 08-03-00725.

ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ ТСХ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ)

Мезенова Т.Д., Иванова Л.И.

ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Росздрава»

г. Пятигорск, пр. Калинина, д. 11,

E-mail: i_mila_2002@mail.ru

При изучении химического состава растительных экстрактов проводят обнаружение и идентификацию содержащихся в них различных аминокислот, имеющих большое значение для нормальной жизнедеятельности живого организма.

Цель: провести обнаружение и идентификацию аминокислот, входящих в состав водных экстрактов растений тысячелистника широколопастного (I), полыни австрийской (II), полыни однолетней (III), василька шипоконостного (IV), василька белолистного (V), василька восточного (VI) методом ТСХ. Экстракты для исследования предоставлены сотрудниками кафедры фармакогнозии. Предварительно было изучено хроматографическое поведение стандартных образцов 17 аминокислот (АК) в виде 0,1%-ных растворов в 10%-ном водном пропаноле. Пробы (1 мкл) наносили на пластины Sorbfil (ПТСХ-П-А-УФ) размером 2×10 см, у которых в качестве сорбента используется силикагель с фракционным составом 5-17 мкм (аналитический вариант).

Хроматографирование проводили, используя четыре системы растворителей. Для детектирования АК использовали 0,25%-ный раствор нингидрина в воде [ГФ X]. Пятна всех АК розового цвета, кроме пятна аспарагиновой кислоты – цвет фиолетовый, что в дальнейшем позволило надежно идентифицировать аспарагиновую кислоту в экстрактах I-V (система н-бутанол – ледяная уксусная кислота – вода (40:10:5)). Рассчитанные значения R_f позволяют судить о следующем: во всех четырех системах растворителей две-три АК имеют близкие значения R_f , а потому идентифицировать их надежно в экстрактах не представится возможным, можно будет судить о предположительном присутствии 2-3-х кислот, образующих одно пятно. Пятно аспарагиновой кислоты при хроматографировании всех экстрактов располагалось не напротив пятна стандарта, а ниже его, что можно объяснить влиянием сопутствующих веществ, содержащихся в экстрактах, на адсорбцию АК на линии старта. Учитывая это влияние и последовательность в расположении пятен стандартов других АК и проявленных пятен экстрактов, сравнивая их, считаем, что появление пятен розового цвета со значениями R_f несколько меньшими, чем R_f стандартов, ниже и выше фиолетового пятна аспарагиновой кислоты позволяет предположить наличие одной, двух или трех групп, содержащих каждая 2-3 кислоты с очень близкими значениями R_f . Так, в экстрактах I и V обнаружено по одной группе – глутаминовая кислота, треонин, аланин (I) и пролин, глутамин, аспарагин (V); в экстрактах II и IV – по две группы – пролин, глутамин, аспарагин и глутаминовая кислота, треонин, аланин; в экстрактах III и VI – по три группы – пролин, глутамин, аспарагин; глутаминовая кислота, треонин, аланин; метионин, фенилаланин, изолейцин.

Вывод. При использовании аналитического варианта ТСХ для изучения предварительного качественного аминокислотного состава водных растительных экстрактов одного вида тысячелистника, трех видов василька, двух видов полыни надёжно идентифицирована только аспарагиновая кислота, которая содержится в пяти экстрактах, кроме экстракта василька восточного. Только с определенной вероятностью можно предположить наличие в пяти экстрактах (кроме тысячелистника) пролина, глутамина, аспарагина, а также (кроме василька белолистного) глутаминовой кислоты, треонина, аланина, а в двух экстрактах (василек восточный и полынь однолетняя) еще и метионина, фенилаланина, изолейцина.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В ГЕЛЕ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОМ С ПОМОЩЬЮ ВЭЖХ

Иванова Л.И., Компанцева Е.В., Ващенко Е.С.

ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Росздрава»

г. Пятигорск, пр. Калинина, д. 11,

E-mail: i_mila_2002@mail.ru

Предлагая новый лекарственный препарат (лекарственную форму), исследователь обязан указать не только содержание в нём основного действующего вещества, но и допустимое количество определенных примесей, образующихся в результате деструкции лекарственного вещества. Лекарственный препарат гель стоматологический в качестве действующих веществ содержит глюкозамина гидрохлорид (основное вещество) и соки крапивы и каланхоэ. Глюкозамина гидрохлорид может содержать примесь 5-гидроксиметилфурфурол и родственные ему соединения. В фармакопейной статье предприятия (ФСП 42-0314-1478-01) на субстанцию глюкозамина гидрохлорида предлагается спектрофотометрический метод определения 5-гидроксиметилфурфурола в УФ - области ($\lambda = 280$ нм). Согласно ФСП в субстанции глюкозамина гидрохлорида должно быть не более 0,05% этой примеси – 5-гидроксиметилфурфурола.

Однако методика УФ - спектрофотометрического метода не всегда применима для анализа многокомпонентных лекарственных препаратов с глюкозамина гидрохлоридом, так как другие компоненты могут иметь также полосы поглощения в области 210-300 нм. Для определения количественного содержания продуктов распада глюкозамина гидрохлорида в геле использовали ВЭЖХ, характеризующуюся высокой селективностью и точностью, с УФ – детектированием.

Аналізу подвергались гели, заложенные на хранение в течение года.

Хроматографирование проводили на хроматографе «Милихром-2» с использованием хроматографических колонок КАХ – 4-64-3, заполненных Serapop C₁₈. В качестве подвижной фазы для данного сорбента, использовали смеси ацетонитрила с водой с рН в интервале 2,2 – 4,7, так как эти смеси являются эффективными элюентами, обеспечивающими достаточное взаимодействие сорбат-сорбент, с высокой воспроизводимостью результатов. Оптимальной подвижной фазой оказался 40%-ный раствор ацетонитрила, позволяющий осуществить максимальное разделение веществ. В качестве раствора сравнения использовали стандартный 0,2%-ный раствор 5-гидроксиметилфурфурола в этилацетате. Детектирование проводили при длине волны максимального поглощения 5-гидроксиметилфурфурола ($\lambda = 280$ нм).

Предварительными испытаниями установлен оптимальный экстрагент 5-гидроксиметилфурфурола, а также рассчитана степень экстракции этой примеси из геля с помощью экстрагента, так как основа геля может препятствовать извлечению 5-гидроксиметилфурфурола. Таким экстрагентом оказался диэтиловый эфир. Степень экстракции 5-гидроксиметилфурфурола с его помощью составила 41,87%.

В результате анализа на хроматограмме был получен пик, по времени выхода соответствовавший пику раствора стандартного образца 5-гидроксиметилфурфурола. Следовательно, пик мог принадлежать только продукту деструкции глюкозамина гидрохлорида – 5-гидроксиметилфурфуролу.

Проведенные исследования по количественному определению 5-гидроксиметилфурфурола в геле как примеси глюкозамина гидрохлорида с использованием ВЭЖХ с УФ-детектированием позволили обнаружить 0,029% этой примеси, что согласуется с требованиями фармакопейной статьи предприятия.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ СТЕРОИДНОГО ПРОФИЛЯ РОССИЙСКИХ СПОРТСМЕНОВ

*Кочнова Е.А., Соболевский Т.Г., Сизой В.Ф., Родченков Г.М.
ФГУП «Антидопинговый центр» Министерства спорта, туризма и молодежной политики
Российской Федерации, Москва 105005 Елизаветинский пер. 10
E-mail: kochnova@dopingcontrol.ru*

Традиционно для анализа стероидного профиля мочи спортсменов используется метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Основными параметрами стероидного профиля являются соотношения стероидов, а также концентрации некоторых стероидов. Прием различных экзогенных препаратов – синтетических аналогов эндогенных стероидов – может вызывать достоверные изменения в параметрах стероидного профиля.

Для улучшения чувствительности метода стероидного профиля Всемирным Антидопинговым Агентством (ВАДА) были установлены пределы возможно допустимых концентраций и соотношений стероидов. Параметры индивидуального стероидного профиля зависят от пола, расы, типа питания, генотипа и различных эндокринологических заболеваний. Существующие границы для определенной популяции могут не подходить для других популяций, а объединение пределов вне зависимости от так называемых «преаналитических» параметров: пола, расы, возраста, диеты - может привести к ошибочной интерпретации результатов анализа.

В связи с этим целью нашей работы стало определение референсных интервалов основных соотношений стероидов и их концентраций, как для общей популяции российских спортсменов, так и отдельно для мужчин и женщин.

В рамках данной работы было проанализировано 1763 пробы российских спортсменов. Полученные результаты могут быть использованы как поправка к существующим референсным значениям, а также как независимые данные. Были установлены различия в концентрациях и соотношениях, так, например, для соотношения тестостерон/эпитестостерон для мужской популяции был установлен предел 6.30, в то время как для женской – 2.70. Для общей популяцией, в свою очередь был установлен предел 3.99, что хорошо согласуется с границей, установленной ВАДА (4.00). Переход на референсные интервалы в зависимости от пола может привести к пересмотру установленных на настоящее время пределов в сторону большей чувствительности и повышения надежности анализа стероидного профиля.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ СЫРЬЯ КИПРЕЯ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузьменко А.Н., Пашкова Е.Б.**, Пирогов А.В.**, Решетняк В.Ю.**

** Московская Медицинская Академия им. И.М. Сеченова; 119991 Российская Федерация, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2;*

e-mail: biotma@mail.ru;

*** Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова; 119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы*

Целью нашей работы было оптимизировать пробоподготовку и хроматографические условия для стандартизации сырья кипрея методом газо-жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием и определить характерные вещества-маркеры.

В качестве метода была выбрана газо-жидкостная хроматография с масс-селективным детектированием. Газовый хроматограф Agilent 6890N (США). Масс-спектрометрическое детектирование проводилось в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z 20-350. Хроматографические условия: колонка Agilent Technologies HP-5MS длиной 30м и внутренним диаметром 0,25 мм, температура колонки 30-240°C. Скорость подъема температуры 5°/мин; конечный изотермический участок 10 мин. Температура испарителя 200°C. Температура инжектора 30°C; скорость газа-носителя (гелия) -1 мл/мин.

Обращает на себя внимание наличие большого числа кислородсодержащих соединений, среди которых выделяются производные карбоновых кислот и производные фурана. В качестве наиболее характерных маркеров предлагаются ситостерол и сквален, являющиеся сильноудерживаемыми веществами.

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПЕРЕХОДА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ В СОСТАВ СБОРОВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЫРЬЯ В СБОРЕ

*Кузьменко А.Н.**, *Пашкова Е.Б.***, *Пирогов А.В.***, *Решетняк В.Ю.**

* *Московская Медицинская Академия им. И.М. Сеченова; 119991 Российская Федерация, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2;*

E-mail: biotma@mail.ru;

** *Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова; 119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы*

Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) по-прежнему недостаточно используется для стандартизации растительного лекарственного сырья, а также лекарственных форм на его основе. При изучении методик анализа, включенных в 1080 нормативных документов на лекарственные средства, установлено, что только в 5% методик упоминается метод газовой хроматографии. Несмотря на то, что пижма является эфиромасличным растением, состав летучей фракции ее вытяжек изучен не полностью. В литературе находим ссылки на присутствие сесквитерпенов и туйона.

Целью нашей работы было исследование компонентного состава летучей фракции желчегонного сбора № 3 (ОАО «Красногорсклексредства»), в соотношении с таковым для отдельных видов сырья, входящих в состав данного сбора. Состав сбора следующий: цветки ромашки аптечной (*Chamomillae flores*) -23%, трава мяты (*Menthae piperitae folia*) -23%, цветки ноготков (*Calendulae flores*) -23%, трава тысячелистника (*Achillei herba*) -23%, цветки пижмы (*Tanacetii flores*) -8%. Наименьшее содержание, как мы видим, наблюдается для сырья пижмы обыкновенной.

Используемый метод- газо-жидкостная хроматография с масс-селективным детектированием.

Экстракты растительного сырья получали методом ремацерации. Пробоподготовка была следующей: помещали флакон с полученным экстрактом в ультразвуковую ванну-мешалку «Сапфир» без нагрева на 10 минут. Затем отбирали 10 мл экстракта в пластиковую колбу для центрифугирования и центрифугировали на центрифуге Ohaus Split 16000 rpm при 16000 об/мин 2 минуты. Работа проводилась на газовом хроматографе Agilent Technologies 6850 Series II с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5973 Network. Условия хроматографирования: колонка Agilent Technologies HP-5MS длиной 30м и внутренним диаметром 0,25 мм, температура колонки 30-240°C. Скорость подъема температуры 5°/мин; конечный изотермический участок 10 мин. Температура испарителя 200°C. Температура инжектора 30°C; скорость газа-носителя(гелий)-1мл/мин.

В составе сбора обнаружены эвкалиптол, ментон и пальмитиновая кислота, т.е. вещества, не являющиеся специфическими, в то же время при изучении сборов, где относительное содержание пижмы составляет 20% и более, найдены среди специфических веществ-маркеров туйон, камфора, ряд других терпеноидных соединений в специфическом сочетании, а также ледол и глобулол. Таким образом, несмотря на то, что пижма обыкновенная является растением с богатым содержанием эфирных масел, стандартизация данного сырья возможна лишь при достаточном содержании пижмы в составе сборов.

ВЫБОР МЕТОДОВ И АНАЛИТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АЛКОГОЛЬНЫХ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ

¹Савчук С.А., ²Чибисова М.В.

¹ММА им. И.М.Сеченова, г. Москва, ²ЭКЦ МВД России, г. Москва

E-mail serg-savchuk@ya.ru

Основные виды фальсификации:

Водки. Замена пищевого спирта на непищевой. Хроматографически, можно выявить синтетический спирт, но невозможно различить пищевой спирт и гидролизный. Наиболее эффективно выявляют подобные фальсификаты по анионно-катионному составу воды.

Коньяки и коньячные спирты. Ранее, 10-12 лет назад, наблюдали использование для производства коньячно спирта окисленного и скисшего натурального виноматериала крайне низкого качества. По органолептической оценке: горечь, жгучесть из-за большого содержания этилацетата и уксусной кислоты. Для получения приемлемых вкусовых свойств подобные образцы разбавляли водно-спиртовой смесью с добавлением колера, сахара и ароматизаторов. В настоящее время натуральных коньячных спиртов любого качества очень мало. Производителям приходится использовать синтетические композиции, во многих случаях достаточно подробно имитирующие коньяк.

Вина. С винами наблюдается похожая ситуация. В некоторых случаях качественный, чаще импортный виноматериал, разбавляют на 30-50%, добавляют сахар, орг. Кислоты, ароматизаторы (чаще «Виноград», «Мускат») и красители. Если нет хорошего виноматериала, выпускают синтетические композиции.

Квасы. Частичная или полная замена продукта полученного брожением смесью ингредиентов

Подходы к анализу на подлинность: выбор и обоснование маркеров подлинности и фальсификации. Эти вещества должны быть специфичны, т.е. не являться продуктами распада компонентов при анализе, отражать способ производства, т.е. не являться посторонними компонентами не спиртового происхождения. Маркеры должны быть ранжированы по идентификационной значимости. Для уверенной идентификации подлинности маркеров должно быть не менее трех, причем два из них с максимальной специфичностью.

Исходя из этого, можно предложить следующие аппаратные подходы.

Основу составляют хроматографические методы с наиболее селективным масс-спектрометрическим детектированием и колонками различной полярности.

Используют три стандартные аналитические процедуры: определение состава: 1) летучих веществ - колонка FFAP, 2) сахаров, органических кислот, аминокислот ТМС производные - колонка HP-5MS 3) состав экстрактивной части, включая маркеры возраста - колонка HP-5MS. При этом, при анализе в полном сканировании идентифицируются и посторонние компоненты: техногенные агенты, биологически активные и токсичные вещества. Наиболее сложная задача, требующая масс-спектрометрического детектирования, это выявление ароматизаторов. Заключение о подлинности продукта формируют на основании результатов сравнительного исследования. Собрана коллекция образцов сравнения и база данных типичных экспертиз.

1. В.М. Дротьев С.А.Савчук М.В.Чибисова и др.Экспертное исследование коньяков с применением инструментальных методов. Методические рекомендации. - М.: ЭКЦ МВД России, 2008. – 90 с., прил. 4.
2. Савчук С.А., Чибисова М.В., Анохин Л.А., Апполонова С.А. Способ выявления и определения происхождения неизвестных веществ в спиртных напитках (Положительное решение по заявке на патент от 19 февраля 2010).
3. Савчук С.А., Апполонова С.А. Двухканальный газовый хроматограф для выявления фальсифицированного алкоголя и летучих ядов, (патент № 83849 приоритет от 30 января 2009 г.).

5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ, МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ХЕМОМЕТРИКА В ХРОМАТОГРАФИИ

ФИЛЬТРАЦИЯ ШУМОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Каламбет Ю.А., Мальцев С.А.

ЗАО «Амперсанд», Москва 123182, а/я 27; пл.Курчатова д.2. <http://www.ampersand.ru>

E-mail: kalambet@ampersand.ru

Описаны методы фильтрации шумов аналитического сигнала: медианная фильтрация, взвешенное среднее, метод Савицкого-Голея. Обсуждаются достоинства и недостатки каждого метода.

Предложен новый алгоритм фильтрации шумов (Доверительный фильтр), обеспечивающий минимальный возможный доверительный интервал для каждой точки хроматограммы. Каждая точка аппроксимируется полиномом, степень которого, ширина окна и сдвиг окна относительно аппроксимируемой точки выбираются индивидуально. Алгоритм имеет единственный настроечный параметр - ширину базового окна, которая зависит от минимальной ширины анализируемого пика и по сути дает определение величины шума базовой линии. Алгоритм ставит точку в дискуссии о том, какой метод фильтрации шумов лучше подходит для каждого конкретного случая, поскольку самонастраивается и выдает наилучший возможный в каждом случае результат.

Приведены примеры применения алгоритма для фильтрации шумов в хроматографии и капиллярном электрофорезе.

ЭКСПРЕССНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Никонова А.А., Горшков А.Г.

Лимнологический институт СО РАН, 664033 г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, а/я 278, www.lin.irk.ru

Полихлорированные бифенилы – стойкие органические загрязнители, присутствующие во всех объектах окружающей среды вследствие их высокой стабильности и способности к аккумуляции. Способность ПХБ передаваться по трофическим сетям определяет актуальность контроля содержания данных экотоксикантов в объектах окружающей среды.

Для мониторинга ПХБ в объектах окружающей среды разработаны различные методологические подходы, основной принцип которых заключается в экстракции ПХБ органическими растворителями, выделении фракции ПХБ из экстрактов методом сорбционной очистки или твердофазной экстракции, разделении экстрактов анализируемых образцов методом газожидкостной хроматографии на капиллярных колонках с последующим детектированием. Выбор способа детектирования при этом зависит от задач исследования, концентрации ПХБ в анализируемых образцах и требуемой точности измерения. Классические способы подготовки проб длительны и требуют больших затрат органических растворителей. Коэлюирование конгенов ПХБ остается основной сложностью хроматографии данных соединений. При определении их на следовом уровне концентраций в экстрактах природных объектов к этому добавляется сложность идентификации пиков на хроматограммах. При этом время хроматографии при определении отдельных конгенов с использованием классических колонок типа DB-5 и HP-5 может достигать 150 мин.

Авторами предложена оригинальная методика определения сумм, групп и индикаторных конгенов ПХБ в природных средах (почва, снег, донные осадки) и биологических объектах (мышцы рыбы, тюлений жир), включающая экспрессную экстракцию и эффективную очистку проб, а также хроматографию образцов с разделением фракции ПХБ за время не более 3 мин на модифицированной высокотемпературной фазе в режиме splitless в условиях высокой эффективности разделения и температурном градиенте от 80 до 320 °С. Последующее детектирование проводили методом масс-спектрометрии низкого разрешения. При выбранных условиях хроматомасс-спектрометрического анализа не наблюдается значимого перекрытия окон групп конгенов с одной степенью хлорирования.

Идентификацию пиков на хроматограммах проводили по относительным временам удерживания t_R и отношениям площадей пиков двух изотопных молекулярных ионов S_1/S_2 , что также обеспечивает контроль гомогенности пиков.

Предложенная методика мониторинга ПХБ в природных объектах обеспечивает обнаружение конгенов на уровне ppt (предел обнаружения конгенера IUPAC № 118 составляет 4 пг/пик при $S/N=3/1$).

Внутрилабораторная прецизионность результатов определения сумм и групп ПХБ характеризуется значениями коэффициентов вариации V не более 10 %, индикаторных конгенов – не более 15 % при суммарном содержании ПХБ в природных средах от 1 до 700 нг/г сухого веса, в биологических объектах от 500 до 25000 нг/г липидов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛЭТИЛЕНОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ОКСИДОВ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.

Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е..

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский просп. д.31,
E-mail: uleanovav@yandex.ru*

Производные 1,2-дифенилэтилена, или стильбены, являются основой многих природных соединений, лигнина, красителей, полимеров и фармацевтических препаратов. Известно, что все полиены, простейшим представителем которых является стильбен, очень чувствительны к воздействию УФ-излучения и легко трансформируются в геометрические изомеры, т.к. энергия активации процесса *цис-транс* изомеризации составляет всего несколько десятков кДж/моль. Однако биологическая активность изомеров сильно отличается, например, по данным биохимиков, *транс*-полигидроксистильбены препятствуют росту раковых клеток, тогда как их *цис*-изомеры стимулируют рост этих клеток. Это имеет огромное значение для разработки и эксплуатации косметической, фармацевтической и пищевой продукции. Высокая фотохимическая чувствительность стильбенов широко используется в производстве сенсорных устройств, которые в будущем планируется использовать при производстве молекулярных компьютеров.

В литературе достаточно подробно изучен фотолиз стильбенов и их производных в растворе или на воздухе, однако данных о процессах, происходящих на поверхности очень мало.

Оксиды часто используются в качестве подложки, носителя или наполнителя в композиционных материалах. Поэтому изучение процессов фототрансформации стильбенов на поверхностях оксидов представляет как научный, так и практический интерес.

Целью данного исследования являлось изучение продуктов фотохимического превращения гидроксизамещенных производных стильбена, адсорбированных на поверхностях оксидов титана, алюминия и кремния методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии, а также выявление роли поверхности носителя в процессе фотолиза стильбенов.

В работе показано, что интенсивность фотолиза стильбенов на границе раздела поверхность оксида/воздух значительно выше, чем на воздухе (в идентичных условиях облучения). Кроме того, в результате фотолиза стильбенов на поверхности оксидов образуются продукты, состав которых качественно и количественно отличается от состава продуктов окисления стильбенов на воздухе. Причем фотохимическая активность носителя оказывает огромное влияние на кинетику и механизм фототрансформации стильбенов.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии показано, что часть продуктов фотолиза хемосорбируется на поверхности.

Среди продуктов фотохимических превращений обнаружены как продукты полимеризации и циклизации, так и продукты окисления. Высокомолекулярные продукты не смываются с поверхности органическими растворителями. На основании полученных результатов предложена схема фотохимического окисления стильбенов на поверхности оксидов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-08-01231.

ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ НЕФТИ

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

Открытое акционерное общество «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», РФ, г.Новокуйбышевск

E-mail: sekr@svniinp.ru, zanzoinaii@svniinp.ru

Реализовывая триединство ХРОМАТОГРАФИИ как научной дисциплины, процесса и метода исследования одного из самых сложных природных объектов каким является нефть, следует изначально обозначить главное преимущество данного явления (под общим названием хроматография) - экспрессность и, одновременно, информативность.

В институте накоплен значительный опыт в области детального исследования нефтей как перерабатываемых на предприятиях отрасли, так и новых месторождений, с привлечением различных видов хроматографии и приёмов количественной интерпретации хроматографических данных. Следует заметить, что немногочисленная база стандартизованных хроматографических методов для анализа нефтей морально устарела и требует обновления. Авторы при составлении Программ детализированного изучения конкретных образцов нефти (газового конденсата) выстраивают схему исследования путём сочетания целого ряда методов: химических, электрохимических, спектральных (ИК-, УФ- и рентгеновская спектрометрия), хемометрических и др., однако предпочтение отдаётся хроматографическим.

В технических условия на нефть товарную (ГОСТ Р 51858-2002) прописан один показатель, определяемый методом газовой хроматографии (ГОСТ Р 50802-95) – «массовая доля сероводорода, метил- и этилмеркаптанов». Кроме того, для определения наличия «газов, растворенных в нефти», стандартизован газохроматографический метод, введенный в действие ещё в 1975 году. Специалистами института разработан и внедрён в лабораторную практику экспресс-метод определения содержания углеводородов C₁-C₆ в нефти, что позволяет своевременно зафиксировать факт несанкционированной «подкачки» газового конденсата, или получить информацию о потенциальном содержании сырья изомеризации – процесса получения высокооктанового компонента автомобильных топлив. Широко привлекаемым методом для исследования нефтей и нефтяных дистиллятов является газохроматографический метод имитированной дистилляции. В практике отдела физико-химических методов исследований института – несколько методических вариантов определения фракционного состава нефтяных дистиллятов: для сырых и товарных нефтей – процедура на базе ASTM D 5307, для средних и высококипящих парафинсодержащих дистиллятов – методика, разработанная в институте и внедрённая в лабораторную практику ряда НПЗ отрасли. В отличие от методов «SimDist», регламентированных ASTM D 5307, 2887, 3710 и др., авторский метод позволяет дополнительно получить информацию о количественном содержании n-алканов, их индивидуальном распределении. Поскольку при паспортизации товарной нефти приводятся данные по выходу «светлых» фракций и содержанию «парафина», метод, разработанный специалистами института, является перспективным в плане коммерческой экспресс-оценки нефти. В случае выбора варианта переработки нефтяного сырья (топливный, топливно-масляный и т.д.) для изучения исходной нефти применяется метод жидкостно-адсорбционной хроматографии с варьированием размеров колонок и набором растворителей.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ

Терентьев А.В., Варфоломеева В.В.

Самарский государственный аэрокосмический университет

имени академика С.П. Королева, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34,

E-mail: varf2@ssau.ru

Современная высокопроизводительная вычислительная техника стимулирует на совершенствование программных средств, которые становятся более удобными в работе, надежными и позволяют использовать как алгоритмы, существенно увеличивающие скорость вычислений, так и новые технологии для решения широкого спектра задач, связанных с обработкой больших объемов информации. В качестве средства логического проектирования автоматизированной системы расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) было выбрано CASE-средство NetBeans 6.5 UML plugin. NetBeans обладает наиболее полными функциональными возможностями среды разработки, позволяющими обеспечить надежность функционирования системы. В качестве языка программирования был выбран язык Java, обеспечивающий высокую скорость разработки и мощность прикладных инструментов. Для реализации подсистемы визуализации (построение двумерных, трехмерных графиков и контурных карт) был выбран графический стандарт OpenGL.

Первые версии [1] программы расчета ТХА, написанной на языке Алгол-60 и транслированной в ФОРТРАН, были предложены пользователям 40 лет назад. Математическая модель расчета основана на полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции, позволяющей предсказывать ТХА для молекул с известной геометрией и соединений, состоящих из атомов, для которых определены или уточнены параметры ААП. С целью уменьшения времени расчёта, автором работы [2] была написана программа для проведения варьирования углов внутреннего вращения. Автоматизация позволила многократно снизить время расчёта, значительно уменьшить число операций, выполняемых пользователем, и, как следствие, снизить количество ошибок.

В новой версии необходимым требованием для программного обеспечения расчета ТХА является интеграция всех этапов расчета в одной программной системе: ввод исходных данных, проведение расчетов ТХА, визуализация полученных результатов, сохранение результатов расчетов в базу данных. В системе анализ исходных и расчетных данных можно проводить с помощью графического модуля, который позволяет строить трехмерную модель молекулы, плоскость графитированной термической сажи, двумерные и трехмерные диаграммы зависимостей ТХА от углов внутреннего вращения, контурные карты поверхности потенциальной энергии. Появилась возможность точно выбрать ракурс для наблюдения за расположением молекулы и отдельных ее фрагментов относительно поверхности сорбента. Также разработаны модули, с помощью которых можно проводить варьирование параметров ААП и рассматривать все возможные пути конформационных переходов (варьирование торсионных углов). Особое внимание уделяется подготовке геометрических параметров молекулы в газовой фазе и в адсорбированном состоянии.

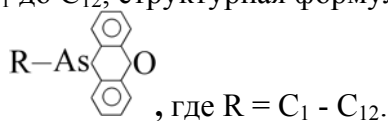
Библиографические ссылки

1. Афремович А.Я. Молекулярно-статистический расчёт адсорбции углеводородов на графите: дис. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 1972.
2. Ульянов А.В. Хромато-масс-спектрометрия и молекулярно-статистические расчеты производных циклопропана и дифенила: дис. канд. хим. наук. Москва. ИФХ РАН. 2000.

ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ 10-АЛКИЛФЕНОКСАРСИНОВ

Карташова А.А., Ильина О.В., Танеева А.В., Новиков В.Ф.
Казанский государственный энергетический университет
г. Казань, ул. Вахитова, д.6, кв.53
E-mail: sun-2007@list.ru

Как известно, селективные свойства сорбентов, применяемых в газовой хроматографии, в большей степени определяются структурой молекулы неподвижной жидкой фазы, имеющей различные по химической природе заместители. Ранее нами было найдено, что элементоорганические соединения четырехкоординированные атомами мышьяка проявляют гидроксильную селективность свойств более широкого круга мышьякорганических соединений. С этой целью нами были исследованы 10-алкилфеноксарсины, отличающиеся длиной цепи алкильных заместителей у атома мышьяка от C_1 до C_{12} , структурная формула:



10-алкилфеноксарсины – это жидкости или относительно низкоплавкие вещества, нерастворимые в воде. Они хорошо растворяются в эфирах, бензоле, ацетоне и ограниченно в алифатических спиртах. Они термически стабильны в инертной среде вплоть до 350 С. При их нагревании в присутствии кислорода при температуре около 200 С в течении 20 часов происходит окисление 10-алкилфеноксарсинов с образованием их оксидов с температурой плавления более 200 С.

Экспериментальную часть работы проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М с использованием детектора по теплопроводности и хроматографических колонок из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм. Приготовление сорбента проводили по общепринятой методике путем растворения 10-алкилфеноксарсинов в толуоле и нанесении неподвижной жидкой фазы на Хроматон-N путем испарения растворителя.

Оценку селективных свойств 10-алкилфеноксарсинов проводили на основе относительных и абсолютных характеристик удерживания стандартных сорбатов, в качестве которых были выбраны доноры и акцепторы электронов, а также неполярные сорбаты. Установлено, что логарифм абсолютного удерживаемого объема V_g стандартных сорбатов в области нормальных алканов от C_5 до C_{10} не подчиняется линейной зависимости. Аналогичная картина характерна для сорбентов, когда в области алкильных заместителей от C_1 до C_{12} наблюдается излом прямой, т.е. проявляется влияние четных и нечетных заместителей у атома мышьяка для 10-алкилфеноксарсинов, что приводит к изменению селективности разделения. При этом более высокие значения характеристик удерживания наблюдаются для 10-алкилфеноксарсинов, имеющих в своей структуре метильный радикал, что объясняется его высокими электронодонорными свойствами и стерическими препятствиями при межмолекулярном взаимодействии в системе сорбат-сорбент.

Для оценки вклада различных типов межмолекулярных взаимодействий в общую величину хроматографических факторов удерживания были построены треугольные графики Брауна, на основе которых установлено превалирующее влияние электронодонорного взаимодействия, что определяется смещением экспериментальных точек в область больших долей удерживания бензола.

ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ И СХОДИМОСТИ КАЧЕСТВЕННЫХ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Бойченко А.П., Иващенко А.Л., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

пл. Свободы, 4, Харьков, Украина, 61077,

E-mail: boichenko@univer.kharkov.ua

В мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) в качестве подвижных фаз используются мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащие небольшие модифицирующие добавки органических растворителей, чаще всего алифатических спиртов. Мицеллярные элюенты экологичны, негорючи, дают новые возможности управлять селективностью разделения, разделять и определять в изократическом режиме вещества, сильно отличающиеся по гидрофобности, сокращать пробоподготовку по сравнению с традиционными методами ВЭЖХ. Обнаружена корреляция характеристик удерживания в МЖХ с показателями биологической активности, поэтому МЖХ все чаще используется для изучения и прогнозирования физико-химических свойств веществ, таких как гидрофобность и биодоступность.

В МЖХ возникают повышенные требования к качеству моделирования хроматографического удерживания, поскольку для МЖХ неприменимы стратегии последовательной оптимизации состава подвижной фазы, применяемые в ВЭЖХ, а точность качественных характеристик МЖХ (время и фактор удерживания) влияет на надежность количественных соотношений удерживание-гидрофобность и удерживание-биологическая активность. Исследование воспроизводимости и сходимости площадей пиков необходимо для оценки точности результатов количественных определений, адекватного построения градуировочных зависимостей, определения диапазона линейности, расчета предела количественного определения и обнаружения. Неравноточность качественных и количественных хроматографических характеристик можно учесть, вводя их статистические веса при моделировании и построении градуировочных зависимостей.

На данных по разделению методом МЖХ семи полиароматических углеводов и четырех парабенов исследовано влияние межгруппового и междневного фактора на значения факторов удерживания и площадей хроматографических пиков. По результатам дисперсионного анализа установлено, что междневной фактор значительно влияет на величину факторов удерживания парабенов, а величина площади хроматографических пиков значительно зависит от межгруппового и междневного факторов. Исследование зависимости неопределенности факторов удерживания и площадей пиков от состава подвижной фазы показало рост их дисперсий с увеличением удерживания, что, скорее всего, связано с увеличением неопределенности определения площади и времени удерживания для более широких пиков. Для 4-х парабенов в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до 1 г/л изучена зависимость сходимости площадей пиков от концентрации. Показано, что при увеличении площади хроматографического пика дисперсия площади пика увеличивается, а относительное стандартное отклонение площади уменьшается. В широком диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/л дисперсия остается практически постоянной, что свидетельствует о неадекватности использования статистических весов, которые равны величинам, обратным площади пика. На основании моделирования зависимостей дисперсии площади хроматографического пика от значения площади предложены модели для расчета статистических весов.

КОМПЕНСАЦИЯ УДЕРЖИВАНИЯ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

¹Григорьев А.М., ¹Мельник А.А., ²Рудаков О.Б.

¹ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород,

E-mail chrzond4250@bel.ru

²Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, г. Воронеж,

E-mail robi@vmail.ru

Свойства гомологических рядов являются основой для большинства систем стандартизации относительного удерживания в газовой хроматографии. Хроматографическое поведение рядов характеризуется наличием точки единого удерживания (точки конвергенции, ТК) для зависимостей в координатах $lgk'(n, 1/T) = f(n, 1/T)$ (1), где n – число метиленовых групп, T – температура. Это явление, являющееся следствием компенсации энтропийного и энтальпийного вкладов в удерживание гомологов (и нивелированием вклада метиленовой цепи в общее удерживание гомолога), может быть отмечено для газожидкостной (ГЖХ) и (с некоторыми оговорками) для обращенно-фазовой жидкостной хроматографии.

Учитывая, что ТК находятся далеко за пределами диапазона измерения удерживания, их положение может быть определено только экстраполяцией. Поскольку в ряде случаев зависимости (1) существенно нелинейны, мы использовали метод относительного удерживания, позволяющий отказаться от модельных аппроксимаций. В таблице приведены координаты ТК ряда n -алканов для некоторых ГЖХ-фаз ($lg K^* = lg k^* + lg \beta$, где β – объемное фазовое отношение).

Условная полярность	Фаза	Состав фазы	$lg\beta$	$lg K^*$		
				Алканы	Спирты	Бензоаты
5	HP-1	Диметил-ПС	2.50	-0.26	-0.22	-0.23
8	HP-5	5% фенилметил-ПС	2.50	-0.21		
–	VF-5ms	“_“	2.40	-0.36	-0.35	-0.23
–	HP-5ms	“_“	2.39	-0.37		
–	EVDX-5ms	“_“	2.18	-0.45	-0.42	-0.31
13	CP-Select 624	6% цианопропилметил-ПС	1.64	-0.29	-0.31	–
13	ZB-624	“_“	1.64	-0.30	–	–
18	ZB-35ms	35 % фенилметил-ПС	2.40	-0.51	-0.45	–
24	DB-17ms	50 % фенилметил-ПС	2.39	-0.68	-0.65	-0.35
58	ZB-FFAP	Терминированный полиэтиленгликоль	2.40	-0.53	-0.53	–
–	HP-B Alc	–	0.514	-1.64	-1.62	–

(ПС – полисилоксан)

Все рассчитанные значения lgK^* находятся в области эксклюзии. Хотя использованный подход непригоден для уточненных оценок абсциссы ТК (T^*), можно показать, что эта величина для слабополярных фаз примерно равна 530°C и определяется свойствами фазы и гомологического ряда.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.

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

Газовая хроматография занимает лидирующее положение в анализе анилина и его функциональных производных. Высокая токсичность и низкие санитарно-гигиенические показатели содержания представителей данной группы соединений в различных объектах требуют разработки надежных, экспрессных и воспроизводимых методов их определения. Цель настоящей работы исследование комплекса сорбционно-хроматографических свойств анилина и его производных на сорбентах различной природы в условиях газовой хроматографии и твердофазной экстракции.

В качестве сорбентов наряду с традиционными НЖФ в работе исследованы Carborack C, а также его модифицированные аналоги. В качестве модификаторов рассмотрены различные по полярности НЖФ, НЖФ с иммобилизованными молекулами разных по диаметру циклодекстринов (ЦД) и др. Кроме анилина нами рассмотрены его галоген-, нитро-, гидроксид- и алкилпроизводные. Особое место среди изученных нами адсорбатов занимают аминокислотные молекулы шестичленных ароматических N-содержащих гетероциклов, с различным положением амино-группы в молекуле (пиридин, пиримидин, s-триазин и др.).

В работе в широком интервале температур получен большой набор параметров хроматографического удерживания, которые могут быть использованы при идентификации рассмотренных соединений в сложных по составу смесях. Показано, что графитоподобные адсорбенты характеризуются самым высоким адсорбционным потенциалом по отношению к представителям изученной группы веществ и могут быть рекомендованы для концентрирования анилина и его производных из паровой фазы. Содержание модификаторов снижает адсорбционную активность поверхности Carborack C, однако при этом увеличивается структурная селективность при разделении рассмотренных изомеров положения. Важно отметить, что в большей степени указанный эффект достигается при использовании в качестве модификатора α -ЦД, иммобилизованного в слой полярной НЖФ Carbowax 20M. Важно отметить, что нанесение "чистых" ЦД непосредственно на поверхность Carborack C дает значительно меньший эффект, а также сильно сужает границы температурного интервала применения такого адсорбента. Выбор НЖФ Carbowax 20M в качестве матрицы для молекул ЦД обусловлено тем, что внешняя сфера ЦД включает полярные группировки -ОН, способные к сильным специфическим взаимодействиям с аналогичными группами в Carbowax 20M. Кроме того, молекулы ЦД и Carbowax 20M образованы из одинаковых в химическом отношении структурных фрагментов (-CH₂-, -C-O-C-, -ОН), что обеспечивает высокое сродство между ними и практически полностью исключает возможность образования нежелательных ассоциатов типа "ЦД-ЦД". В работе были определены эффективные константы устойчивости комплексов "ЦД-производное анилина", а также выполнен их сравнительный анализ в ряду соединений с различными функциональными группами.

Проведенные в работе молекулярно-статистические расчеты позволили оценить вклад специфических взаимодействий NH₂-группы с поверхностью графита в общую энергию адсорбции. Показано, что природа заместителя в ароматическом кольце оказывает непосредственное влияние на характер взаимодействия NH₂-группы как с поверхностью адсорбента, так и при образовании комплексов "гость-хозяин" с молекулами ЦД различного диаметра.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ: ИЗОКРАТИКА ИЛИ ГРАДИЕНТ?

Голубицкий Г.Б.

ОАО «Фармстандарт-Лексредства, 305039, г. Курск, ул. 2-я Агрегатная, 1а/18,

E-mail: irogirg@narod.ru

Считается общепринятым, что изократическая ВЭЖХ предпочтительнее градиентной при количественном анализе, поскольку обеспечивает более точные результаты. Это объясняют большей чувствительностью градиентной хроматографии к качеству оборудования, чистоте применяемой воды и реактивов, появлением системных пиков на хроматограммах и т.д. В связи с этим градиентную ВЭЖХ считают «скрининговым» методом для разработки изократических методик. Но градиентная ВЭЖХ имеет ряд преимуществ (высокая разрешающая способность, уменьшение «хвостов» у пиков), которые способствуют повышению точности расчета площадей пиков и получению более воспроизводимых результатов анализа [1]. В то же время нет работ, в которых проводится экспериментальное сравнение метрологических характеристик двух вариантов ВЭЖХ. Такое сравнение представляет большой научный и практический интерес.

Нами проведено сравнение воспроизводимости площадей пиков при использовании градиентной и изократической ВЭЖХ при последовательных инъекциях растворов пяти многокомпонентных лекарственных препаратов – «Ко-тримоксазол», «Кофицил Плюс», «Проходол-форте», «Парацетамол» и «Кларисенс». Для площадей пиков рассчитывали отношения дисперсий s^2 для изократического и градиентного вариантов. Расчетные значения отношений s^2 сравнивали с табличными (критерий Фишера F) для выборок соответствующего размера. Общее количество хроматограмм для каждого анализируемого препарата было не менее 12. При анализе препаратов «Проходол-форте» и «Кларисенс» отношение дисперсий для всех компонентов меньше табличного (критического) значения F , т.е. воспроизводимость градиентного и изократического вариантов в рассматриваемых случаях равноценна. При анализе препарата «Кофицил Плюс» для парацетамола, кофеина и аспирина градиентный анализ позволил получить более воспроизводимые результаты. Воспроизводимость значений площади салициловой кислоты (вероятная примесь) при этих двух режимах равноценна. При анализе стандартного раствора «Ко-тримоксазол» более воспроизводимы результаты градиентного анализа. Для испытуемого раствора этого препарата воспроизводимость двух рассматриваемых вариантов сопоставима. Для препарата «Парацетамол» только для одного из двух испытуемых растворов при градиентном режиме получены более воспроизводимые результаты определения натрия бензоата.

Полученные результаты подтвердили наше предположение, что при использовании современного хроматографического оборудования и высокочистых воды и реактивов, градиентная ВЭЖХ не уступает по воспроизводимости изократическому варианту, а может и превосходить его [2].

Библиографические ссылки

1. Схунмакерс, П. Оптимизация селективности в хроматографии / П. Схунмакерс – М. : Мир, 1989. – 399 с.
2. Сравнение воспроизводимости площадей пиков последовательных инъекций при анализе некоторых многокомпонентных лекарственных препаратов методами изократической и градиентной ВЭЖХ / Г. Б. Голубицкий, Е. В. Будко, Е. М. Басова, В. М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 3. – С. 277–280.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ЭЛЮЕНТА И ВЕЩЕСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ 5,7-ДИНИТРОБЕНЗОФУРАЗАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

*Евгеньев М.И., Левинсон Ф.С., Евгеньева И.И., Валитова Я.Р., Сопин В.Ф.
Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: evgenev@kstu.ru*

Синтезированы и охарактеризованы 28 аминокпроизводных 5,7-динитробензофураза. Установлено, что они являются довольно сильными NH-кислотами. Показано влияние природы растворителя на эффективность разделения производных веществ. В ацетонитриле все вещества имеют практически неизменную эффективность разделения. По-видимому, это связано со свойствами растворителя, приводящим к сильным изменениям свойств растворенных веществ в этом растворителе из-за избыточной сольватации. Локальный состав раствора в пределах некоторого микроскопического объема вокруг центральной частицы может не совпадать с истинным составом раствора. Для бинарных смесей $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ установлено, что во всем диапазоне составов молекулы воды и CH_3CN имеют тенденцию концентрироваться вблизи себе подобных, т.е. взаимодействия $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{CN}$ явно предпочтительней взаимодействий $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$. Это приводит к микрогетерогенности элюента, вызывая различные аномалии в подвижности растворенных веществ.

Применение в качестве элюента метанола, отличающегося более полярными свойствами по сравнению с ацетонитрилом, значительно увеличивает эффективность разделения всех веществ. При этом также наблюдается дифференциация эффективности разделения в соответствии с кислотными свойствами соединений.

Выявлено влияние природы и полярности элюента, содержания водной фазы в водно-неводной смеси и ее pH на подвижность 5,7-динитробензофуразановых производных ряда ароматических аминов в условиях ОФ-ВЭЖХ. Особенно сильное влияние кислотных свойств на эффективность разделения проявляется при изменении pH буферного раствора, входящего в состав элюента. Разработана методика разделения смеси ароматических аминов на колонке ZORBAX SB-C18

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ (проект 10-03-00251-а)

КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНО – ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ИОНООБМЕННИКОВ

Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,

304006, Воронеж, Университетская пл. 1

E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru; bev5105@yandex.ru

Ионообменники широко применяются в хроматографии для разделения веществ. Закономерности характеристик их удерживания могут быть проинтерпретированы на основе анализа взаимодействий сорбент-сорбат на атомно-молекулярном уровне. В работе выполнено квантово-химическое и молекулярно-динамическое исследование структуры ионной пары в репрезентативных фрагментах сульфокатионообменника в Li-, Na- и K-формах, перфторированной сульфокатионитовой мембраны в Li- и Na- формах и карбоксильного катионообменника в Na-форме. Для данных систем с использованием программы Gaussian03 методом B3LYP/6-31++(d,p) рассчитаны ИК и ЯМР спектры для различного предполагаемого окружения фиксированного иона (контактная и гидраторазделенная ионные пары). Расчет ИК спектров показал, что в сульфокатионообменнике величина расщепления асимметричного валентного колебания сульфогруппы в поле катионов щелочных металлов для структур с контактной ионной пары составляет более 130 см^{-1} , а для структур с гидраторазделенной ионной пары – менее 40 см^{-1} . Поэтому данная величина может служить характеристикой при выявлении взаимного расположения фиксированного и подвижного ионов. Расчет ЯМР спектров всех исследованных систем показал, что химический сдвиг ядер противоионов для систем с контактной ионной парой относительно разбавленного раствора соли противоиона существенно превышает таковой для систем с гидраторазделенной ионной парой. Поэтому величину данного химического сдвига также можно использовать для установления наличия молекул воды между фиксированным и подвижным ионами. Анализ ИК и ЯМР спектров ионообменных систем показал, что в исследованных набухших ионообменниках, экспериментальные значения частот валентных колебаний функциональных групп и химических сдвигов противоионов хорошо согласуются с рассчитанными для структур с гидраторазделенными ионными парами. Отсюда сделан вывод о диссоциации ионной пары в данных системах.

Процесс диссоциации ионной пары сульфокатионообменника и карбоксильного катионообменника также исследован методом молекулярной динамики. Исследуемая модель включала в себя два составных повторяющихся звена (СПЗ) ионообменника в Na-форме, окруженных 50 молекулами воды. В качестве стартовой структуры была выбрана система с контактной ионной парой. В результате молекулярно – динамического моделирования структуры сульфокатионообменника получено, что в интервале времени расчета от 250 пс до 400 пс молекулы воды внедряются между катионом Na^+ и атомом кислорода сульфогруппы первого СПЗ катионообменника. Диссоциация пары противоион – фиксированный ион второго СПЗ происходит при времени расчета более 400 пс. Аналогичные результаты получены и для карбоксильного ионообменника.

На основе анализа оптимизированных структур показано, что энергия связи сорбент-сорбат при хроматографическом разделении щелочных металлов на ионообменниках равна сумме энергии разрыва водородной связи между гидратными оболочками противоионов и ионной связи между противоионами. Энергии водородных связей для различных типов противоионов являются более близкими величинами, чем энергии ионных связей, поэтому водородная связь является фактором, снижающим селективные свойства ионообменников.

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ГЛИЦИНА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*Зяблов А.Н., Говорухин С.Г., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф., Хальзова С.А.
Воронежский государственный университет,
Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ, химический факультет,
кафедра аналитической химии,
E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) в настоящее время является одним из перспективных направлений. Это связано с рядом достоинств, которыми они обладают: крайне высокая стабильность, простота получения, сопоставимые с природными рецепторами аффинность и селективность. Поэтому полимеры с молекулярными отпечатками в качестве хроматографических носителей имеют существенные преимущества по сравнению с традиционными сорбентами.

Данные о морфологии поверхности ПМО и ее изменение при сорбции органических ионов могут дать информацию о механизме сорбции и диффузии в фазе полимера. Для исследования структуры поверхности полимеров успешно применяется сканирующая силовая микроскопия, представляющая собой совокупность методов определения с помощью различных микрозондов локальных механических, электрических, магнитных и других свойств поверхности.

Целью данной работы было анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками глицина в воде.

Состояние поверхности полученных пленок исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа FemtoScan-Online в контактном режиме на воздухе и в жидкостной ячейке. Полимерные пленки закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели CSG-11 длиной $300 \pm 5 \mu\text{m}$, жесткость 0.05 Н/м .

ПМО получали методом нековалентного молекулярного импринтинга при котором полимеризационный комплекс формируется в результате нековалентных межмолекулярных взаимодействий между молекулами шаблона–глицина и функциональными мономерами. Полимерами сравнения (ПС) были полиимидные пленки на основе ароматической полиамидокислоты.

Было установлено, что поверхность ПС на воздухе более однородна с незначительным количеством глобул, чем в воде. Перепад высот для полиимидной пленки на воздухе составляет $100 - 140 \text{ нм}$, в воде – $200 - 300 \text{ нм}$. Следует отметить, что большая часть полимеров не является абсолютно жесткими материалами с постоянными размерами пор. Они обычно способны к ограниченному набуханию, что приводит к изменению радиусов и объемов пор (и пустот). В зависимости от размера микропор в набухшей полимерной сетке она может стать проницаемой не только для малых молекул растворителя, но и для растворенного в нем вещества, молекулы которого имеют значительный объем.

В процессе синтеза ПМО происходит уменьшение количества и размера мезопор и увеличение количества глобул по сравнению с исходным полимером. В результате анализа полученных изображений установлено, что происходит перестройка структуры полимеров: уменьшение микро- и макропор и увеличение мезопор. Кроме того часть молекул аминокислот адсорбируется на поверхности полимера.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА НА КОЛОНКАХ С ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕЙ

Мурашов Б.А., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,

E-mail: physchem@samgtu.ru

Производные тиофена – важнейший класс гетероциклических соединений, синтетическая химия которых продолжает интенсивно развиваться и совершенствоваться. Получено большое количество различных производных тиофена с ярко выраженными люминофорными, физиологическими и др. свойствами. В связи с этим селективное разделение, концентрирование и выделение представителей указанной группы веществ - важная и актуальная задача. Целью настоящей работы явилось изучение комплекса адсорбционно-хроматографических свойств тиофена и его производных в условиях газoadсорбционной хроматографии на колонках с графитированной термической сажей (ГТС).

В работе исследованы тиофен, а также его алкил-, галоген-, нитро-, гидроксид-, амино-, тиенил- и др. производные с заместителями в различных положениях тиофенового кольца. Измерения проводили в условиях равновесной газовой хроматографии на колонках с ГТС (2 мм×1 м) (Carborack C HT) с применением пламенно-ионизационного детектора. Газоносителем служил гелий. Определение параметров удерживания осуществляли в области предельно малого заполнения поверхности, для достижения которой использовали предельно разбавленные растворы в соответствующих растворителях, либо паровоздушные смеси чистых адсорбатов.

Показано, что поверхность ГТС характеризуется различной чувствительностью к изомерам положения в зависимости от природы заместителя. Так, в ряду галогенпроизводных моноидтиофены удается полностью разделить на использованной колонке с ГТС, причем для 3-идтиофена характерны более высокие характеристики удерживания. Аналогичная картина наблюдается и в ряду мононитрозамещенных тиофена. Вместе с тем, различие в параметрах удерживания изомерных 2- и 3-хлортиофенов, а также 2- и 3- метилтиофенов сопоставимо с погрешностью газохроматографического эксперимента и не позволяет добиться разделения указанных соединений при их совместном элюировании. Высокая структурная селективность ГТС наблюдается при разделении изомерных тиенилаадамантанов, представленных смесью 4-х изомеров. Молекулы 1-(2'-тиенил)адамантана и 1-(3'-тиенил)адамантана, характеризуются более низкими значениями параметров удерживания по сравнению с молекулами 2-(2'-тиенил)адамантана и 2-(3'-тиенил)адамантана, при этом разница в удерживании пар соединений 1-(2'-тиенил)адамантан/1-(3'-тиенил)адамантан и 2-(2'-тиенил)адамантан/2-(3'-тиенил)адамантан незначительна (3'-тиенил-производное удерживается немного сильнее).

В работе получено ряд сорбционно-структурных корреляций, связывающих важнейшие физико-химические константы изученных соединений с параметрами их удерживания. Найденные закономерности носят общий для адсорбции на ГТС характер. Нами также был осуществлен сравнительный анализ удерживания соответствующих производных тиофена и бензола – производные бензола характеризуются значительно большими параметрами удерживания и при совместном элюировании полностью разделяются с производными тиофена. С помощью выполненных молекулярно-статистических расчетов были определены значения двугранных углов в молекулах замещенных 2,2'-битиофена, численные значения которых оказались зависимыми от электронной природы заместителя в 5- и 5'-положениях битиофеновой системы. Полученные в настоящей работе данные могут быть также использованы для твердофазной экстракции указанных соединений из растворов или газовой фазы, а также при концентрировании на углеродных адсорбентах.

ВЫБОР АЛОГОРИТМОВ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И АРОМАТИЗАТОРОВ В ВОЗДУХЕ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛЯ УСТАНОВЛЕННЫХ НОРМАТИВОВ

Лопушанская Е.М., Крылов А.И., Неглядинова Е.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005 Санкт-Петербург, Московский пр., д.19

E-mail: Akrylov@b10.vniim.ru;

Подавляющее большинство существующих хроматографических методик выполнения измерений, применяемых в экологическом анализе, ориентировано на измерение величин, значения для которых установлены в различных нормативных документах (ПДК, ОБУВ и т.п.). При этом, целый ряд нормируемых показателей относится не к конкретным химическим соединениям, а к объектам, которые представляют собой многокомпонентные смеси, качественный и количественный состав которых может варьировать в довольно широких пределах. К таким показателям относятся, например, концентрации скипидара, «летучих компонентов смесей душистых веществ и эфирных масел в выбросах предприятий парфюмерно-косметической продукции», «летучих компонентов ароматизаторов, применяемых в производстве жевательной резинки ...» и т.п. Основная проблема, возникающая при газохроматографическом анализе таких смесей, заключается в выборе алгоритма измерения и расчета нормируемой величины, которая, по сути, представляет собой сумму индивидуальных компонентов и может рассматриваться как «суммарная массовая концентрация». При разработке соответствующих методик выполнения измерений (МВИ) мы использовали несколько подходов к решению этой проблемы:

1. В МВИ анализа промвыбросов применяли газохроматографический анализ с условиями, при которых анализируемая смесь выходит в виде одного хроматографического пика, в качестве детектора использовали пламенно-ионизационный (ДИП), а градуировку прибора проводили по растворам анализируемого вещества (например, скипидара). Результатом измерения является площадь пика, как некая обобщенная характеристика. При этом не учитываются ни вклад компонентов, не относящихся к определяемым (например, n-алканы при анализе скипидара), ни возможные вариации в компонентном составе анализируемой смеси, что можно рассматривать как ограничение применения МВИ.

2. Исследованы также возможности использования газохроматографического анализа с выбором реперных компонентов для каждого типа смесей и последующим расчетом коэффициентов перехода от концентраций реперных компонентов к суммарной концентрации объекта анализа (например, скипидара).

3. Использование метода хромато-масс-спектрометрии позволяет идентифицировать каждое обнаруженное индивидуальное вещество и измерить его концентрацию с последующим суммированием полученных данных для получения показателя «суммарная массовая концентрация». Такой подход (являющийся единственно приемлемым в МВИ для контроля атмосферного воздуха) обеспечивает высокую точность измерения и позволяет исключить ошибки, связанные с включением в «сумму», компонентов, не относящихся к нормируемой характеристике. Однако, внедрение его представляется проблематичным, т.к. найти стандартные образцы и выполнить градуировки для каждого из измеряемых соединений является задачей практически нереалистичной. В качестве приемлемых альтернатив могут быть либо варианты с ограниченным набором реперных веществ, либо с допущениями о возможности приравнивания факторов отклика масс-детектора, которые мы и использовали при разработке МВИ, однако, при этом встает вопрос о способах учета вклада компонентов, не являющихся реперными, в бюджет неопределенности МВИ.

ОБОБЩЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ В АНАЛИЗЕ СОЗ: ПРОБЛЕМЫ МЕТОДОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОП, ПХБ И «ДИОКСИНОВ»

*Александрова А.Г., Крылов А.И., Лопушанская Е.М., Конопелько Л.А.
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005 Санкт-Петербург, Московский пр., д.19
E-mail: Akrylov@b10.vniim.ru;*

В анализе различных объектов окружающей среды, помимо определения конкретных нормируемых веществ, используются также и некоторые суммарные или обобщенные показатели. Так, в случае стойких органических загрязнителей (СОЗ) помимо нормативов на конкретные индивидуальные соединения существуют нормативы на группы веществ, например, для ДДТ нормируется суммарное содержание вещества и его метаболитов, для группы полихлорированных бифенилов (ПХБ) — их суммарное содержание, для полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/ПХДФ) — суммарное содержание 2,3,7,8-замещенных с учетом токсических эквивалентов.

Существующие методики выполнения измерений для группы ХОП, позволяют с той или иной степенью надежности и чувствительности проводить определение каждого из включенных в список веществ. Для веществ, которые нормированы индивидуально, концентрации определяются и представляются также индивидуально. Для группы ДДТ и его метаболитов суммарная концентрация определяется путем измерения концентрации каждого из компонентов с последующим их суммированием. Однако, если концентрации для части компонентов ниже предела обнаружения, а для остальных близки к пределу обнаружения, возникает проблема их суммирования, поскольку не очевиден способ учета величин лежащих ниже предела обнаружения.

В случае измерения веществ группы ПХБ проблемы градуировки и обработки результатов становятся еще актуальнее, поскольку весь перечень компонентов составляет 209 индивидуальных конгенов. Для оценки суммарного содержания, строго говоря, необходимо определить содержание каждого из 209 конгенов, а затем их просуммировать. Поскольку определение концентраций всех конгенов достаточно трудоемкий анализ, в некоторых методиках предлагается определение индивидуальных 6-7 «реперных» конгенов, с последующим расчетом суммарной концентрации ПХБ с помощью коэффициентов пересчета. Такой подход существенно упрощает аналитическую задачу, но появляются трудности с обоснованием величины коэффициента (зависящего от ряда факторов закладываемых в основу коэффициента). Также известны подходы на основе техники перхлорирования до декахлорбифенила, которые достаточно эффективны в некоторых случаях, но где также возникает проблема перехода к получению конечной суммарной концентрации ПХБ.

В случае с ПХДД/ПХДФ во всех методиках предлагается определение каждого 2,3,7,8-замещенных диоксинов/фуранов индивидуально, а затем вычисление их суммы с учетом токсических эквивалентов (ТЭ). Поскольку для различных ПХДД/ПХДФ ТЭ сильно различаются (в три порядка), а реальные концентрации, как правило, находятся в одном ряду, алгоритм расчета суммарной концентрации становится не очевидным. Так, если тетра-ХДД будет меньше предела обнаружения, а остальные будут обнаружены, но при пересчете конечная цифра может оказаться на порядок или два ниже предела обнаружения тетра-ХДД.

Таким образом, в результате обработки имеющегося в нашем распоряжении массива экспериментальных данных, нами предлагаются алгоритмы обработки результатов измерений веществ группы СОЗ и способы оценки величин расширенной неопределенности для каждого из перечисленных выше случаев.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ CHNS АНАЛИЗ И ЕГО МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Экспериандова Л.П., Федоров А.И., Степаненко Н.А.
 НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины
 просп. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина,
 E-mail: eksperand@isc.kharkov.com

Принцип действия автоматизированных элементных анализаторов основан на хроматографировании с помощью специальной программы продуктов, образующихся при сжигании в реакторе органических проб в атмосфере кислорода в присутствии катализатора. Результаты определения основных элементов (С, Н, N, S), входящих в состав органических соединений, необходимы при их паспортизации.

Зарубежные фирмы для подобных анализаторов декларируют точность (accuracy of results), равную 0.3 %, одинаковую при определении всех указанных элементов, что вызывает некоторое удивление. Из большой статистической выборки (n=100) результатов анализа фирменных стандартных образцов L-цистина и 8-оксихинолина нами получены реальные оценки погрешностей элементного CHNS анализа (EA-3000). Показано, что относительное стандартное отклонение единичного результата s_r находится в интервале от 0.02 до 0.06 и зависит от природы определяемого элемента, а систематические погрешности по t-критерию незначимы. Найденные нами доверительные интервалы (для P=0.95, n=3) – разные для всех элементов и превышают погрешности, указываемые зарубежными фирмами.

Таблица
 Результаты анализа стандартного вещества, (% масс.) *)

Метрологическая характеристика	L-цистин			
	N	C	H	S
Найденное значение	11.66	30.01	5.04	26.88
Теоретическое содержание	11.66	29.99	5.03	26.69
Доверит. интервал ($P, f=2$)	± 0.52	± 0.64	± 0.16	± 1.76
Отн. станд. отклонение (s_r)	0.04	0.02	0.03	0.06
$t_{\text{табл.}} (P, n-1)$	1.97	1.97	1.97	1.97
$t_{\text{найд.}}$	0.02	0.39	0.93	1.26
Метрологическая характеристика	8-Оксихинолин			
	N	C	I	
Найденное значение	9.66	74.49	4.88	
Теоретическое содержание	9,65	74,47	4,86	
Доверит. интервал ($P, f=2$)	$\pm 0,33$	$\pm 1,39$	$\pm 0,41$	
Отн. станд. отклонение (s_r)	0,03	0,02	0,07	
$t_{\text{табл.}} (P, n-1)$	2.36	2.36	2.36	
$t_{\text{найд.}}$	0.04	0.02	0.11	

*) s_r для L-цистина при определении N,C,H,S оценивали из числа опытов n=100;
 s_r для оксихинолина при определении N,C,H оценивали из числа опытов n=8;
 доверительные интервалы оценивали для 3-х параллельных определений при P=0.95.

Из статистической обработки данных аналитического архива за 3 года следует, что при анализе неизвестных органических образцов случайные погрешности определения каждого из элементов сравнимы с погрешностями, найденными нами для стандартного образца.

УДЕРЖИВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ С ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫМИ ДОБАВКАМИ

Агеева Ю.А., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет",

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,

E-mail: physchem@samgtu.ru

Организованные среды, "работающие" на принципах нано- и супрамолекулярной химии, занимают важное место в современном химическом анализе [1]. Принципы молекулярного распознавания положены в основу многих современных аналитических методов – химические сенсоры, аффинная хроматография, мицеллярная экстракция и др. Вместе с тем, несмотря на постоянно растущую область практического применения, многие вопросы химии распознающих систем и организованных сред остаются нерешенными: механизм взаимодействия в таких системах, строение образующихся комплексов, их устойчивость и методы стабилизации. Настоящая работа посвящена газохроматографическому изучению межмолекулярных взаимодействий каркасных производных адамантана с молекулами α - и β -циклодекстринов (ЦД), иммобилизованных в матрицу полимерной полярной жидкости (полиэтиленгликоль марки "Carbowax 20M")/

ГЖХ-измерения проводили на стеклянных колонках (2 мм×1м), заполненных различными по адсорбционной активности твердыми носителями (Chromaton N-AW и Carborack C), на поверхность которых нанесен Carbowax 20M (от 4 до 10 масс. %). ЦД наносили из раствора в ДМФА путем непосредственного перемешивания с НЖФ и твердым носителем с последующим удалением растворителя. Содержание ЦД варьировали от 1 до 10 масс. %. Диапазон рабочих температур определялся свойствами молекул-сорбатов и, в целом, изменялся в интервале от 80°C до 200°C. В качестве молекул-сорбатов исследованы адамантан и 30 его различных производных (изомерные и полизамещенные алкил-, галоген-, гидроксид-, кето-, нитро- и др.). Удерживание веществ характеризовали с помощью логарифмических индексов удерживания (I) и термодинамических констант, включая константы распределения, а также теплоту и энтропию сорбции. В работе установлена высокая структурная селективность исследованных сорбентов к изомерам положения в ряду моно- и дизамещенных адамантана. Показано, что монозамещенные в 1-положении характеризуются меньшими характеристиками удерживания по сравнению с 2-замещенными, что хорошо совпадает с порядком элюирования на немодифицированной НЖФ. Однако, в отличие от "чистой" Carbowax 20M численные значения энтальпии и энтропии сорбции на фазе Carbowax 20M+ЦД оказываются значительно выше. Причем, на фазе Carbowax 20M+ β -ЦД прирост в значения термодинамических констант существенно выше, по сравнению с фазой Carbowax 20M+ α -ЦД. Логично предположить, что в процессе сорбции высоколипофильные каркасные молекулы внедряются в неполярную полость ЦД, образуя прочный комплекс типа "гость-хозяин". Более высокие значения констант удерживания для фазы Carbowax 20M+ β -ЦД по сравнению с фазой Carbowax 20M+ α -ЦД можно объяснить большими размерами внутренней полости β -ЦД и практически идеальным их соответствием (~0.78 нм) эффективному диаметру адамантового радикала (~0.6 нм). В работе также определен вклад межфазных границ ("газ-НЖФ" и "НЖФ-твердый носитель") на численные значения параметров удерживания. Установлено, что наиболее лучшее хроматографическое разделение наблюдается на сорбенте Carbowax 20M+ β -ЦД/Carborack C, для которого характерен смешанный механизм удерживания.

[1] С.Н. Штыков. Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа, 2009, №7, С.12-20.

ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

Прокопов С.В., Курбатова С.В.

*Самарский государственный университет, кафедра физической химии и хроматографии,
г. Самара, 443011 Ул.Акад.Павлова, 1, Факс 846-3345417,*

E-mail: curbatsv@ssu.samara.ru

Разработка, синтез и исследование новых сорбентов является важной задачей в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Немаловажным аспектом при этом является изучение механизмов удерживания соединений различных классов на новых адсорбентах при различных условиях хроматографирования. Знание закономерностей сорбции позволяет управлять селективностью хроматографической системы и предсказывать параметры удерживания анализируемых веществ.

Сверхсшитый полистирол (ССПС) – полимерный адсорбент третьего поколения, синтезированный Даванковым и Цюрупой в 1969 году и нашедший широкое применение в крупномасштабной промышленной адсорбции и твердофазной экстракции. Жесткая трехмерная протекаемая пространственная структура, высокая механическая прочность и низкая склонность к набуханию делают сверхсшитый полистирол перспективным адсорбентом для ВЭЖХ.

Целью настоящей работы явилось изучение особенностей механизма удерживания некоторых амидразонов и триазолов, содержащих адамантановый каркас, на сверхсшитом полистироле в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Колонки с ССПС для исследований любезно предоставлены глубокоуважаемым профессором В.А. Даванковым

Нами было показано, что удерживание исследованных соединений на сверхсшитом полистироле при хроматографировании с водно-ацетонитрильными подвижными фазами в целом подчиняется тем же закономерностям, что и на модифицированных кремнеземных адсорбентах (С18), отвечающим общим представлениям теории ВЭЖХ.

Однако, вместе с тем, были выявлены существенные особенности удерживания на полистироле. В частности, наблюдалось общее увеличение удерживания исследованных сорбатов на ССПС по сравнению с С18, причем максимальный рост удерживания имел место для сорбатов, содержащих ароматический фрагмент, соединенный с адамантановым каркасом. По-видимому, этот факт является результатом значительного вклада π - π взаимодействий в удерживание данных соединений. Кроме того было отмечено, что соединения, обладающие высоким дипольным моментом и включающие в состав молекул полярные группы, такие как $-Cl$, $-NO_2$, удерживаются на ССПС дольше, чем это обычно наблюдается для силикагелей, модифицированных С18. Повышенное удерживание полярных сорбатов на неполярном сверхсшитом полистироле может, вероятно, осуществляться за счет смещения (поляризации) подвижных π -электронов ароматических колец сорбента и вовлечения их в образование адсорбционного комплекса с молекулой сорбата. Было отмечено также, что при возрастании количества воды в подвижной фазе удерживание большинства изученных сорбатов на ССПС увеличивается в меньшей степени, чем на С18, что, вероятно, связано с меньшей гидрофобностью последнего.

При переходе от С18 к ССПС отмечалось также изменение порядка элюирования некоторых компонентов, что позволит управлять селективностью разделения соединений, имеющих близкие значения удерживания на традиционных адсорбентах.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА: ОТНОШЕНИЕ ПЛОЩАДЕЙ ИЛИ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ?

Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П., Мальцев С.А.*

ЗАО «Амперсанд», Москва 123182, а/я 27; пл.Курчатова д.2. <http://www.ampersand.ru>

E-mail: kalambet@ampersand.ru

**Институт Биоорганической Химии им. Шемякина и Овчинникова РАН, 117997, Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, 16/10, <http://www.ibch.ru>*

Подвергнута сомнению целесообразность построения графика в координатах "Отношение концентраций - Отношение площадей" при реализации метода Внутреннего стандарта. Показано, что работа по такому графику может давать ошибки даже при линейных градуировочных зависимостях компонентов. В качестве альтернативы предлагается использовать Относительную концентрацию и градуировочную зависимость Внешнего стандарта. Относительная концентрация рассчитывается исходя из предположения, что концентрация в пробе одного из компонентов (внутреннего стандарта) заранее известна.

На основе Относительной концентрации возможно построение Относительных градуировочных зависимостей и коэффициентов. Коэффициент, получаемый при градуировке в координатах "Отношение концентраций - Отношение площадей" может быть получен как частный случай Относительной градуировочной зависимости. Таким образом, тот единственный случай прямо пропорциональных зависимостей, когда градуировка через отношение площадей дает правильный результат, оказывается частным случаем более общего подхода, позволяющего расширить область применения метода Внутреннего стандарта.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ

Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П. , Михайлова К.В., , Нагаев И.Ю., **, Тихонов П.В.***
ЗАО «Амперсанд», Москва 123182, а/я 27; пл.Курчатова д.2. <http://www.ampersand.ru>
E-mail: kalambet@ampersand.ru*

**Институт Биоорганической Химии им. Шемякина и Овчинникова РАН, 117997, Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, 16/10, <http://www.ibch.ru>*

***Институт Молекулярной Генетики РАН, Москва 123182, а/я 27; пл.Курчатова д.2, <http://www.img.ras.ru>*

****ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы», 119361 г. Москва, Г-361, ул. Озерная, 46, <http://www.vniims.ru>*

Предложен новый способ вычисления функции Экспоненциально Модифицированной Гауссианы (ЭМГ), позволяющий вычислять эту функцию во всем диапазоне ее параметров. На основе ЭМГ для программы «МультиХром» разработан программный модуль разложения пиков по форме, учитывающий максимальный линейный диапазон детектора и позволяющий работать с зашкаленными пиками.

Разработана методика оценки высоты отдельно стоящего зашкаленного хроматографического пика по форме его основания. Для большого массива отдельно стоящих пиков построена зависимость ошибки предсказания высоты пика от доли пика (по высоте), использованной при моделировании его формы. Выбранные пики восстанавливались с использованием точек, не превышающих уровни 100, 50, 25 и 10 процентов от измеренной высоты, и оценивалась относительная ошибка предсказания (разность измеренной и предсказанной через аппроксимацию высоты и площади пика).

Методика позволяет оценить примерную высоту зашкаленного хроматографического пика по его основанию и может использоваться для выработки рекомендации по разведению или уменьшению объема пробы при следующем анализе. Методика может быть использована при перегрузке детектора, но непригодна при перегрузке колонки, поскольку в последнем случае форма хроматографических пиков сильно искажается.

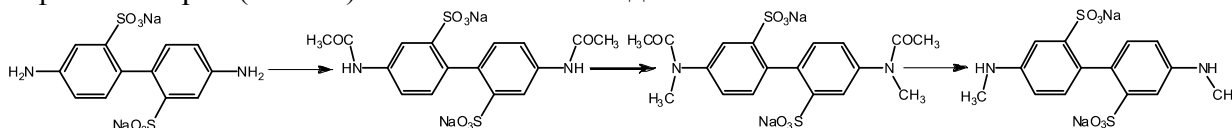
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СИНТЕЗА 4,4¹-БИС(МЕТИЛАМИНО)БИФЕНИЛ-2,2¹ ДИСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ МЕТОДАМИ ТСХ И ВЭЖХ

Колотвин А.А., Языкова Л.Н., Частухина А.С.

ООО «Контракт», 125047, Москва, Миусская пл., д.9, стр. 5

E-mail: kolotvin_alex@rambler.ru

В настоящее время полиамиды нашли широкое применение в науке, технике и медицины. Одним из важнейших направлений является применения жесткоцепных (линейных) полиамидом в виде тонких пленок в различных оптических системах. Таким образом, обеспечение контроля многостадийного синтеза и оценка чистоты получаемых мономеров и соответствующих полимеров является важной задачей аналитической химии. Задачей нашего исследования являлось разработка методики хроматографического контроля четырех стадийного синтеза (см. схему ниже) мономера - 4,4¹-бис(метиламино)бифенил-2,2¹ дисульфоната натрия (МАБС) ТСХ и ВЭЖХ методами.



Разделение компонентов реакционных смесей синтеза полупродуктов МАБС проводили при помощи метода ТСХ на пластиках с нанесенным слоем немодифицированного силикагеля (Silica gel 60 F254, Merck, Германия). При оптимизации условий хроматографического разделения в качестве подвижной фазы (ПФ) использовали смеси состава хлороформ–метанол–муравьиная кислота–диэтиламин в соотношении по объему (80-20):(20-80):(1-5):(1-5). Проявление ТСХ пластин проводили в стеклянных камерах предварительно насыщенных парами подвижной фазы восходящим методом, для детектирования хроматографических зон использовали УФ-лампу ($\lambda=254$ нм) после полного удаления элюента с ТСХ пластины.

Чистоту полупродуктов и конечного продукта синтеза МАБС контролировали методом ВЭЖХ в обращенно-фазовом (ОФ) и ион-парном (ИП) вариантах элюирования. В работе использовали высокоэффективный жидкостный хроматограф Agilent 1100, оборудованный термостатом, вакуумным дегазатором и диодноматричным детектором ($\lambda=230, 300$ нм). При оптимизации условий хроматографического разделения в ОФ ВЭЖХ варианте элюирования на колонке с сорбентом С18 (Luna 18(2), Phenomenex, размеры колонки 4.6 x 250мм, 5 мкм) в качестве ПФ использовали смеси растворителей ацетонитрил-вода в соотношении (20-5):(80-95). В качестве модификаторов в ПФ добавляли перхлорат натрия (0.1 – 0.5 моль/л) и фосфорную кислоту до рН=2.2. При оптимизации условий хроматографического разделения в ИП ВЭЖХ варианте элюирование на колонке С18 (Reprosil-Pur Basic, Германия, размеры колонки 4.6 x 150мм, 5 мкм) в качестве ПФ использовали смеси ацетонитрил-водный раствор тетрабутиламмония бромида (ТБА)-фосфатный буфер рН=6.9-7.0 в соотношении соответственно (20-5):(80-95):(5-10).

Установлено, что наибольшая эффективность разделения компонентов реакционных смесей методом ТСХ достигается при использовании ПФ состава хлороформ–метанол–муравьиная кислота–диэтиламин в соотношении соответственно (65:35:5:2,5). Наибольшая селективность и эффективность разделение компонентов синтеза МАБС методом ВЭЖХ было достигнуто при использовании ион-парного варианта с использованием градиентного элюирования. Применение разработанных ВЭЖХ и ТСХ методик позволило за короткий срок оптимизировать условия синтеза и обеспечить контроль чистоты полупродуктов и конечного продукта МАБС.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА 4,4¹-ДИМЕТИЛАМИНОБИФЕНИЛ-2,2¹ ДИСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ ВЭЖХ МЕТОДОМ

Колотвин А.А., Языкова Л.Н., Частухина А.С.

ООО «Контракт», 125047, Москва, Миусская пл., д.9, стр. 5

E-mail: kolotvin_alex@rambler.ru

В настоящее время 4,4¹-диметиламинобифенил-2,2¹ дисульфонат натрия (ДМБД) используется в качестве мономера для синтеза полиамидов различного назначения. В силу своей природы ДМБД легко поддается окислению, при этом в процессе полимеризации окисленная форма может встраиваться в структуру полимера и таким образом негативно влиять на свойства синтезируемого полимера. Технологический (товарный) ДМБД, реализуемый в настоящее время на рынке химических реактивов, требует дополнительной очистки перед использованием его в качестве мономера для синтеза соответствующих полимеров. Разработка способа очистки ДМБД невозможна без контроля качества получаемого ДМБД после очистки. Целью нашего исследования являлось разработка надежной хроматографической методики определения чистоты ДМБД до и после проведения его очистки.

Для решения поставленной задачи нами был использован метод жидкостной хроматографии в обращенно-фазовом и ион-парном вариантах элюирования. В работе использовали высокоэффективный жидкостный хроматограф Agilent 1100, оборудованный термостатом, вакуумным дегазатором и диодноматричным детектором ($\lambda=230,300$ нм). При оптимизации условий хроматографического разделения в обращенно-фазовом варианте элюирования на колонке с сорбентом С18 (Reprosil, Германия, размеры колонки 4.6 x 250мм, 5 мкм) в качестве подвижной фазы (ПФ) использовали смеси растворителей ацетонитрил-вода в соотношении (0-20):(100-80), в качестве модификатора в ПФ добавляли перхлорат натрия (0.1 – 0.5 моль/л) и фосфорную кислоту до рН=2.2. При оптимизации условий хроматографического разделения в ион-парном варианте элюирования на колонке с сорбентом С18 (Reprosil-Pur Basic, Германия, размеры колонки 4.6 x 150мм, 5 мкм) в качестве ПФ использовали смеси растворителей ацетонитрил-водный раствор тетрабутиламмония бромида (ТБА)-фосфатный буфер рН=6.9-7.0 в соотношении соответственно (20-5):(80-95):(5-10).

В ходе проведенного исследования нами установлено, что в обращенно-фазовых условиях ДМБД и сопутствующие ему компоненты слабо удерживаются сорбентом колонки, даже в отсутствие ацетонитрила в ПФ. Использование ион-парного варианта ВЭЖХ позволило полностью разделить ДМБД от сопутствующих компонентов за приемлемое время (20 мин.) в изократическом режиме элюирования. Наилучшее разделение соединений было достигнуто при использовании ПФ состава ацетонитрил-водный раствор ТБА (0.01 М)-фосфатный буфер (0.005 М) рН=6.9-7.0 в соотношении соответственно (20:75:5). Разработанная ВЭЖХ методика позволила найти наиболее эффективный способ очистки данного соединения. Установлено, что содержание ДМБД в товарном продукте составляет 95.6-97.5 % ($\lambda=300$ нм), содержание ДМБД после очистки составляет 99.5-99.7 %.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ ДОПИНГ- КОНТРОЛЕ ЭРИТРОПОЭТИНА

*Борзенко А.Г., Сеницын М.Ю., Шнак А.В.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
E-mail: borzenko@environment.chem.msu.ru*

Эритропоэтин (ЭПО) представляет собой гликопептидный гормон, который стимулирует превращение ретикулоцитов в зрелые эритроциты в составе кровяного ростка костного мозга. Увеличение количества эритроцитов приводит к повышению содержания кислорода на единицу объема крови и соответственно к увеличению кислородной емкости и доставки кислорода к тканям, что повышает выносливость организма.

Развитие рекомбинантной техники производства ЭПО методом клонирования привело к появлению его синтетических аналогов на фармакологическом рынке в 1985 году. Синтетический ЭПО является хорошо переносимым фармакологическим препаратом, который практически не имеет побочных эффектов. Однако передозировка ЭПО и неконтролируемое применение могут привести к увеличению вязкости крови и, следовательно, к увеличению риска возникновения нарушений в системе сосудистого кровоснабжения сердца и мозга. В связи с этим в 1990 г. МОК внес препараты этого класса в список запрещенных к употреблению спортсменами.

Подтверждение наличия рекомбинантного ЭПО в организме спортсмена является сложной аналитической задачей. В частности, методом электрофоретического разделения можно показать распределение различных изоформ эритропоэтина, имеющих отличающиеся гликозидные фрагменты. Нативный ЭПО преимущественно связан с гликозидными фрагментами с большей кислотностью, в то время как рекомбинантный связан с фрагментами, имеющими щелочные свойства. Отдельной задачей является оцифровка и математическая обработка полученных электрофореграмм. Сопоставление полос на электрофореграмме требует учета многих факторов, таких как микрогетерогенность геля, различие в концентрациях аналита на разных дорожках, перегрев и нарушение структуры геля, присутствие примесей, влияющих на электрофоретическую подвижность, и т.д. Большая часть перечисленных факторов поддается контролю и проблемы, связанные с интерпретацией полученных данных, могут быть решены путем оптимизации условий проведения процесса разделения. В ряде случаев возникающие геометрические искажения электрофоретической картины поддаются математическому анализу и могут быть скомпенсированы на стадии обработки изображения.

Настоящая работа посвящена оценке возможностей разработанных алгоритмов обработки изображений для анализа электрофореграмм при допинг-контроле эритропоэтина. Проведен сопоставительный анализ с результатами, полученными с использованием программных пакетов GASepo, GelMaster, Gel Analyser Pro.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ ГЕНРИ С УЧЕТОМ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИЛОВОМ ПОЛЕ ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.

Самарский государственный аэрокосмический университет

имени академика С.П. Королева, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34,

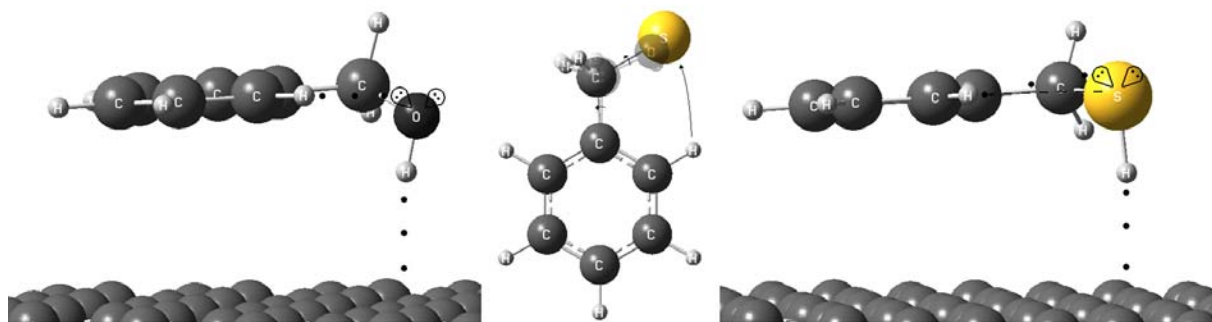
E-mail: varf2@ssau.ru

В настоящее время полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции не учитывает влияние внутри- и межмолекулярных водородных связей (ВМВС и ММВС) на адсорбцию молекул. Решение этого вопроса станет возможным, если будут найдены подходы, позволяющие рассчитывать термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) с учетом специфических взаимодействий под действием силового поля сорбента. Такие расчеты позволят объяснить на молекулярном уровне причины различия ТХА структурных конформеров соединений стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии.

В настоящей работе, на примере ароматических спиртов и тиолов, показана возможность применения неэмпирических квантово-химических методов расчета и методов теории функционала плотности в сочетании с молекулярно-статистической теорией адсорбции для нахождения ТХА конформационных изомеров молекул. Определены структурно-энергетические характеристики исследуемых молекул в адсорбированном состоянии с учетом ВМВС и ММВС. Установлены энергетически выгодные при адсорбции конформеры молекул бензилового спирта и бензилмеркаптана (см. рисунок). На основе данных по адсорбции этих соединений определено соотношение стабильных конформеров, чего ранее не делалось. Кроме того, проведенные исследования подтвердили прогноз, сделанный нами в работе [1], о возможности специфического взаимодействия ароматических спиртов и тиолов с поверхностью ГТС (образование ММВС).

На примере гомологов (2-фенилэтанол и 2-фенилэтилмеркаптан) было показано, что на формирование ВМВС в молекулах сказывается увеличение длины цепи на группу $-CH_2$. Также для них были определены стабильные конформеры в газовой фазе, получены термодинамические параметры и рассчитаны соотношения конформеров.

Для установления и корректного описания влияния ВМВС и ММВС на структурно-энергетические характеристики свободных и адсорбированных молекул были выбраны адекватные методы учета корреляционной энергии и базисные наборы с поляризационными и диффузионными функциями [2].



Библиографические ссылки

3. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1033-1038.
4. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8 (в печати).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИАДАМАНТАНОВ И ФЕНИЛАДАМАНТАНОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Светлов Д.А., Горбунов Н.А., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"

В настоящее время в практике аналитической химии для разделения сложных по составу смесей органических соединений успешно применяют метод газовой хроматографии. Однако в случае исследования смесей различных производных адамантана не всегда удается достигнуть полного разделения даже при использовании высокоэффективных капиллярных колонок с неподвижными жидкими фазами (НЖФ). Хорошей альтернативой НЖФ являются структурно-селективные адсорбенты с плоской однородной поверхностью, характеризующейся высокой чувствительностью к геометрическому строению разделяемых адсорбатов. Одним из таких адсорбентов является графитированная термическая сажа (ГТС), поверхность которой близка по свойствам к базисной грани графита.

В настоящей работе в условиях равновесной газоадсорбционной хроматографии изучено хроматографическое поведение 1,1'-диадамантила, 1,2'-диадамантила, 2,2'-диадамантила, а также 1- и 2-фениладамантанов. Рассмотренные соединения являются высококипящими углеводородами, температура кипения которых по данным ГЖХ превышает 350°C, что накладывает дополнительные требования к диапазону рабочих температур применяемого сорбента. Важно отметить, что интервал рабочих температур ГТС значительно шире по сравнению с НЖФ, что также послужило дополнительным критерием при выборе ГТС в качестве адсорбента. Разделение модельных и синтетических смесей проводили на стеклянной колонке длиной 20 см и внутренним диаметром 1.5 мм, заполненной ГТС марки Carborack C ("Supelco") с диаметром частиц 60/80 mesh, массой 0.220 г и удельной поверхностью 10 м²/г. Хроматографическое удерживание изученных в работе соединений увеличивается в ряду: 1-фениладамантан, 2-фениладамантан, 2,2'-диадамантил, 1,2'-диадамантил и 1,1'-диадамантил. В интервале температур от 423К до 543К экспериментально определены индексы удерживания Ковача (ИУ) и основные термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) – константа Генри адсорбционного равновесия, мольные стандартные изменения энтропии и теплоемкости адсорбции – данных соединений на ГТС. Установлены оптимальные условия хроматографического разделения рассмотренных адсорбатов.

Также в работе в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции (ПМСТА), основанной на атом-атомном приближении при описании парных межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат-адсорбент, были теоретически рассчитаны ТХА изученных соединений. При этом в молекулярно-статистическом расчете для узловых атомов С использовался атом-атомный потенциал (ААП) для sp³-гибридизованного атома С, скорректированный введением поправки на "эффект клетки", характерный для каркасной молекулы адамантана и его производных. Для атомов С в мостиковом положении каркаса и связанных с ними двумя атомами Н применяли ААП, определенный для СН₂-группы в целом. Из рассчитанных ТХА нами были получены теоретические значения ИУ. Сопоставление экспериментально полученных и теоретически рассчитанных основных ТХА и ИУ для исследованных в работе соединений показало их удовлетворительное соответствие (расхождение в экспериментальных и теоретических значениях не превосходит величину погрешности хроматографического измерения (3-5%)). При проведении молекулярно-статистических расчетов нами были рассчитаны ТХА при различных значениях двугранных углов между фенильным радикалом и адамантановым каркасом в случае изомерных фениладамантанов и двумя адамантановыми фрагментами в случае диадамантилов. Определенные таким образом двугранные углы в исследованных молекулах хорошо соотносятся с величинами углов, определенных квантово-механическими методами.

АТТЕСТАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДИК В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ МГУ

Витер И.П.¹, Смоленков А.Д.¹, Попик М.В.¹, Татаурова О.Г.²

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, 1

²ЗАО Научно-технический центр "БиАСен", 119991, Ленинские горы, 1, стр. 3

Согласно требованиям современных нормативных документов к использованию в лабораториях для целей экологического контроля допускаются методики с документально установленными в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96, ГОСТ Р ИСО 5725-2002 показателями качества.

В Аналитическом центре МГУ за период с 1999 по 2010 г.г. разработано и аттестовано по результатам экспериментальных исследований более 30 методик выполнения измерений на различные объекты аналитического контроля (вода, воздух, почвы, биообъекты) для различных вариантов хроматографии, включая ионную, газовую, ОФ ВЭЖХ, реакционную ОФ ВЭЖХ и ионную с масс-спектрометрическим детектированием.

Объект	Показатели	Вариант хроматографии	Количество методик
Вода	НДМГ, сумма анионов, НДМА, ТМТ, гидразины	ИХ, ОФ ВЭЖХ, реакционная ОФ ВЭЖХ, ИХ(on-line концентр.)	9
Воздух	Керосин, НДМГ	ГХ, ИХ	2
Почвы	Керосин, НДМГ (подвижный, водорастворимый, кислоторастворимый), НДМА, ТМТ, диметилгидразид муравьиной кислоты, диметилгуанидин и диметиламин.	ГХ, ИХ, ОФ ВЭЖХ, ИХ(on-line концентр.), ИХ с масс-спектрометрическим детектированием, ВЭЖХ	14
Биообъекты	НДМГ, НДМА, НДМГ (несвязанный)	ИХ, ОФ ВЭЖХ, ИХ(on-line концентр.)	7

При аттестации методик документально оформляются следующие характеристики:

1. Диапазон:
 - Измерений (по определяемому показателю);
 - Допускаемых вариаций уровней влияющих факторов пробы;
 - Предел обнаружения.
2. Специфические характеристики:
 - Избирательность;
 - Чувствительность;
 - Извлечение;
 - Линейность диапазона градуировочной характеристики;
 - Устойчивость к внешним воздействиям и т.д.
3. Показатели качества методик:
 - А) Прецизионность:
 - Предел повторяемости;
 - Предел воспроизводимости;
 - Б) Правильность:
 - Смещение (границы систематической погрешности)
 - В) Неопределенность (точность):
 - Границы суммарной погрешности.

Свидетельство об аттестации методики (МВИ) включает:

1. Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности в каждом диапазоне;

2. Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона (относительное значение допускаемого расхождения для четырех результатов параллельных определений).

При реализации методики в лаборатории используют процедуру подтверждения возможности правильного ее использования, которая предусматривает демонстрацию адекватности реализуемой процедуры анализа требованиям МВИ и заключается в:

- обеспечении и контроле необходимых условий для проведения анализа в точном соответствии с данной МВИ;
- проверке соответствия операций и приемов, осуществляемых при реализации методики в лаборатории требованиям МВИ;
- проверке возможности получения в лаборатории результатов анализа с точностью, отвечающей требованиям МВИ (экспериментальная проверка правильности использования методики в лаборатории).

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И УДЕРЖИВАНИЯ ИОНОВ НА СОРБЕНТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ МАТРИЦАМИ

Елпашева Е.В., Сергеева В.П., Сергеев Г.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: Shlena@bk.ru

Установлена роль специфических эффектов гидратации анионов (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) в процессах сорбции с использованием поверхностно - привитых сорбентов "АНИЕКС-N" различной обменной емкости (ОЕ) и центрально-привитого стиролдивинилбензолного ионита "КАНК-Аст", карбонатного элюента и кондуктометрического детектирования.

Наблюдается линейная корреляция ($r = 0,99$) фактора удерживания анионов ("АНИЕКС-N-I", ОЕ = 26 мк-экв/мл) от молярной массы сорбатов за исключением NO_3^- и HPO_4^{2-} - ионов. Нитрат-ион имеет плоскостное строение, вследствие чего он гидратирован в меньшей степени по сравнению с другими анионами. Поэтому для него характерно повышенное сродство к сорбенту. Моногидрофосфат, как относительно объемная частица, слабо удерживается анионитом в силу структурных особенностей. Аналогичный порядок выхода анионов ($F^- < Cl^- < HPO_4^{2-} < NO_2^- < Br^- < SO_4^{2-} < NO_3^-$) сохраняется для анионита "АНИЕКС-N-II" (ОЕ = 10 мг-экв/мл). Однако в этом случае отклонение от установленной корреляции имеется и для нитрита. По-видимому, NO_2^- - ион в более слабом электростатическом поле функциональных групп "АНИЕКС-N-II" менее поляризован и имеет большую молярную массу кластерного гидрата.

Колонка с анионитом "АНИЕКС-N-I" при прочих одинаковых условиях характеризуется лучшей селективностью по отношению к ионам: "нитрит-бромид"; "бромид-сульфат" ($\alpha = 1,4$). В то же время, меньшая обменная емкость анионита "АНИЕКС-N-II" незначительно влияет на структуру гидратной оболочки анионов, что способствует улучшению селективности разделения ($\alpha = 2,3$) HPO_4^{2-} и NO_2^- -ионов.

В отличие от анионитов "АНИЕКС-N" с гидрофильной матрицей, для сорбента "КАНК-Аст" роль сольватной оболочки аналита сведена к минимуму. Поэтому отмеченные выше особенности поведения нитрат- и нитрит-ионов не наблюдаются ($F^- < Cl^- < HPO_4^{2-} < NO_2^- < NO_3^- < Br^- < SO_4^{2-}$).

Устойчивость ионных пар между ионогенными группами анионита и хроматографируемыми анионами зависит от степени гидратации сорбата. В ряду: $NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^-$ увеличивается энтальпия гидратации анионов. Вышеуказанные ионы (в отличие от F^- и SO_4^{2-}) относятся к структуроразрушающим гидратную оболочку ионам – для них характерна "ожидаемая" линейная ($r = 0,98$) корреляционная зависимость: $k = f(-\Delta H_{гидр}^0)$.

Выявлены особенности ионного обмена катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) на катионообменниках "Элсикат" с силикагелевой матрицей и привитыми сульфогруппами. Для разделения ионов щелочных металлов и аммония использовали химическое подавление фонового сигнала элюента (5 мМ раствор HNO_3). Катионы щелочноземельных элементов предварительно концентрировали на сорбенте "ДИАПАК-сульфо" и элюировали раствором, содержащим 2 мМ этилендиамина и 4 мМ лимонной кислоты. Детектирование – кондуктометрическое. Отмечены особенности сорбции ионов Li^+ и Mg^{2+} , которые объясняются специфическими эффектами гидратации.

Установленные закономерности сорбции и элюирования вышеуказанных анионов и катионов позволяют прогнозировать использование ионитов "АНИЕКС-N" и "Элсикат" для решения конкретных прикладных задач.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ В ТОНКОМ СЛОЕ СИЛИКАГЕЛЯ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ

Ворожейкин С.Б., Штыков С.Н.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, 410012 Саратов, Астраханская 83

Широкое применение аминокислот в фармацевтике, медицине, биотехнологии, пищевой промышленности и необходимость контроля качества выпускаемых на их основе коммерческих продуктов стимулируют разработку простых методов разделения, идентификации и количественного определения аминокислот в различных смесях. Одним из таких методов является тонкослойная хроматография.

Изучено влияние концентрации четыреххлористого углерода, хлороформа и хлористого метилена (в интервале 36 – 66%) и ПАВ, выполняющих роль динамических модификаторов подвижной фазы (ПФ) на хроматографическое поведение 17 аминокислот в тонком слое силикагеля (пластинки «Сорбфил»). В качестве исходного элюента использовали систему растворителей: хлороформ : этанол : ледяная уксусная кислота : вода в соотношении 16 : 9 : 2.6 : 1.2, содержащую 56 % хлороформа. Вместо этанола использовали также диметилформамид. Анализ полученных результатов проводили отдельно с учетом деления всех аминокислот на следующие 3 группы: гидрофильные (арг, лиз, асп, глу, гис); незаряженные (гли, тре, сер, цис, асн); гидрофобные (мет, вал, три, фен, лей, иле, про).

Показано, что природа протондонорного и протонакцепторного модификатора существенно влияет на исходную подвижность гидрофобных аминокислот: в случае ДМФА эта подвижность почти в 2 раза выше, чем в присутствии этанола. Получены уравнения зависимостей подвижности указанных групп аминокислот от концентрации хлоруглеводорода в присутствии этанола и ДМФА, а также мицелл ПАВ различной природы, влияния этих факторов на время хроматографирования, зависимость подвижности от молекулярной массы аминокислоты, рассчитаны параметры эффективности (число теоретических тарелок и ВЭТТ). Обобщение полученных данных позволило выявить следующие эффекты и зависимости:

- увеличение концентрации хлоруглеводорода, как и увеличение концентрации ПАВ, уменьшает подвижность аминокислот, причем более значительно для ПФ, содержащей ДМФА, подвижность в которой снижается в 3.5-4.5 раза при увеличении концентрации хлоруглеводорода от 36 до 66 %. В случае ПФ с этанолом подвижность снижается только в 1.5-2 раза;

- при одной и той же концентрации модификатора подвижность аминокислот и эффективность хроматографирования уменьшаются в ряду: хлористый метилен > хлороформ > четыреххлористый углерод;

- гидрофильные аминокислоты в ПФ с CCl_4 , хлороформом и хлористым метиленом разделить не удастся, мицеллярные ПАВ более перспективны ;

- чем больше концентрация модификатора, тем меньше время элюирования для водно-органических ПФ и больше для мицеллярных;

- изменение подвижности и параметров эффективности зависит от природы аминокислоты; наибольшие изменения характерны для гидрофобных сорбатов.

Методики разделения применены для идентификации аминокислот в биопрепаратах.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 08-03-00725а

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЭДТА И ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ

Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Авраменко В.А.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток,

пр-т 100-лет Владивостока, 159,

E-mail: zadorozhny@mail.ru

Использование ЭДТА при извлечении ионов металлов в процессе очистки жидких радиоактивных отходов и последующие технологии утилизации делает востребованными методики быстрого и точного определения продуктов взаимодействия ЭДТА с катионами металлов и продуктов деструкции этих комплексов. Мы провели сравнительные исследования возможностей анализа ЭДТА, ее комплексов с металлами и продуктов их окисления методами ВЭЖХ в анионообменном варианте и капиллярным электрофорезом.

ВЭЖХ-анализ выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A с рефрактометрическим детектором на диодной матрице на колонках Shim-pack FLC-NH2 и Hamilton PRP-X100, элюент – 5 мМ H₂SO₄. Капиллярный электрофорез проводили на приборе Agilent CE со спектрофотометрическим диодно-матричным детектором, в 20 мМ боратном буфере с использованием немодифицированного кварцевого капилляра длиной 40 см.

Хроматографическое исследование процесса окисления комплекса Co(II) с ЭДТА перекисью водорода показало, что практически сразу происходит образование гидроксикомплекса Co(III) с ЭДТА, который через сутки переходит в обычный комплекс Co(III) с ЭДТА. При гидротермальном окислении комплекса Co(II) с ЭДТА перекисью водорода также на первом этапе происходит окисление Co(II) до Co(III). Только после полного окисления Co(II) до Co(III) начинается непосредственно окисление самой ЭДТА, входящей уже в состав комплекса Co(III) с ЭДТА. Показано, что скорость разложения комплекса Co(II) с ЭДТА увеличивается при увеличении температуры реактора, концентрации перекиси водорода и скорости подачи компонентов в реактор. Аналогичная динамика наблюдается и при окислении натриевой соли ЭДТА. Также были проанализированы процессы гетерогенного каталитического окисления комплексов ЭДТА с никелем, железом и кобальтом.

При окислении комплекса Co(II) с ЭДТА озоном, взятом для сравнения, было показано, что Co(II) не сразу переходит в Co(III). Параллельно происходит окисление самой ЭДТА, правда значительно медленнее, чем при гидротермальном окислении перекисью водорода.

Исследование продуктов окисления ЭДТА и ее комплексов с переходными металлами показало высокую селективность процесса разделения, появление ряда минорных пиков, не разделяемых хроматографическим методом, идентифицировать которые не удалось. Фореграммы образцов гидротермального окисления свидетельствуют, что в процессе термодеструкции возможно образование комплексов ЭДТА с катионами переходных металлов, присутствующими в установке или образующимися при разрушении ее конструкционных материалов (чаще всего это ионы Fe³⁺). Для комплекса с железом, при детектировании на 254 нм отклик остается линейным в диапазоне $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ М.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ «ПРОТУБ-4» И «КОМБИТУБ» МЕТОДОМ ВЭЖХ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В КРОВИ

Усов К. И.¹, Юшков Г.Г.¹, Верецагин А.Л.¹, Гущина А. А.¹, Гущин А. С.²

ГОУ Ангарская государственная техническая академия ФА по образованию¹, 665835,

г. Ангарск, ул. Чайковского, 60, e-mail:

E-mail: chemist545@mail.ru,

ОАО «Фармасинтез»², 664007, г.Иркутск, ул.Красногвардейская, 23, офис, 3,

E-mail: info@pharmacyntez.com

Для получения доказательств идентичности фармакокинетических характеристик, а в конечном итоге качества исследуемого препарата «Протуб-4» производства ОАО «Фармасинтез» использован рекомендованный зарегистрированный аналог «Комбитуб» производства Симпекс Фарма ПВТ ЛТД (Индия). Эксперименты выполнялись на нелинейных крысах. Каждый из препаратов вводился отдельной группе животных однократно внутривенно в водной суспензии в одинаковой дозе - 50 мг/100г массы тела (~1/20 от максимально переносимой). Содержание в крови активных компонентов - рифампицина, изониазида, пиразинамида и этамбутола гидрохлорида определяли через 10,60,180,480,960 и 1440 мин. после введения образца суспензии (сроки соответствуют данным литературы о времени полувыведения каждого из компонентов). Пробы крови готовились осаждением белков ацетонитрилом, а удаление липидов - экстракцией гексаном. Рифампицин определялся методом ВЭЖХ (Милихром А-62), колонка 2x75 мм, заполненная обращеннофазным сорбентом Silasorb SPH C 18; элюент «А»-0,1 М фосфорная кислота в 5% ацетонитриле; элюент «Б»-90% ацетонитрил, а остальные компоненты, в связи с отсутствием в структуре молекул хромофорных групп - методом хромато-масс-спектрометрии (Agilent 5973 N + GC 6890). Капиллярная колонка Ultra - 1, длина 50 м, внутренний диаметр - 0,32 мм, газ—носитель-гелий. Диапазон температур ионного источника, интерфейса, квадруполя и инжектора - 150-280°C. Значения концентраций активных компонентов определяли по градуировкам, полученным на искусственных смесях. Данные обработаны в электронных таблицах «Excel». Каждая временная точка зависимости является средним из 5 экспериментов. Наибольшее время полувыведения установлено для рифампицина - 12 часов, для остальных компонентов - 2-3 часа.

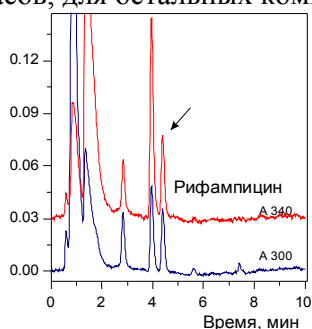


Рис.1. Пример хроматограммы рифампицина

Биоэквивалентность, представляющая собой соотношение суммарных площадей, заключенных под кривыми зависимостей концентраций компонентов сравниваемых препаратов и выраженная в процентах, в данном случае оказалась равной: для рифампицина - 97%; для изониазида - 106%; для пиразинамида - 99%; для этамбутола гидрохлорида - 109%. Критерием биоэквивалентности считается различие $< \pm 15-20\%$. Полученные данные позволили отнести процесс всасывания и выведения активных компонентов препарата «Протуб-4» к идентичным таковому зарегистрированного аналога - «Комбитуб». Подобные исследования проведены при доклиническом изучении фамотидина, винпоцетина, Ко-тримоксазола, бифлурина и нимесулида.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Гречкина М.В.
Воронежский государственный университет, 394006, г.Воронеж,
Университетская пл., 1, e-mail: auctoritas2@yandex.ru*

Объектами исследования были выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 и МК-41, анионообменные мембраны МА-40 и МА-41, а так же гомогенная мембрана МФ-4СК на основе перфторированной матрицы, выпускаемая ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург).

Микроскопические исследования проводили двумя методами: 1) сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микроскоп модели JSM-6380 LV (Япония) с напылением золотом на сухих образцах, элементный состав определяли с использованием системы микроанализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания); 2) атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20.

Расчет доли проводящей и инертной составляющих поверхности ионообменных гетерогенных мембран проводили по СЭМ-изображениям с применением графического редактора Adobe Photoshop CS2. Для определения размера проводящих участков поверхности на микрофотографиях измеряли их диаметр в различных направлениях и вычисляли среднее значение.

Обработку полученных АСМ-изображений для определения истинной и геометрической площадей поверхности образцов мембран проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.11. Значения фактора шероховатости f_r были рассчитаны как отношение истинной площади к геометрической площади мембраны.

Выявление на АСМ-изображении морфологических особенностей поверхности и определение их основных геометрических параметров производили с помощью программы «FemtoScan», позволяющей после предварительного инвертирования изображения выделить поры и трещины, имеющиеся на поверхности, получить численные данные о количестве пор и численные значения их площадей.

Визуализированы различия в структуре поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, исходных коммерческих, образцов после кондиционирования и подвергшихся эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах методом СЭМ. Установлено увеличение размеров и доли проводящих участков поверхности у образцов после кондиционирования по сравнению с исходными. Для мембраны МА-41И, характеризующейся наибольшим значением незкранированной полиэтиленом поверхности, ее величина возросла почти в два раза и в набухшем состоянии составляла $0,30 \pm 0,01$.

Для исследуемых гетерогенных мембран после кондиционирования и токо-температурного воздействия установлен более выраженный микрорельеф поверхности по сравнению с исходными коммерческими образцами. Максимальное значение фактора шероховатости поверхности составило 1,12 для анионообменной мембраны МА-40 после воздействия повышенной температуры и тока. Минимальное значение фактора шероховатости $f_r = 1,02$ соответствовало гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК, величина которого значительно не изменилась после воздействия тока и повышенной температуры, что объясняется ее высокой термостойкостью и химической стабильностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567p_центр_а. АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

LC-ICP-MS-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ СЕЛЕНА

Перекотий В.В., Сидоров С.И., Темердашев З.А.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,

E-mail: analyt@chem.kubsu.ru

Биологические функции селена определяются его химическими формами, характеристика его токсичности и биологической доступности правомерно связывать не только с общим содержанием этого элемента, но и его формами существования.

В настоящее время приоритетным направлением в аналитической химии селена является разработка высокочувствительных методик определения неорганических и органических его форм в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Серьезные ограничения, возникающие при использовании этого метода, обусловлены существованием полиатомных интерференций за счет протекания плазмохимических реакций. В связи с этим, интересным представлялось рассмотреть возможность определения селенат- и селенит-ионов методом LC-ICP-MS.

Исследование проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 AD Prominence и масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSeries2.

В ходе исследований рассмотрена возможность использования ряда подвижных фаз и изучено влияние pH, концентрации элюента на хроматографические параметры. Определен оптимальный состав раствора цитрата аммония в качестве подвижной фазы и получены хроматограммы раствора, содержащего Se(IV) и Se(VI).

Для повышения чувствительности определения рассмотрено влияние бутанола в матрице исследуемой системы на характеристические пики. Установлено, что с увеличением массовой доли спирта время удерживания селена(VI) незначительно увеличивается, в то время как для селена(IV) величина этого параметра постоянна. Определено оптимальное содержание бутанола, позволяющее повысить чувствительность определения селена и получить градуировочные зависимости для селенат- и селенит-ионов в диапазоне концентраций 1,0-20,0 мкг/л и 0,5-20,0 мкг/л соответственно.

При добавлении в состав элюента раствора ЭДТА отмечено улучшение воспроизводимости сигналов форм селена в области низких концентраций. Увеличение концентрации вспомогательного модификатора приводит к смещению времени удерживания только селенат-иона в область меньших величин.

Оценка правильности ВЭЖХ-ИСП-МС определения Se(IV) и Se(VI) проведена методом «введено-найдено» на модельных растворах и образцах питьевых вод.

Исследуемые растворы	Концентрация (мкг/л)			
	Se (IV)		Se (VI)	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
Модельный раствор 1	3,0	3,2 ± 0,4	2,0	2,4 ± 0,5
Модельный раствор 2	4,0	3,9 ± 0,5	1,0	0,9 ± 0,1
Водопроводная вода	-	< 1,0	-	0,51 ± 0,08
	5,0	4,6 ± 0,6	5,0	5,6 ± 0,3

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ

Запевалов М.А., Лапин А.Г., Лапина Н.Ф., Аншаков А.И.
ГУ «НПО «Тайфун»: ул.Победы, 4, Обнинск, Калужской обл., 249038

Ароматические углеводороды (АрУ) относятся к классу летучих органических соединений, основным элементом структуры которых является бензольное кольцо. Многие из этих соединений классифицированы IARC как вероятные канцерогены для человека. Кроме того, многие ароматические углеводороды и их метаболиты проявляют мутагенную и тератогенную активность. Для ряда АрУ (бензол, толуол, кумол, п-ксилол, стирол) в почвах в нашей стране установлены ПДК.

В значительных концентрациях в почвах АрУ присутствуют, как правило, в местах локального загрязнения в результате разливов нефти и нефтепродуктов, а также поступления из других источников. Таким образом, наличие АрУ в почвах может играть индикаторную роль, отражая наличие источника загрязнения.

Определение массовой доли АрУ в почве проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М», снабженным дозатором равновесного пара. Были установлены оптимальные условия определения летучих ароматических углеводородов (АрУ) в почвах методом парофазного газохроматографического анализа. Анализ летучих ароматических углеводородов в почвах проводили с одновременной регистрацией сигналов на ПИД и ФИД, а также с использованием внутреннего стандарта (фторбензола), что позволяет повысить достоверность идентификации и количественного определения.

Для экспериментов использовали несколько типов почв: стандартные образцы состава дерново-подзолистой супесчаной почвы (СДПС), состава почвы серозема карбонатного (ССК) и чернозема типичного (СЧТ). На их основе путем внесения известных количеств АрУ были приготовлены образцы для контроля (ОК), на которых проводили оценивание метрологических характеристик методики.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, проведенной по алгоритму, изложенному в РМГ 61—2003 на пяти сериях ОК в диапазонах от 0,005 до 0,05 мг/кг и от 0,05 до 0,8 мг/кг почвы, показали, что для всех определяемых веществ наблюдается линейная зависимость составляющих характеристик погрешности (показателей повторяемости, воспроизводимости и точности) от концентраций этих веществ в почве. Характеристики погрешности методики определения АрУ в почвах (при доверительной вероятности $P=0,95$) в относительных единицах приведены в таблице.

Т а б л и ц а Характеристики погрешности (при доверительной вероятности $P=0,95$)

Наименование веществ	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости σ_r , %	Показатель воспроизводимости и σ_R , %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %
Бензол, Толуол Этилбензол Кумол Хлорбензол	От 0,005 до 0,050	25	35	50
	От 0,05 до 0,8 включ	12	20	30
Параксилол, Ортоксилол, Мезитилен, Стирол, Псевдокумол	От 0,01 до 0,05	25	35	50
	От 0,05 до 0,8 включ.	10	20	30

ВЭЖХ-ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК

Темердашев З.А., Киселева Н.В., Шевченко Т.Н., Колычев И.А.

Кубанский государственный университет

Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Качественный состав чернил паст шариковых ручек является основой для идентификации и дифференциации пишущих приборов в рамках судебно-технической экспертизы документов. Несмотря на многообразие методик определения качественного состава чернил, способы установления различий по составу паст близкой рецептуры изучены недостаточно. Более полную информацию о типах и соотношении индивидуальных окрашенных веществ можно получить с помощью методов хроматографии. Цель данной работы состояла в разработке хроматографической методики определения окрашенных ароматических соединений в пастах шариковых ручек.

Нами изучены возможности разделения и идентификации основных окрашенных компонентов паст шариковых ручек методом ВЭЖХ в комбинации со спектрофотометрической идентификацией с помощью диодно-матричного детектора.

Разработана методика ВЭЖХ определения ряда распространенных в составе чернил ароматических окрашенных соединений: тетраметил-, пентаметил-, гексаметилпарарозанилина, красителя Виктория голубой. Проведена оптимизация условий хроматографирования, включающая подбор соотношения компонентов в составе подвижной фазы на основе фосфатного буфера и ацетонитрила, различные варианты неподвижных фаз (гидроксилированный (немодифицированный) силикагель, октадецилсилан, аминопропилселил), содержание модификатора (додецилсульфат натрия, гептилсульфонат натрия, хлорид натрия) и различных органических добавок (метанол, этанол, изопропанол) в элюенте, температуру термостата колонки. Подобрана бинарная система для градиентного элюирования, позволяющая получать хорошо разрешенные пики компонентов с высокой эффективностью разделения.

Разработанная методика позволяет проводить анализ окрашенных компонентов шариковых ручек синего цвета с близкой по составу рецептурой, а также расширяет возможности экспертиз по оценке компонентного состава паст в штрихах, выполненных шариковыми ручками.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕРМАНА ЕСТЕСТВЕННОГО И ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ($^{76}\text{GeH}_4$) СОСТАВА

Крылов В.А.^{1,2}, Чернова О.Ю.¹, Созин А.Ю.¹, Ворожцов Д.Л.²

*¹Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950, ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тropicина 49*

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

E-mail: k658995@mail.ru

Герман высокой чистоты является исходным материалом для получения высокочистого германия который находит широкое применение в современной промышленности, а также является рабочим веществом счетчиков в экспериментах по регистрации нейтрино Ga-Ge детектором. Поскольку примесный состав высокочистого германия в значительной степени определяет его свойства получение надёжной информации о примесном составе моногермана – актуальная задача.

Анализ германа проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Разделение примесей выполнено с использованием капиллярных колонок с сорбентами политриметилсилилпропином и модифицированным силикагелем. В работе исследован примесный состав германа, полученного по реакции тетрахлорида германия с борогидридом натрия. Изучены образцы германа, прошедшие очистку ректификацией, образцы тяжелой фракции, выделенной в процессе ректификации, а также образцы германа изотопно-обогащенного ($^{76}\text{GeH}_4$) состава. Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST, с известными из литературы и на основе анализа фрагментарных ионов. В образцах германа установлено 44 примесных вещества, среди которых постоянные газы, CO_2 , сероводород, предельные и непредельные углеводороды C_1 - C_9 , фтор- и хлорсодержащие углеводороды, ароматические углеводороды, эфиры, гомологи германа, алкил- и хлорпроизводные германа. 25 примесей идентифицировано впервые. Особенностью германа изотопно-обогащенного ($^{76}\text{GeH}_4$) состава является высокое содержание труднолетучих примесей, таких как толуол, гексан, гептан и т.п., по сравнению с образцами германа природного изотопного состава. Данные примеси концентрировались в образцах в процессе изотопного обогащения по наиболее тяжелому изотопу.

Пределы обнаружения примесей составили $5 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-8}$ мол.%. Их значения находятся на уровне лучших известных из литературы или ниже до 250 раз. Анализ изотопно-обогащенного германа проведен впервые в мире.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ КЛАССИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСТВОРНОЙ ХИМИИ И МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ

*Танюхина О.Н., Густылева Л.К., Корягина Н.Л., Савельева Е.И., Софронова О.В.
ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, г. СПб.
E-mail: tanyukhina@rihophe.ru*

Образец морской воды был отобран на пляже санатория «Автотранспортник» в последний день работы III съезда Аналитиков России, который проходил в сентябре-октябре 2009. Пробу объемом один литр доставили в Санкт–Петербург, где ее поделили между двумя лабораториями: водной экотоксикологии и аналитической токсикологии.

Образцы воды были исследованы на основные санитарно-химические показатели классическими методами растворной химии в соответствии с аттестованными методиками. Методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХМС) с использованием различных вариантов пробоподготовки был исследован качественный и количественный состав летучих органических соединений.

Соли в морской воде находились преимущественно в виде хлоридов (более 8 г/дм³). Содержание хлоридов почти в 14 раз превысило количество сульфатов, которые определялись в пределах 596,0 мг/дм³. Значительно меньше в морской воде нитратов (28,96 мг/дм³). Нитриты и фосфаты не были обнаружены (предел чувствительности методик для нитритов 0,02 мг/дм³ и нитратов 0,05 мг/дм³). Содержание аммония было зарегистрировано на уровне 0,58 мг/дм³. Слабощелочная реакция морской воды (рН - 8,22) очевидно, свидетельствует о преобладающем количестве щелочных элементов: кальция, натрия, калия, магния. Плотный остаток в пробе морской воды определялся на уровне 28 090 мг/дм³.

В основном все исследуемые показатели были в пределах ПДК. Исключение составил показатель, характеризующий количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ (ХПК), который был зарегистрирован на уровне 464,29 мгО/дм³. Превышение значения ХПК практически в 15 раз относительно нормы показывает, что вода загрязнена легко окисляющимися органическими соединениями.

Методом ГХМС в пробе воды идентифицированы как соединения природного происхождения, так и антропогенные экотоксиканты: предельные и непредельные карбоновые кислоты с длиной углеводородной цепи C₈-C₁₈, эфиры карбоновых кислот, спирты и кетоны, капролактамы, производные гликолей, углеводороды (нормальные и разветвленные) с длиной углеводородной цепи C₁₂-C₂₈, антиоксиданты (производное гидроксианизола), пластификаторы: трибутилфосфат и диметил-, диэтил-, дибутилфталаты, а также продукты их превращений (несимметричные фталаты), компоненты ароматических составов: ванилин, дигидроjasмонат; стероидные соединения растительного и животного происхождения (продукты жизнедеятельности): холестерин, ситостерол, норпрегнан, изокопалан и т.п.

Результаты исследований, проведенных двумя независимыми методами, свидетельствуют о наличии антропогенного и в том числе техногенного загрязнения обследованной акватории. В то же время, следует отметить, что обнаруженные в пробах химические соединения, не представляют угрозы экологической безопасности.

ОБОБЩЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СМЕСЕЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Крылов А.И., Конопелько Л.А., Лопушанская Е.М.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», 190005 Санкт-Петербург, Московский пр., д.19

E-mail: Akrylov@b10.vniim.ru;

Основным преимуществом хроматографических методов анализа является возможность разделения сложных смесей, регистрации индивидуальных компонентов и последующего их качественного и количественного определения. Именно на этой основе и построено подавляющее большинство практических методов и методик выполнения измерений широкого спектра аналитов. Известны также и случаи, где хроматографические методы используются не столько для определения индивидуальных веществ, сколько для оценки обобщенных показателей, характеризующих свойства смесей (как правило, переменного состава), таких, как валовое содержание нефтепродуктов в объектах окружающей среды, сумма ароматизаторов в воздухе, моно-, ди- и триароматика в нефтяных дистиллятах и т.п. Рассмотренные и систематизированные нами подходы, которые уже используются или могут быть использованы в решении подобного типа задач, сводятся к следующим:

- выделение и обработка широкой хроматографической полосы, обусловленной группой однотипных веществ, отвечающих за определенные свойства исследуемого объекта (например, алканы при определении нефтепродуктов);
- суммирование сигналов выбранной группы индивидуальных хроматографических пиков (по тем или иным признакам), с оценкой на этой основе соответствующих показателей объекта;
- сведение совокупности определяемых веществ к одному хроматографическому пику либо путем закругления эффективности разделения, либо путем предварительной дериватизации (например, гидрирования, хлорирования и т.п.) с последующим определением выбранного показателя;

В отличие от обычного хроматографического анализа выполнение такого типа работ (в первую очередь, на стадии разработки МВИ) связано с рядом нерешенных проблем как на этапах выполнения измерений, так и на этапах обработки и интерпретации результатов. Ниже приведены некоторые из них:

- проведение градуировки приборов, требующее выбора адекватных стандартных веществ или смесей, обеспечивающих прослеживаемость измерений;
- формулировка и обоснование схемы обработки результатов анализа;
- формирование алгоритма оценки неопределенности результатов измерений;
- интерпретация результатов, в особенности, если существуют альтернативные методы измерения аналогичных обобщенных показателей;

Нами оценены различные варианты выполнения градуировок на основе применения аттестованных образцов и с помощью градуировочных смесей (при отсутствии сертифицированных материалов). Особое внимание уделено границам применения промышленных смесей (например, бензины, скипидар, Арохлоры, Совтолы и т.п.) для градуировок в хроматографическом анализе. Сформулированы основные подходы к оценке суммарной неопределенности при разработке МВИ обобщенных показателей свойств смесей переменного состава. Приведены примеры использования хроматографических методов для оценки обобщенных показателей в контроле объектов окружающей среды (ПХБ, скипидар, нефтепродукты), а также для оценки тех или иных свойств промышленных продуктов (например, углеводородные смеси). Показано, что в определенных случаях целесообразен переход от обобщенных показателей к измерениям целевых веществ или групп веществ.

ОРГАНИЗАЦИЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОВАРНОЙ НЕФТИ

*Лобачева И.В., Лобачев А.Л., Ревинская Е.В.
Самарский государственный университет
Россия, 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, 1
E-mail: lobachev@ssu.samara.ru*

Контроль содержания соединений серы в товарной нефти, как транспортируемой по территории России, так и отправляемой за рубеж в соответствии с заключенными контрактами, предполагает обеспечение правильности получаемых результатов измерений. В соответствии с принятыми в настоящее время правилами (ГОСТ Р ИСО5725 1-6 2002), для лабораторий разрешается получение двух результатов параллельных измерений, что позволяет существенно сократить время, затрачиваемое на их получение. ГОСТ Р 50802-95 рекомендует использование для этих целей метода газовой хроматографии при детектировании сероводорода, метил- и этилмеркаптанов пламенно-фотометрическим детектором. Для расчета концентраций используется метод абсолютной градуировки. Традиционно градуирование прибора проводится с использованием газообразных ГСО, для них характерна хорошая воспроизводимость динамического диапазона (до 10^4) и обеспечивается требуемый уровень корреляций. Переход к анализу реальных образцов нефти сопровождается изменением вида хроматограммы (ее характеристики как правило, ухудшаются), требующим вмешательства оператора в процесс расчета площадей пиков. Получаемые при этом результаты, как правило, не выходят за рамки указанных методикой расхождений, однако значения оценочных критериев (например, коэффициент β) часто практически приближены к критическим. Это свидетельствует о том, что для обеспечения правильности определения число измерений желательнее увеличить (хотя бы до трех). Чаще всего причиной ухудшения качества разделения является неудовлетворительная работа форколони, особенно в условиях постоянно меняющегося состава нефти в трубопроводе. Действительно, необходимость перенаправлять потоки сырья, обусловленная разным качеством подаваемой в трубопровод нефти, не позволяет сотрудникам аналитической лаборатории однозначно фиксировать время эффективной работы форколони, своевременно проводя ее замену. Удобным способом оперативного контроля правильности получаемых результатов является построение контрольных карт кумулятивных сумм. В этом случае удастся наиболее оперативно обнаружить появление отклонений в работе хроматографической системы. При хорошо отработанных и воспроизводящихся условиях разделения, а также эффективно работающем пламенно- фотометрическом детекторе, замена форколони проходит безболезненно, практически не снижая темпа работы лаборатории и качества проводимых анализов. К сожалению, возможности описанного варианта хроматографического определения серусодержащих соединений ограничиваются недостатками способа детектирования. Технические характеристики пламенно- фотометрического детектора, в первую очередь стабильность, не поддаются улучшению. Дальнейшее повышение уровня правильности результатов газохроматографического определения серусодержащих соединений в нефти возможно лишь путем замены пламенно- фотометрического детектора на более стабильные хемилюминисцентный либо амперометрический детекторы, широко используемые в настоящее время для решения подобных задач.

ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ФУНКЦИИ В ПЛАНАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – ПРОБЛЕМА ВЫБОРА

Мезенова Т.Д., Дмитриев А.Б.

ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Росздрава»,

г. Пятигорск, пр. Калинина, 11;

E-mail: mezenova@yandex.ru

Количественная планарная хроматография в настоящее время проводится с использованием видеоденситометра. Правильность результатов оптического детектирования веществ зависит от параметров детектора и в значительной степени от выбранного способа количественной оценки. В широко используемой программе «Видеоденситометр Sorbfil» (г. Краснодар) заложен метод расчёта концентрации по градуировочной функции в координатах площадь пятна (S) – масса (m). Однако эта зависимость на практике не всегда описывается линейным или квадратичным уравнением и может иметь более сложный характер: $\sqrt{S} - m$, $S - \lg m$, $\sqrt{S} - \lg m$, $\lg S - \lg m$, $S - \sqrt{m}$. Как правило, эти функции обеспечивают анализ в сравнительно небольшом интервале определяемых концентраций. Калибровочная зависимость, выраженная функцией Михаэлиса – Ментен: $S = am/(b+m)$, позволяет работать в более широком диапазоне концентраций и определять большие содержания веществ. Целью работы являлось установление наилучшей функциональной зависимости измеряемого параметра (S) и содержания вещества (m) на примере количественного определения сесквитерпеновых лактонов (сантонина, тауремизина и аустрицина) в полыни и некоторых аминокислот.

Сканирование хроматограмм, полученных на пластинках марки «Sorbfil ПТСХ-П-А», осуществляли на планшетном сканере с разрешением 300 dpi. Полученные результаты площади пятен преобразовывали в предполагаемую линейную зависимость от массы вещества и вычисляли параметры прямой по методу наименьших квадратов, используя электронные таблицы Excel. Исследование проводили для 7 видов функций: 6 перечисленных ранее и для уравнения Михаэлиса-Ментен, преобразованного к виду $1/S - 1/m$ (преобразование Лайнуивера – Бэрка). Выбор наилучшего вида функциональной зависимости проводили по максимальному значению коэффициента детерминации (коэффициент корреляции r в квадрате: r^2). Результаты представлены в таблице.

Таблица. Значения коэффициента детерминации r^2 для различных веществ

№ п/п	Вид функции	тауремизин	сантонин	аустрицин	аминокислоты
1.	S - m	0,905	0,974	0,834	0,954
2.	$\sqrt{S} - m$	0,879	0,966	0,734	0,899
3.	S - lg m	0,979	0,992	0,883	0,991
4.	$\sqrt{S} - \lg m$	0,977	0,998	0,894	0,989
5.	lg S - lg m	0,967	0,993	0,866	0,974
6.	$1/S - 1/m$	0,994	0,999	0,947	0,995
7.	S - \sqrt{m}	0,955	0,996	0,868	0,982

Из данных таблицы следует, что наибольший коэффициент детерминации имеет функция 6 ($1/S - 1/m$). Исходя из этого предпочтительнее для количественных определений пользоваться этой функциональной зависимостью вместо предусмотренной в программе зависимостью S – m.

Проверка правильности результатов анализа по методу «введено - найдено» показало, что стандартная функция № 1 позволяет определить содержание аустрицина с погрешностью около 10% относительных, в то время как использование функции 6 приводит к правильным результатам (систематическая погрешность отсутствует).

Материал для исследований предоставлен сотрудниками кафедр фармацевтической химии и фармакогнозии Пятигорской фармацевтической академии.

ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ НА ХРОМАТОГРАФЕ CLARUS 500

*Миляев Ю.Ф., *Сабуров В.В., Ретинский Э.А.*

Новомосковский институт ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 301665 Тульская обл., г.Новомосковск, ул.Дружбы, д.8, yumilyaev@yandex.ru

**ООО "Компания "СервисЛаб", Москва,*

E-mail: saburov@servicelab.ru

Анализ равновесной паровой фазы находит все большее число приверженцев в таких областях, как определение летучих компонентов в питьевых и сточных водах, жидких и твердых продуктах питания, лекарственных препаратах.

Метод, обладая высокой чувствительностью, позволяет упростить или полностью исключить процедуру пробоподготовки.

Современные дозаторы равновесной паровой фазы обеспечивают полную автоматизацию анализа и улучшают тем самым метрологические характеристики измерения.

Разработана методика определения бензола, толуола, этилбензола в воде методом парофазного дозирования с использованием HS-40 и хроматографа Clarus 500 компании Perkin Elmer.

Параметры работы оборудования

HS-40:

Давление газа-носителя	220 кПа;
Время термостатирования	15 мин;
Время опрессовки	3 мин;
Время дозирования	0,02 мин
Температура термостата	80 °С;
Температура иглы и транспортной линии	110 °С.

Clarus 500 с капиллярной колонкой Elite-5 длиной 30 м, ПИД:

Температура колонки	80 °С;
Температура испарителя	120 °С;
Температура детектора	150 °С;;
Давление газа-носителя	70 кПа;
Газ-носитель	аргон.

В интервале концентраций 5-100 мкг/л определяемых компонентов градуировочные функции описываются полиномами второго порядка:

$$\text{Толуол:} \quad c = 0,299 \cdot S + 0,0018 \cdot S^2 \quad r = 0,999.$$

$$\text{Бензол:} \quad c = 0,308 \cdot S + 0,0022 \cdot S^2 \quad r = 0,999.$$

$$\text{Этилбензол:} \quad c = -0,815 + 0,4136 \cdot S + 0,0011 \cdot S^2 \quad r = 0,998.$$

Использование дозатора равновесной паровой фазы позволяет проводить измерение концентрации бензола и этилбензола на уровне 0,5 ПДК, а толуола – 0,02 ПДК.

Проведена оценка однородности дисперсий на различных участках градуировочных кривых. Определена повторяемость и воспроизводимость методики выполнения измерений. Относительное стандартное отклонение воспроизводимости на всем диапазоне определяемых концентраций для указанных веществ находится в диапазоне 3 – 5%.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ФОРУМА

Суховерхов С.В., Цветников А.К.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток,

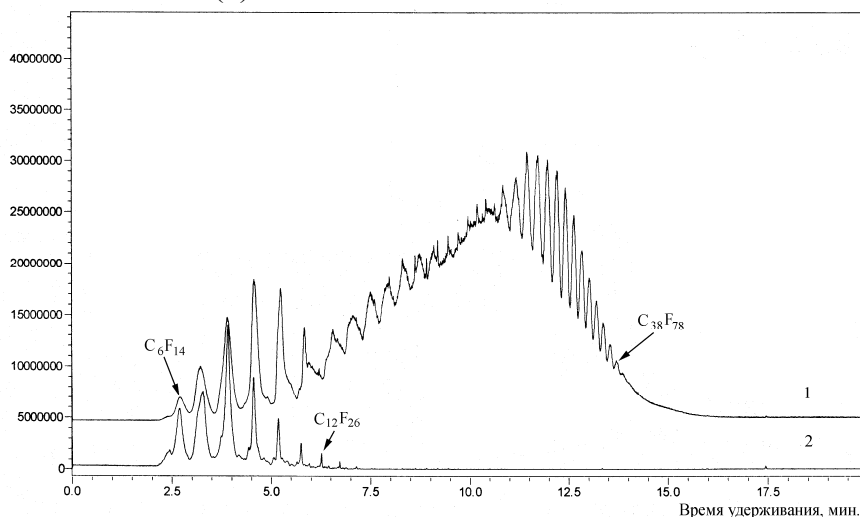
пр-т 100-лет Владивостоку, 159,

E-mail: svs28@ich.dvo.ru

ФОРУМ – это тонкодисперсный фторполимерный материал получаемый термогазодинамическим способом из Фторопласта-4. Он находит широкое применение в качестве антифрикционных, противоизносных, протекторных добавок к смазочным материалам.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии был исследован состав ФОРУМа и его фракций. Основная проблема при исследовании фторполимеров состоит в том, что они не растворяются, а только набухают в большинстве растворителей, в том числе во фреонах и хладонах. Возникает проблема введения их в аналитическую колонку. Для решения этой проблемы использовали многофункциональный инжектор Optic-3 (ATAS GL, Нидерланды) соединенный с газовым хромато-масс-спектрометром Shimadzu GCMS QP-2010. Навеску пробы около 0,1 мг помещали в микропробирку и вводили в многофункциональный инжектор Optic-3, начальная температура 50 °С (10 с), затем подъем до 300 °С со скоростью 300 °С/мин, делитель потока 1:100. Разделение проводили на колонке DB-5ms при программировании температуры от 50 °С (3 мин) до 320 °С, скорость подъема температуры 20 °С/мин., газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура интерфейса 250 °С, ионного источника 220 °С, напряжение на детекторе 1,1 кВ. Идентификацию компонентов в пробе проводили по библиотекам масс-спектров NIST 05 и Wiley 8.

На рисунке показаны хроматограммы ФОРУМа (1) и фракции ФОРУМа с температурой перегонки до 170 °С (2).



По библиотекам масс-спектров было установлено, что основные компоненты ФОРУМа – это политетрафторэтилены с количеством атомов углерода от 6 до 40. На хроматограмме каждый пик соответствует политетрафторэтиленам с определенным количеством атомов углерода. Присутствуют политетрафторэтилены состава C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} , в небольшом количестве присутствуют и политетрафторэтилены и другого состава. Если взять фракции ФОРУМа, то состав зависит от температуры перегонки. Так во фракции ФОРУМа с температурой перегонки до 170 °С присутствуют политетрафторэтилены с количеством атомов углерода от 5 до 12.

Таким образом, показано, что при использовании многофункционального инжектора Optic-3 возможно определение фракционного состава политетрафторэтиленов.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ, РЕАЛИЗОВАННОЕ В ПРОГРАММЕ «TOTALCHROM»

*Миляев Ю.Ф., *Сабуров В.В., Хоришко С.А.*

*Новомосковский институт ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И.Менделеева, 301665, Тульская обл., г.Новомосковск, ул.Дружбы, д.8,*

E-mail: hcvetlana@list.ru

**ООО "Компания "СервисЛаб", Москва,*

E-mail: saburov@servicelab.ru

Метрологическое обеспечение хроматографии состоит в извлечении из данных нужной химической информации, которая, в свою очередь, определяется поставленной задачей. Для получения надежной информации применяются специализированные пакеты программ, позволяющие наглядно и быстро обрабатывать данные в интерактивном режиме. В газовом хроматографе Clarus 500 фирмы Perkin Elmer (США) такую задачу выполняет программное обеспечение TotalChrom.

Получение удовлетворительной разметки хроматограммы на пики не всегда возможно. В этих случаях программа позволяет использовать события детектирования пиков, задавая для некоторых участков хроматограммы индивидуальные параметры и правила разметки. Программа TotalChrom предусматривает наличие более десяти программируемых событий детектирования и интегрирования пиков. Помимо событий запрета/разрешения детектирования пика, запрета/разрешения детектирования отрицательного пика и др., которые, как правило, предусмотрены программным обеспечением различных фирм, TotalChrom позволяет использование события фактор группировки (BF). С его помощью множество последовательных точек исходной хроматограммы группируются в пучок. Во время детектирования пиков, программа считывает пучки и усредняет значения точек в каждом пучке. Таким образом, происходит сглаживание исходных данных, что в конечном итоге помогает программе не идентифицировать шум базовой линии как пик.

Для вычисления площади пика необходимо знать его начало, конец и положение базовой линии. Известно, что при наложении большого числа пиков некоторые из них не обнаруживаются, вероятность правильной идентификации заметно снижается. Программа TotalChrom позволяет решать такие задачи с использованием критериев разделения пиков, как в автоматическом режиме, так и в ручном. Возможно экспоненциальное разделение пиков по кривой, проведенной с использованием экспоненциального уравнения. Критериями экспоненциального разделения пиков являются отношение высот пиков, откорректированное отношение высот и отношение долины к высоте.

В докладе представлены примеры хроматограмм модельных и реальных объектов с применением программируемых событий и их влияние на метрологические характеристики. Результаты получены при калибровке средства измерения с использованием методов абсолютной калибровки и внутреннего стандарта. Показан богатейший набор возможностей программы TotalChrom вместе с возможностями операционной среды WINDOWS, что позволяет существенно повысить интеллектуальные, математические, операционные и коммуникационные возможности обработки хроматографических данных.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА

Островская В.М.¹, Ульянов А.В.², Буряк А.К.², Прокопенко О.А.³

¹Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Ленинский пр. д.31,

E-mail: ostr@igic.ras.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, 119991, Москва, Ленинский пр. д.31, к. 4,

E-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru

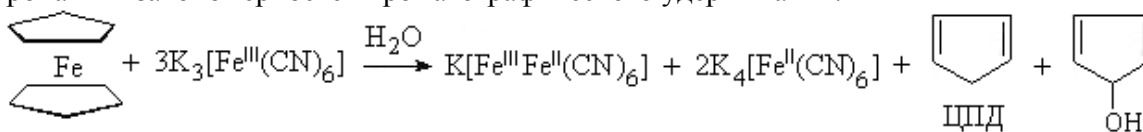
³Федеральное автономное учреждение "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации",

Реакция ферроцена [бис(η-циклопентадиенил)железа] с гексацианоферратом (III), приводящая к образованию продукта реакции синего цвета, использована нами для определения с помощью индикаторных полос и трубок в бензинах марок А-76, АИ-92, АИ-95 антидетонационной ферроценовой добавки по ТУ 38.401-58-144-98. Реакция не проходит без воды. Ход реакции, ее продукты и роль воды не были изучены.

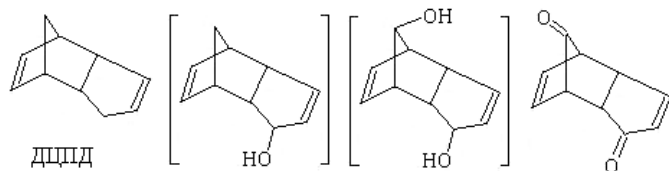
Цель работы – исследование хромато-масс-спектрометрическим методом механизма протекания реакции ферроцена с гексацианоферратом (III) калия.

В варианте газовой хроматографии – масс-спектрометрии было проведено хроматографическое разделение и масс-спектрометрическая идентификация соединений полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом и на основе эмпирических расчетов индексов удерживания. В масс-спектре в режиме поверхностно-иницированной лазерной десорбции/ионизации (масс-спектрометр «Bruker Daltronics» фирмы Ultraflex) проведен анализ экстрактов продуктов межфазной реакции ферроцена в дихлорметане и гексацианоферрата(III) в воде. Обнаружены ионы («растворимой берлинской лазури»): K^+ (м.м. 39, m/z 39⁺) и $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^-$ (м.м. 268, m/z 268⁻); гексацианоферрата (II) калия: K^+ (m/z 39⁺) и $K_3[Fe^{II}(CN)_6]^-$ (м.м. 329, m/z 329⁻); циклопентадиена (ЦПД) m/z 66, дициклопентадиена (ДЦПД) m/z 132, продуктов димеризации ЦПД с 1-гидрокси-ЦПД m/z 150, и самого 1-гидрокси-ЦПД m/z 166; окисленных продуктов присоединения к ним воды, diketонов m/z 160 (индексы удерживания 19.7 и 24.5 мин).

Идентификация проводилась на основе закономерностей протекания соответствующих реакций окисления, известных из литературы, закономерностей фрагментации при ионизации электронами и закономерностей хроматографического удерживания.



Комплексный подход использования масс-спектрометрических и хроматографических данных оказался результативным, поскольку у изомеров близки основные физико-химические характеристики. В рассматриваемом случае различие во фрагментации кетонов незначительно, в



масс-спектральных базах данных присутствует спектр только одного изомера, и идентификация основывалась на закономерностях протекания химической реакции и закономерностях хроматографического удерживания. Для

хроматографического разделения использовали слабополярную колонку, и предсказание удерживания изомеров провели на основании прогнозирования температур кипения и дипольных моментов. Образование гидроксипроизводных циклопентадиена показало участие воды в реакции разложения ферроцена: в процессе выделения двух циклопентадиенил-радикалов из ферроцена к одному присоединяется водород воды, к другому – гидроксигруппа воды.

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

¹Галактионова Е.Б., ¹Китаева И.М., ¹Хатмуллина Р.М., ¹Сафарова В.И.,

²Кудашева Ф.Х.

¹ГУ Управление государственного аналитического контроля Министерства природопользования и экологии Республики Башкортостан

450104, г. Уфа, ул. Российская, 21,

E-mail: ugak2004@mail.ru

²Башкирский государственный университет, 450000, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32

В соответствии с Водным кодексом обязательным объектом мониторинга являются донные отложения. Сведения о содержании летучих органических соединений (ЛОС) в донных отложениях в литературе крайне ограничены, однако отмечается, что эти вещества могут накапливаться вблизи длительно воздействующих источников загрязнения, создавая тем самым серьезную угрозу для бентоса и водной экосистемы в целом. Получить достоверные сведения о содержании органических соединений, обладающих высокой летучестью, в донных отложениях достаточно трудно, так как донные отложения являются специфическим природным объектом, сложным для анализа. Высокие требования предъявляются и к установлению метрологических характеристик.

Общепризнанным методом определения ЛОС в объектах любого агрегатного состояния является парофазный газохроматографический анализ с использованием различных типов детекторов, в том числе масс-селективного.

Данная работа посвящена разработке и метрологической аттестации методики измерений массовой концентрации летучих органических соединений (ЛОС): бензола, бромбензола, бромформа, бромдихлорметана, бромхлорметана, бутилбензола, втор-бутилбензола, трет-бутилбензола, гексахлорбутадиена, дибромметана, дибромхлор-метана, 1,2-дибромэтана, 1,2-дибром-3-хлорпропана, 1,2-дихлорбензола, 1,3-дихлор-бензола, 1,4-дихлорбензола, 1,2-дихлорпропана, 1,3-дихлорпропана, 1,1-дихлорпропена, цис-1,3-дихлорпропена, транс-1,3-дихлорпропена, 1,1-дихлорэтана, 1,2-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтена, транс-1,2-дихлорэтена, цис-1,2-дихлорэтена, толуола, изопропилбензола, 4-изопропилтолуола, м(п)-ксилолов, о-ксилола, нафталина, тетрахлорэтилена (перхлорэтилена), пропилбензола, 1,1,1,2-тетрахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,2,4-триметилбензола, 1,3,5-триметилбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,2,3-трихлорбензола, 1,2,3-трихлорпропана, 1,1,1-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана, трихлорэтилена, хлорбензола, хлористого метилена, четыреххлористого углерода, хлороформа, 2-хлортолуола, 4-хлортолуола, этилбензола в пробах донных отложений (почв) методом хромато-масс-спектрометрии в сочетании со статическим парофазным анализом (ПФА).

Предварительные исследования позволили выбрать параметры ПФА (температуру термостатирования, время установления равновесия) и способ построения градуировочного графика. Оценка показателей точности, правильности и прецизионности методики проводили по алгоритмам, изложенным в ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и РМГ 61-2003. Для набора массива экспериментальных данных использовали высушенные пробы донных отложений (почв) различных типов с добавками ЛОС. Разработанная методика позволяет определять летучие органические соединения в пробах донных отложений (почв) с относительной погрешностью 44-60 % в диапазоне 0,004–2,5 мг/кг сухого вещества.

Методика внесена в Государственный реестр МВИ, применяемых в сферах государственного регулирования в области обеспечения единства измерений и внедрена в практику экоаналитического мониторинга.

6. ТЕНДЕНЦИИ И ПОДХОДЫ В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И РОДСТВЕННЫХ МЕТОДАХ

КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26

E-mail: kartsova@gmail.com

Предпосылкой возникновения современного метода капиллярного электрофореза (КЭ) явились, в первую очередь, работы Тизелиуса (разделение белков плазмы крови; Нобелевская премия 1948 г.), а также Йоргенсона и Лукаса (80-ые гг. XX в), продемонстрировавших сепарационные возможности узких кварцевых капилляров с внутренним диаметром 25 до 100 мкм. Капиллярный электрофорез (КЭ) становится альтернативой и дополнением к методу высокоэффективной жидкостной хроматографии, особенно для ионогенных и полярных соединений, воплотив достоинства капиллярной газовой хроматографии, ВЭЖХ и традиционного электрофореза. Главные достоинства метода – высокая эффективность (миллионы т.т.), малый объем дозы (~нл), значительно более простая процедура пробоподготовки, возможности *on-line* детектирования и концентрирования. Высокая чувствительность лазер-индуцированного флюоресцентного (ЛИФ) детектирования в сочетании с различными приемами *on-line* концентрирования пробы позволяет использовать КЭ для анализа предельно малых количеств вещества (10^{-16} – 10^{-21} М) нейтральных и ионогенных аналитов с широким диапазоном молекулярных масс: аминокислоты, нуклеотиды, пептиды, сахара, антиоксиданты, нейротрансмиттеры и т.д.

В докладе рассмотрены основные тенденции в развитии электрофоретических методов анализа; принципы, позволяющие регулировать селективность разделения и эффективность; стратегия выбора электрофоретического метода анализа в зависимости от природы аналита.

Дальнейший прогресс микросепарационной техники связан с созданием чип-приборов КЭ, использование более узких и коротких кварцевых капилляров (5-10 мкм и 1-5 см)

МИКРОФЛЮИДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Сляднев М.Н.^{1,2}

1. Группа компаний “Люмэкс”, СПб

2. НИИ Химии, Химический факультет СПбГУ, СПб

E-mail: merlin_pro@lumex.ru

Значительный прогресс в области создания миниатюрных систем молекулярно-генетического анализа основан на достижениях последних лет в области микрофлюидных аналитических систем, реализующих электрокинетические методы разделения. Микрофлюидные чипы, которые являются основой подобных систем, привлекают внимание большого числа исследователей, что обеспечивает появление возрастающего количества разработок нового аналитического оборудования для определения нуклеиновых кислот (НК) в различных объектах: от проб окружающей среды до единичных клеток человека, животных, растений и микроорганизмов. Продемонстрированы успешные применения микрочиповых аналитических систем для проведения полимеразно-цепной реакции (ПЦР), электрофоретического разделения фрагментов НК, выделения НК из клеток. На сегодняшний день, одной из актуальных задач аналитического приборостроения в области молекулярно-генетического анализа является интегрирование в одном устройстве всех аналитических операций: от пробоподготовки, проведения реакций амплификации до электрофоретического разделения фрагментов или секвенирования. Наиболее востребованы такие системы в области медицинской и генной диагностики, в криминалистике, для мониторинга использования генетически-модифицированных организмов (ГМО).

В последние годы наша группа активно накапливает опыт разработки и внедрения микроаналитических систем для молекулярно-генетического анализа. В докладе будут рассмотрены основные принципы построения микрочиповой системы для проведения ПЦР с последующим электрофоретическим детектированием продуктов реакции, а также ПЦР в режиме реального времени, и показаны результаты разработки микрочипов с иммобилизованными ПЦР реактивами. На примерах нескольких наших разработок, а также коммерчески доступных электрофоретических систем будут показаны преимущества микрофлюидных аналитических систем для решения актуальных аналитических задач, и будут рассмотрены перспективные подходы для реализации молекулярно-генетических анализаторов нового поколения.

КАПИЛЛЯРНЫЙ ЗОННЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Ванифатова Н.Г., Спиваков Б.Я.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН,

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19,

E-mail: vanifatova@mail.ru

В последнее время наночастицы диоксида кремния привлекают особое внимание исследователей благодаря своим необычным оптическим свойствам, зависящим от размера. Они успешно применяются также для контролируемой доставки лекарственных препаратов в организм человека и в других областях медицины.

На примере четырех стандартов наносфер диоксида кремния со средним диаметром 50-442 нм продемонстрированы возможности капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) при изучении поверхностных свойств наночастиц и разделении их по размеру. Обнаружено, что рН и концентрация фосфат-иона в несущем электролите оказывают заметное влияние на электрофоретическое поведение наночастиц, и их регулирование может быть успешно использовано при оптимизации процесса разделения. Во всех случаях продолжительность анализа не превышала 5 мин. Наиболее сильное повышение абсолютной электрофоретической подвижности с ростом рН наблюдалось в интервале значений 5-9, что обусловлено увеличением дзета-потенциала вследствие повышения степени диссоциации силанольных групп на поверхности частиц. Селективность разделения частиц ($\alpha = \Delta\mu_{\text{эф}} / \mu_{\text{эф}}$) со средним диаметром 355 и 442 нм достигала максимальных значений в щелочных средах. В то же время для разделения меньших частиц с диаметром 50 и 100 нм оптимальной была слабокислая среда.

Известно, что оптические свойства наночастиц кристаллического кремния во многом зависят от наличия и размера оболочки оксида кремния на поверхности. Кроме того, благодаря присутствию оксида кремния частицы становятся биологически инертными и безвредными для организма человека. КЗЭ был применен с целью обнаружения оксидной оболочки на поверхности наночастиц кристаллического кремния, синтезированных в СВЧ аргоновой плазме [1]. По характеру полученных зависимостей электрофоретической подвижности от рН сделан вывод о присутствии в исследуемой суспензии отрицательно заряженных частиц, заряд которых обусловлен наличием силанольных групп оксида кремния на их поверхности. Полученные результаты согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии. По формуле Генри были оценены дзета-потенциалы наночастиц кремния при различных рН. Рассчитанные величины близки к значениям дзета-потенциала стандартных образцов наночастиц оксида кремния, полученным в аналогичных условиях. Проведена оценка размера исследуемых наночастиц по значениям их электрофоретической подвижности. Полученные результаты указывают на возможность использования КЗЭ для оценки размера наночастиц, содержащих на поверхности оксид кремния при наличии необходимых стандартных образцов.

На примере двух стандартных образцов диоксида кремния с диаметрами частиц 50 и 100 нм было проведено сравнение в одинаковых экспериментальных условиях результатов измерений электрофоретической подвижности, проведенных с применением систем КЗЭ и Zetasizer (ZS) [2]. Найдено, что закономерности изменения электрофоретических подвижностей в зависимости от рН и концентрации электролита подобны для обоих методов, но величины абсолютных электрофоретических подвижностей, определенных с помощью ZS, несколько ниже соответствующих величин, определенных методом КЗЭ. Установлено, что адсорбция частиц на поверхности стенок капилляра не является причиной наблюдаемых различий. Возможными причинами могут быть частичное агрегирование частиц внутри капилляра, вызванное их концентрированием в области электрофоретической зоны, а также то, что в случае применения МЗ технологии при ZS-измерениях абсолютная

электрофоретическая подвижность не успевает достичь своей максимальной величины. Использование смесей наночастиц стандартов диоксида кремния показало, что прибор для КЗЭ, в отличие от ZS, позволяет различать частицы, диаметр которых отличается не более чем в 1,5 раза. В то же время измерения с помощью ZS не требуют изменения состава дисперсионной среды, хотя может быть охарактеризован только один вид частиц в широком диапазоне размеров. Учитывая сказанное, можно сделать вывод о том, что для надежной оценки экспериментальных данных предпочтительно использовать оба метода.

Работа проводилась при поддержке РФФИ и Программы Президиума РАН №20.

Литература

1. Vanifatova N.G., Spivakov B.Ya., Belogorokhov A.I., Karpov Yu.A., Kuselman I., Int. J. Nanoparticles. (in press).
2. Vanifatova N.G., Spivakov B.Ya., Kamyshny A., Int. J. Nanoparticles. (submitted).

КАПИЛЛЯР: ТОЛЬКО ЛИ СРЕДСТВО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ?

Тимербаев А.Р.,¹ Фотеева Л.С.,¹ Алексенко С.С.²

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19;*

E-mail: andrei.timerbaev@univie.ac.at

²*Саратовский военный институт химической и биологической безопасности Министерства обороны РФ, 410037 Саратов, пр-т 50 лет Октября, 5*

Применение капиллярного электрофореза (КЭ) как эффективного метода разделения многокомпонентных смесей веществ различной природы не ограничивается анализом. КЭ с успехом используют для *in situ* исследования химических процессов, а также для определения физико-химических параметров реакций. Примером может служить аффинный (или равновесный) КЭ, в котором капилляр выступает в роли реактора нанолитрового объема. При этом компоненты вступают во взаимодействие при наложении напряжения, причем один из них находится в растворе фонового электролита, а другой – в вводимой в капилляр пробе [1]. Данный подход позволяет изучать нековалентные молекулярные взаимодействия (например, между ионами металлов и биополимерами), характеризовать полноту протекания реакции (в терминах равновесных констант) и определять ее стехиометрию [2]. Другой областью применения «реакционного» КЭ является изучение реакций диссоциации. Анализируемая проба содержит равновесную смесь, которая под действием электрического поля разделяется на собственно комплекс и присутствующий в избытке комплексообразующий реагент. Это нарушает равновесие в системе и инициирует диссоциацию комплекса, константу скорости которой можно измерить, варьируя время реакции за счет изменения рабочего напряжения или скорости электроосмотического потока [3,4].

В докладе обсуждаются современное состояние и перспективны применения реакционного КЭ в металломике, области знания, связанной с исследованием металлов и их взаимодействий в живых организмах. Отмечено, что для понимания метаболических процессов, сопровождающих *in vivo* поведение металлов, их фармакологических и диагностических соединений, необходима информация о равновесных и кинетических параметрах образования и диссоциации комплексов с биологическими молекулами. Представлена сравнительная характеристика аффинного и неравновесного КЭ с учетом их общих черт, различий и возможностей использования в металломике. В качестве примеров, демонстрирующих перспективность применения КЭ в данной области, рассмотрено изучение комплексообразования токсичных и жизненно необходимых металлов с биологическими соединениями и устойчивости белковых аддуктов терапевтических соединений металлов противоопухолевого действия. Разработана концепция применения КЭ для моделирования внутриклеточного метаболизма металлосодержащих лекарств, согласно которой капилляр, по сути, моделирует клетку, а заполняющий его фоновый электролит – ее жидкую среду (цитозол).

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку.

- [1] N.H.H. Heegaard, *Electrophoresis* 24 (2003) 3879.
- [2] C. Jiang, D.W. Armstrong, *Electrophoresis* 31 (2010) 17.
- [3] N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4812.
- [4] S.N. Krylov, M. Berezovski, *Analyst* 128 (2003) 571.

КАТИОННЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шаповалова Е.Н., Прохорова А.Ф., Ананьева И.А.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва,

E-mail: shapovalova@analyt.chem.msu.ru

Разделение изомеров оптически активных соединений является актуальным направлением ВЭЖХ и капиллярного электрофореза (КЭ), особенно в области анализа фармацевтических, биологических и агрохимических объектов. Успех разделения энантиомеров, прежде всего, определяется природой и структурой хирального селектора (ХС). Наиболее популярными ХС в ВЭЖХ и КЭ являются производные циклодекстринов и полисахаридов, макроциклические антибиотики (МА). В КЭ важно использование заряженных ХС, т.к. в этом случае возможно разделение как заряженных, так и нейтральных, не обладающих собственной электрофоретической подвижностью рацематов.

Нами изучены возможности ряда катионных ХС, *гептакис*(6-амино-6-дезоксид)- β -циклодекстрина (пер-6-амино- β -ЦД) и МА – эремомицина и ванкомицина, которые используются для разделения энантиомеров как в ВЭЖХ, так и КЭ. Для успешного разделения энантиомеров ВЭЖХ, прежде всего, необходимо создание эффективных и селективных хиральных материалов. Хиральный селектор - пер-6-амино- β -ЦД был иммобилизован на силикагелевые матрицы различных марок. Показано, что значения коэффициентов емкости, эффективность и энантиоселективность зависят от свойств матрицы. Однородность поверхности сорбента оказывает большее влияние на энантиораспознавательную способность, чем сферичность и меньший размер его частиц. Селективность разделения в значительной степени зависит от состава подвижной фазы. При разделении энантиомеров с изученными селекторами почти всегда в подвижную фазу вводят добавки различных аминов для повышения селективности разделения. На примере некоторых производных аминокислот (*N*-карбоксибензоил-, *трет*-бутоксикарбонил-) и профенов (ибупрофен, кетопрофен, фенпрофен) в обращенно-фазовом (ОФ) и полярно-органическом (ПО) вариантах ВЭЖХ показано, что селективность энантиораспознавания исследованных аналитов растет в ряду триэтиламин>диметиламин>диэтиламин. Значения коэффициента селективности при этом составляли 1,11–1,84, а разрешения - 0,59–1,5.

Достоинством КЭ является высокая эффективность, благодаря которой возможно успешное разделение энантиомеров. Важной особенностью использования катионных ХС в КЭ является их адсорбция на поверхности кварцевого капилляра (при использовании фоновых электролитов с $\text{pH} < \text{pI}$ ХС) и обращение ЭОП, что приводит к сложному влиянию концентрации селектора на энантиоразделение. Адсорбция ХС ведет к снижению эффективности энантиоразделения и увеличению времен миграции аналитов. Кроме того, приходится использовать большие концентрации ХС в фоновом электролите. Решением проблемы адсорбции может стать модификация стенок капилляра для изменения их заряда. На примере эремомицина изучено влияние модификации капилляра хитозаном, 3-глицидоксипропилтриэтоксисиланом и 3-аминопропилтриметоксисиланом на миграцию аналитов и ЭОП и энантиораспознавание. Исследовано влияние pH и состава буферного раствора на миграцию и разделение энантиомеров. При добавлении в фоновый электролит МА или пер-6-амино- β -ЦД успешно разделены энантиомеры кетопрофена, ибупрофена, фенпрофена, флурбипрофена индопрофена и миндальной, α -метоксиуксусной, 2-фенилпропановой, 3-фенилбутановой кислот, а также *N*-карбоксибензоил-, *трет*-бутоксикарбонил- и дансил-производных аминокислот.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Лебедева Е.Л., Лакиза Н.В., Неудачина Л.К.

ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького

620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51, химический факультет

E-mail: lena-swan@uralweb.ru

Ионы тяжелых металлов являются основными неорганическими загрязнителями окружающей среды. Попадая в организм человека с пищей и водой, они могут накапливаться в нем, вызывая нарушения метаболизма и возникновение серьезных заболеваний. Разработка чувствительных и селективных методов определения содержания ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды – важная и актуальная задача аналитической химии.

Непосредственное определение аквакомплексов тяжелых металлов методом капиллярного электрофореза затруднено из-за близких значений их электрофоретических подвижностей. Для увеличения селективности разделения и чувствительности УФ-детектирования используют комплексообразование с органическими или неорганическими лигандами. Несмотря на разнообразие предложенных реагентов, электрофоретическое поведение этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее комплексов с ионами металлов изучено недостаточно подробно.

В данной работе электрофоретическое поведение ЭДТА и ее комплексов с ионами Mg(II), Ca(II), Al(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) исследовали методом капиллярного зонного электрофореза при pH 9,18 (боратный ведущий электролит) и положительной полярности источника напряжения. Использовали систему капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ООО «Люмэкс»), снабженную УФ-детектором и немодифицированным кварцевым капилляром общей длиной 60 см, эффективной длиной 50 см и внутренним диаметром 75 мкм.

Установлено, что для двухвалентных элементов третьего периода электрофоретическая подвижность комплекса прямо пропорциональна константе его устойчивости (в логарифмических координатах). Наблюдается обратно пропорциональная зависимость между радиусом иона металла и электрофоретической подвижностью комплекса. С другой стороны, подвижность комплексов линейно возрастает с увеличением второго потенциала ионизации металла. В целом, величины электрофоретических подвижностей комплексов Me(II)-ЭДТА согласуются с рядом Ирвинга-Вильямса (Mn < Co < Ni < Cu > Zn). Для одновременного учета обоих параметров – радиуса иона металла и его потенциала ионизации – можно использовать комбинированную величину, равную отношению второго потенциала ионизации металла к радиусу иона Me^{2+} . Электрофоретическая подвижность комплекса прямо пропорциональна данной величине не только для переходных металлов третьего периода, но и для других двухвалентных металлов (Mg, Ca и Cd). С увеличением молярной массы комплекса его подвижность изменяется периодически.

Комплекс Cu-ЭДТА обладает наибольшей электрофоретической подвижностью среди рассмотренных, и его пик появляется на электрофореграммах позже остальных. Достигается высокая эффективность и селективность разделения, что позволяет проводить качественное и количественное определение ионов меди(II) в водах, напитках и других объектах.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК от 23 июля 2009 г. № П278).

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ПОЛИАМИНОВ НА КРЕМНЕЗЕМАХ

Лосев В. Н., Еслуфьев Е. В., Метелица С. И.
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
E-mail: science_krastall@lan.krasu.ru

Сорбция полиаминов на поверхности кремнезёмов осуществляется за счет невалентных взаимодействий, а именно, за счет образования водородных связей между аминогруппами полиаминов и поверхностными гидроксильными группами кремнезёма.

Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и полидиоксододекангуанидин (ПДДГ) являются смесью олигомеров различной молекулярной массы, которая успешно разделяется методом капиллярного электрофореза [1]. Однако такой способ не позволяет разделить олигомеры с большой молекулярной массой. Одна из основных проблем при электрофоретическом определении полиаминов связана с высокой сорбционной активностью их макромолекул в отношении поверхности оксидов кремния. Устранить данное влияние позволяет введение в состав ведущего электролита K_2SO_4 . При этом достигается разделение до 30 олигомеров ПГМГ с различной молекулярной массой. Повышенный солевой фон не позволяет увеличивать напряжение на концах капилляра выше 12 кВ, поэтому время выхода всех компонентов достигает 45-50 минут при 20°C.

Установлено, что максимальная степень извлечения полиаминов различными марками кремнезёмов достигается из водных растворов с pH 3 ÷ 8. Электрофоретическое исследование растворов ПГМГ и ПДДГ до и после их сорбции показывает, что наиболее значительное изменение после контакта с кремнезёмами наблюдается в части электрофореграмм, соответствующих наиболее сильно удерживаемым олигомерам (рис. 1), что позволяет сделать вывод о преимущественном закреплении на поверхности кремнезёмов олигомеров полиаминов с наибольшей молекулярной массой.

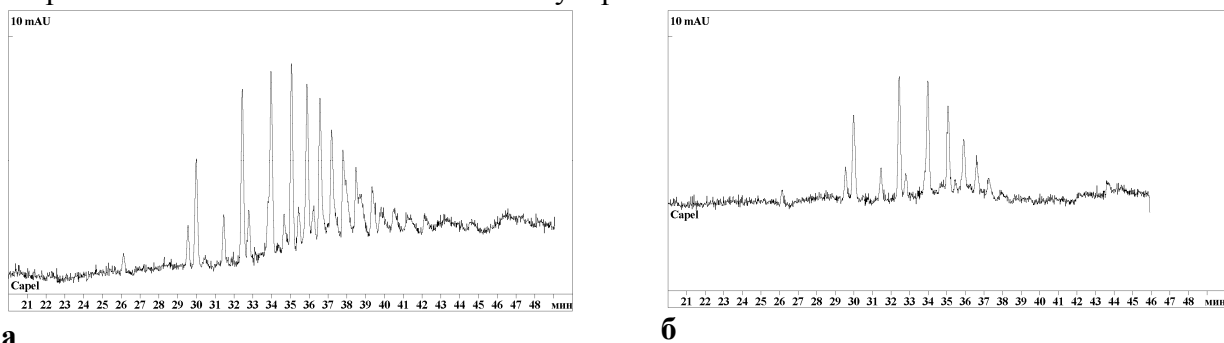


Рис. 1 Электрофореграммы растворов ПГМГ «до» (а) и «после» (б) контакта с силикагелем Silica gel 60 (ввод пробы: гидродинамический, 30 мБар×10 с; капилляр 50 мкм×60 см; ведущий электролит: 25 мМ фосфатный буфер (pH 6,86), 200 мМ K_2SO_4 ; U = 12 кВ; I = 128 мкА; 20°C

Вид электрофореграмм не меняется и при введении в растворы ПГМГ и ПДДГ фоновых электролитов (2,5 мМ фосфатного буфера, pH 6,86; 10 мМ K_2SO_4). Однако, в присутствии данных электролитов различия в электрофореграммах после контакта растворов полиаминов с кремнезёмами становятся более значимыми (уменьшается площадь всех пиков, в том числе мономеров).

Литература:

1. Руднев А. В., Джераян Т. Г. // ЖАХ. – 2006 (61) – С. 1086 – 1089.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ И КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, НАПИТКОВ И СЫРЬЯ ДЛЯ ИХ ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Адамсон В.Г., Комарова Н.В., Софронова С.С., Морозова О.В.

Группа компаний «Люмэкс», 192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 70, корп. 2, тел.: (812) 718-53-90,

E-mail: adamsonvg@lumex.ru

В последнее время все большее внимание контролирующих организаций уделяется вопросам безопасности и качества как исходного сырья для производства, так и готовой продукции, поступающей на стол потребителю с целью выявления несоответствия заявленным идентификационным показателям, установления фактов фальсификации. С другой стороны, и сам производитель осознает необходимость в проведении собственного технологического контроля качества сырья, полупродуктов, готового продукта, а также исходной воды, используемой для приготовления продукции и технологической воды, необходимой для производственных процессов. Все эти требования и положения утверждены в санитарно-гигиенических нормативах и правилах, технических регламентах и инструкциях.

Для реализации этих задач группа компаний «ЛЮМЭКС» предлагает готовые приборно-методические решения с использованием метода капиллярного электрофореза (КЭ). В настоящее время с помощью систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ®» проводят анализ питьевых, природных и сточных вод; вин и винопродукции; спиртных напитков; соковой продукции; безалкогольных напитков, минеральных и столовых вод; пивоваренной продукции; пищевых продуктов; кофе, кофепродуктов, чая и какао; БАД с целью определения следующих компонентов: неорганических катионов и анионов, консервантов, подсластителей, усилителей вкуса, антиоксидантов и синтетические пищевых красителей, кофеина, теобромона, катехинов, органических и фенолкарбоновых кислот, ароматических альдегидов, сахаров, биофлаваноидов, аминокислот и водорастворимых витаминов, меламин, хмелевых и горьких пивных кислот, аминов, таурина и карнитина.

При разработке методик большое внимание уделяется выбору оптимальных условий разделения, оценке мешающего влияния матричных и сопутствующих компонентов, вопросам подготовки пробы к анализу.

На основании результатов многочисленных сличительных экспериментов, проведенных как в лаборатории разработчика, так и в лабораториях пользователей, все методики аттестованы в ведущих государственных научных метрологических центрах, а некоторые из них утверждены как Государственные стандарты Российской Федерации.

Высокоскоростной, экономичной и точной метод капиллярного электрофореза, реализованный в отечественных системах КЭ «КАПЕЛЬ®», в совокупности с аттестованным методическим обеспечением помогает оперативно и надежно решать актуальные задачи современной пищевой индустрии.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА КОРМОВ, КОМБИКОРМОВ И СЫРЬЯ ДЛЯ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Морозова О.В., Комарова Н.В., Софронова С.С.

Группа компаний «Люмэкс», Обуховской обороны пр., 70 корп.2, Санкт-Петербург, 192029

E-mail: MorozovaOV@lumex.ru

Для поддержания здоровья животных и их научно-обоснованного кормления необходим баланс аминокислот (АК), витаминов, органических и неорганических анионов и катионов. Недостаток или избыток этих веществ может вызвать нежелательные изменения в физиологическом состоянии животных. Используемые расчетные методы определения важнейших показателей кормов не дают информации о фактическом содержании компонентов в корме. В связи с этим остро встает вопрос обеспечения быстрого и точного количественного анализа как готовых кормов, так и сырья для их производства. Современный подход к решению этой задачи основан на предоставлении лабораториям АПК готовых приборно-методических комплексов, допущенных для целей аналитического контроля. Группа компаний «Люмэкс» в этом вопросе сделала ставку на знания потребителей об объектах анализа, свой опыт в разработках методик и на системы капиллярного электрофореза (КЭ) «Капель[®]», реализующие современный сепарационный метод.

Одними из первых были разработаны методики прямого определения технологически важных АК (Lys, Met, Thr, Cys-Cys, Trp) и определения всех 20-ти протеиногенных аминокислот в форме фенилтиокарбамильных производных. С учетом необходимости контроля входного сырья в дополнение была разработана методика определения кормовых (синтетических) аминокислот с временем анализа не более 5 – 8 мин и в отсутствие подготовки пробы.

Разработана методика определения 12-ти водорастворимых витаминов в зонном и мицеллярном вариантах КЭ. Принципиально разная стабильность аналитов в водных растворах в зависимости от величины рН все же позволила предложить на этапе подготовки пробы единую для всех витаминов экстракционную смесь (раствор тетрабората натрия в присутствии сульфит-иона), при этом результаты для фолиевой кислоты, витаминов С и В₂ рекомендовано оценивать полуколичественно. В настоящее время ведутся работы по оптимизации экстракционных систем с целью получения более стабильных результатов. В частности для предотвращения разрушения витамина С в экстрагирующую смесь следует вводить трилон Б.

Разработано методическое решение по определению катионов аммония, калия, кальция, натрия и магния в кормах и сырье для их производства, в том числе минерального происхождения. Показана недостаточность извлечения Са при использовании водной вытяжки. При подготовке пробы получают кислоторастворимые формы, которые после удаления избытка кислоты определяют методом капиллярного зонного электрофореза.

Предложены варианты определения в водной вытяжке кормов и растительного сырья хлоридов, нитритов, нитратов, а также масляной, молочной и уксусной кислот. Знание состава и соотношения органических кислот позволяет, в частности, оценивать сроки хранения силоса и возможность его использования в качестве кормовой добавки.

Дальнейшие перспективы применения метода капиллярного электрофореза в АПК связаны с определением элементного состава кормов, минеральных концентратов и солей (железо, медь, цинк, марганец, кобальт и др.), где КЭ может успешно конкурировать с одноэлементным и дорогостоящим определением методом ААС.

РАЗРАБОТКА ОБЩИХ ПОДХОДОВ В АНАЛИЗЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Гаврилин М.В., Сенченко С.П., Печенова А.В.

Пятигорская государственная фармацевтическая академия

357532, г. Пятигорск, Калинина, 11;

E-mail: asp_nauka@mail.ru

Флавоноиды, катехины, дубильные вещества, антоцианы, ароматические кислоты – это основные группы природных фенольных соединений, обуславливающих фармакологическую активность значительной части растительного сырья. В этой связи необходимо наличие достоверных методик анализа, позволяющих селективно определить каждую из этих групп. В то же время, в отличие от других фенольных соединений, для анализа ароматических кислот не существует специфичных методик их определения. Решение данной проблемы может быть связано с использованием метода капиллярного электрофореза (КЭ), так как ароматические кислоты, имеют в своем составе группы, способные ионизироваться в растворе электролита.

Таким образом, целью данного исследования является разработка общих подходов в анализе ароматических кислот с использованием метода КЭ. В работе использовались следующие группы ароматических кислот: коричные кислоты (коричная, п-кумаровая, феруловая, кофейная, синаповая); производные п-гидроксибензойной кислоты (п-гидроксибензойная, ванилиновая, сириговая, протокатеховая.). Опыты выполняли на приборе Капель-105 фирмы «Люмэкс» с УФ-детектором, при длине волны 280 нм. Использовался капилляр с рабочей длиной 65 см и диаметром 75 мкм. В ходе выбора оптимального электролита применяли ряд буферов: растворы натрия тетрабората десятиводного (буры) различной концентрации, растворы буры с добавкой β-циклодекстрина, растворы буры с добавкой ацетонитрила. Было установлено, что электролитом, позволяющим разделить все девять компонентов, является раствор буры (20мг/мл) с добавкой ацетонитрила (6%). Рассматривая последовательность выхода веществ, как в анализе коричных, так и в анализе производных п-гидроксибензойной кислоты можно отметить ряд закономерностей: 1. Увеличение количества ионизируемых группировок, приводящее к повышению суммарного заряда молекулы, снижает электрофоретическую подвижность, тем самым увеличивая время миграции кислот; 2. При анализе кислот, в структуре которых присутствуют одна и две метоксигруппы (феруловой и синаповой, ванилиновой и сириговой), можно отметить следующее: данные кислоты, несмотря на одинаковое количество ионизируемых группировок, мигрируют раньше п-кумаровой и п-гидроксибензойной соответственно. Это может быть связано с тем, что в этих структурах один и тот же заряд распределяется на различные по величине молекулы, в связи с чем, феруловая и ванилиновая кислоты, имеющие по одной метоксигруппировке, мигрируют после синаповой и сириговой соответственно.

Следовательно, можно обозначить ряд общих подходов в анализе ароматических кислот методом КЭ: 1. Использование капилляра с диаметром 75 мкм является достаточным; 2. Для разделения смеси коричных и производных п-гидроксибензойной кислот оптимальным считается электролит, содержащий буру (20мг/мл) с добавкой ацетонитрила (6%). 3. Электрофоретическая подвижность и, соответственно миграция ароматических кислот, зависит от количества ионизируемых групп, определяющих суммарный заряд молекулы, а также от природы вещества. В качестве примера определения ароматических кислот в растительных объектах была использована наземная часть редьки посевной (*Rhaphanus sativus*) и горчицы сарептской (*Brassica juncea*) сем. Brassicaceae, так как по данным литературы эти растения богаты ароматическими кислотами. В ходе анализа объектов было установлено содержание следующих кислот: редька посевная (феруловая-0,006%, п-кумаровая-0,01%, п-гидроксибензойная, кофейная-0,007%), горчица сарептская (синаповая-0,01%, феруловая-0,005%, п-кумаровая-0,017%).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКИХ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Смирнов Р.С.¹, Родин И.А.¹, Рыбальченко И.В.²

1. Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991

2. «НПФ «Люмэкс-защита», Москва, ул. Суцевский вал, д. 47, стр. 1, 127018

V-газы - группа нервно-паралитических боевых отравляющих веществ (БОВ), разработанных в 50-70-е годы XX века. Являются оружием массового поражения. Согласно конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении (КХО), ратифицированной к 1997 году 65 государствами, V-газы запрещены к применению и их запасы постепенно уничтожаются. Однако потенциальная опасность применения и воздействия этих веществ сохраняется до сих пор и связана в первую очередь со странами, имеющими или разрабатывающими химическое оружие и не ратифицировавшими КХО, террористическими группами и производствами, направленными на уничтожение имеющихся запасов БОВ. Так в нашей стране суммарная наработка БОВ VR (P-33, отечественный аналог американского VX) составила более 15000 тонн.

Таким образом, актуальной остается проблема достоверного установления фактов воздействия V-газов, определения их в объектах окружающей среды.

БОВ класса V-газов представляют собой малолетучие высокотоксичные соединения с высокой температурой кипения и относительно высокой стойкостью. С химической точки зрения, это в основном представители класса S-диалкиламиноэтиловых, O-алкиловых эфиров алкилфосфоновой кислоты (VX, VR (P-33), VG и, предлагавшиеся в виде перспективных, VE, VM и VS). При попадании в окружающую среду и при воздействии на животных и человека данные соединения постепенно разлагаются с образованием соответствующих N,N-диалкиламиноэтансульфоновых кислот и эфиров алкилфосфоновой кислоты, которые намного стабильнее исходных соединений. Данные соединения специфичны и не встречаются в природе, поэтому могут служить маркерами, сигнализирующими о факте применения V-газов.

В данной работе предложены подходы к определению N,N-диалкилэтансульфоновых кислот в водах методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием. Эти соединения, представляют собой производные таурина – аминоэтансульфоновой кислоты. Разработанные подходы позволяют создать на своей основе полноценные методики скрининга и количественного определения 4-х N,N-диалкилэтансульфоновых кислот (где алкил = метил, этил, н-пропил и изо-пропил) в режиме прямого (200 нм) и косвенного (254 нм) детектирования на уровне содержания 5-10 мг/л. В ходе работы проведена оптимизация условий разделения и детектирования анализируемых компонентов. Показано отсутствие мешающего влияния матрицы на примере реальных образцов вод (водопроводная, колодезная, вода из скважины, талый снег, талый снег с АЗС с высоким содержанием нефтепродуктов, вода из р. Москва), а так же хорошая точность и правильность определения.

7. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ РОССИИ

Комарова Н.В.

Группа компаний «ЛЮМЭКС», 192029 Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, 70, корп.2,

E-mail: knv@lumex.ru

В докладе будут рассмотрены основные задачи современной аналитической службы и отмечена роль комплексного подхода к обеспечению потребностей контрольно-аналитических лабораторий (приборно-методические решения, метрологическое обеспечение анализа и т.д.). Переходя к методу капиллярного электрофореза (КЭ), будет продемонстрировано, что развитие метода не закончено, как принято считать и отражать в научной литературе. Наоборот, в России капиллярный электрофорез, с одной стороны, прочно вошел в практику аналитической службы, став рутинным, оттеснив трудоемкие и длительные химические методы анализа и создав достойную конкуренцию многим инструментальным; а с другой стороны, метод КЭ постоянно развивается благодаря непрерывно растущему числу новых сложных задач, которые ставит перед аналитической службой современная действительность.

Обозначены основные области использования КЭ в российских аналитических лабораториях, отмечена возможность определения как индивидуальных соединений анализируемой смеси, так и, при необходимости, их групповое определение. При скрининг-подходе метод КЭ используют и на этапе быстрого, упрощенного, относительно дешевого анализа и на этапе проведения подтверждающего определения.

В докладе будет продемонстрирован непрерывный рост числа контрольно-аналитических аккредитованных лабораторий, составляющих основу аналитической службы и использующих метод КЭ для работы по стандартизованным методикам, для разработки новых методик анализа, для профессионального тестирования (подтверждения компетентности).

Говоря о перспективах развития КЭ в лабораториях аналитической службы, отмечается необходимость более активного привлечения академической/вузовской науки и аналитического приборостроения к вопросам совершенствования стадий подготовки пробы и электрофоретического разделения, снижения пределов обнаружения, повышения воспроизводимости результатов КЭ-измерений, подготовки кадров.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЭРИТРОПОЭТИНА В ДОПИНГОВОМ КОНТРОЛЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Шпак А.В., Петровский А.С.

Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова,

119992, Ленинские горы, ГСП-2, 1/3

E-mail: shpak@analyt.chem.msu.ru

Эндогенный эритропоэтин (uEPO) – вещество, которое естественным образом вырабатывается организмом человека и всегда выявляется в моче. Поэтому при обнаружении рекомбинантного (экзогенного) эритропоэтина в пробе спортсмена результат анализа считается положительным – допинговым, если лаборатория, используя достоверный аналитический метод, сможет доказать, что вещество имеет экзогенное происхождение (rEPO). На сегодняшний день документом Всемирного Антидопингового Агентства, регламентирующим процедуру определения эритропоэтина является технический документ TD2009EPO. Данный документ предусматривает использование метода изоэлектрофокусировки с последующим двойным блоттингом (IEF-DB) и метода разделения по молекулярной массе в полиакриламидном геле (SDS-PAGE).

При проведении анализа лаборатория должна провести исследование с получением однозначных доказательств наличия экзогенного эритропоэтина (rEPO) в пробе спортсмена. Ситуация осложняется тем, что метод изоэлектрофокусировки является сравнительным методом анализа, и несмотря на то, что смещение полос изоформ эритропоэтина в щелочную область при IEF-DB является предпосылкой к тому, что образец является экзогенным, для установления однозначного тождества и достоверного заключения о рекомбинантной природе эритропоэтина необходимо наличие стандартного образца, распределение изоформ в котором совпадает с распределением в исследуемом.

Кроме сложностей, связанных непосредственно с реализацией технического документа TD2009EPO, серьезные осложнения в выполнение анализа вносят такие факторы, как: протеинурия – повышенное содержание белков в пробе, взятие проб мочи непосредственно после физических нагрузок - effort urine и так называемая активная моча – active urine. Сочетание данных факторов в совокупности с отсутствием стандартных образцов снижает надежность и достоверность анализа и может приводить к ложноположительным результатам.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА В ТСХ И КЭ. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ

Алексеева А.В.¹, Карцова Л.А.², Вилкова А.Н.²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
ЦКП «Аналитическая спектроскопия», 195220, СПб, ул. Гжатская, 27А,
E-mail: csu@delfa.net

² Санкт-Петербургский государственный университет,
198512, С.-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26,
E-mail: kartsova@gmail.com

В работе обсуждаются возможности использования принципа лигандного обмена при определении биологически активных веществ методами капиллярного электрофореза и тонкослойной хроматографии. В качестве аналитов выбраны диагностически важные соединения, молекулы которых содержат функциональные NH_2 -, COOH - и вицинальных OH -группы, способные к комплексообразованию с катионами металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+}): амины, аминокислоты, сахара,. Выявлены закономерности при выборе разделяющей системы и аналитов при их электрофоретическом и хроматографическом определении в условиях ЛО.

Методом ЛОКЭ-УФ на примере алифатических аминокислот (глицина, аланина, валина) показано, что условием, необходимым для их УФ-детектирования, является не только образование комплекса «металл – аналит», но и отличие в спектральных характеристиках рабочего электролита и зоны пробы. Так, лишь использование меди(II) в качестве металла-комплексообразователя обеспечивает обнаружение не поглощающих в УФ-свете аминокислот. Показано, что роль противоиона проявляется с точки зрения теории поля лигандов: замена в рабочем электролите сульфата меди на ее ацетат не влияет на интенсивность аналитического сигнала аминокислоты, а введение Cl^- -ионов подавляет его полностью. В качестве лиганда при определении аминосодержащих соединений (аминов и аминокислот) наиболее успешным оказалось использование воды, а кислородсодержащих сахаров – водного раствора аммиака.

В условиях лигандообменной ТСХ (ЛО ТСХ) наблюдаются те же закономерности. Однако использование двуволнового денситометра вносит дополнительное ограничение: для водных и водно-органических элюентов (н.ф. силикагель): на УФ-спектре поглощения комплекса «металл – аналит» наблюдается минимум при рабочих длинах волн (254/365 нм), что было независимо доказано методом спектрофотометрии.

Проблема была решена при переходе к неводным системам: за счет изменения сольватной оболочки металла-комплексообразователя максимум поглощения медного комплекса смещается и удается детектировать аминокислоты (245 нм).

Показано, что метод ЛОКЭ имеет ограничения при определении неионогенных соединений. Так, обнаружить сахара ($pK_a > 12$) удалось лишь при использовании рабочего электролита с высоким значением pH: 1 mM Cu^{2+} , 175 mM NH_3 , pH 11,3 (245 нм). В случае ЛО ТСХ определяющим оказался выбор н.ф. От использования пластин на основе силикагеля пришлось отказаться: происходит разрушение комплекса « Cu^{2+} – сахар». Переход к микрокристаллической целлюлозе (п.ф.: бутанол-1 – уксусная кислота – вода, 5:4:1 (об.), 24 mM Cu^{2+} , 254 нм) эту задачу решает. Преимуществом электрофоретического варианта является также возможность одновременного определения сахаров с неорганическими ионами в биологических жидкостях человека (сыворотка крови, моча).

Методами КЗЭ, ТСХ и УФ-спектроскопии изучены факторы, влияющие на стабильность аскорбиновой кислоты (природа металла-комплексообразователя, pH и состав элюента и рабочего электролита, природа неподвижной фазы в ТСХ). Показано, что стабилизации аскорбиновой кислоты способствует образование комплекса с боратым ионом и катионами Co^{2+} , а присутствие органического растворителя (ацетонитрила) стабилизирует соответствующий комплекс.

Проведено сопоставление методов ЛОКЭ и ЛО ТСХ по эффективности, разрешению, чувствительности и экспрессности.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ МАЛЬТОЗИЛИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ

Поликарпов Н.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Потолицына В.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
Институт Аналитического приборостроения РАН
198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26
E-mail: Lena_pol@inbox.ru, kartsova@gmail.com

Сверхразветвленные полимеры, относящиеся к классу *дендритных полимеров*, имеют сходную с мицеллами внутреннюю и внешнюю топологию: гидрофобное ядро и гидрофильную периферию. Фундаментальное отличие состоит в том, что структура мицеллы динамична, а дендримера статична, и все терминальные группы ковалентно связаны с ядром. Использование мицелл в качестве псевдостационарных фаз в жидкостной хроматографии и капиллярном электрофорезе позволяет регулировать селективность разделения сложных многокомпонентных смесей. Подобные тенденции можно было бы ожидать и для дендримеров в качестве компонентов хроматографических систем. При этом требуемые концентрации на 1 – 2 порядка ниже по сравнению с мицеллами, а селективность разделения выше.

Нами использованы водорастворимые олигосахаридные производные сверхразветвленного полиэтиленimina с различной массой ядра, степенью мальтозилирования, что обуславливает и различие их в гидрофильности, и молекулярной массой.

Изучено влияние массы ядра полимера, степени его функционализации и концентрации в составе рабочего буфера на электрофоретические характеристики белков. Установлен факт динамической модификации стенок кварцевого капилляра сверхразветвленными полимерами на основе полиэтиленimina, что препятствует адсорбции белков на его стенках. Это, в свою очередь, привело к увеличению воспроизводимости параметров миграции аналитов, росту эффективности и селективности разделения. Изучено влияние водорастворимых сверхразветвленных полимеров в качестве псевдостационарных фаз в составе рабочего электролита на селективность и эффективность электрофоретического разделения модельной смеси белков.

В работе синтезированы PLOT-колонок на основе полиметакрилатного сорбента и сверхразветвленного полимера с терминальными олигосахаридными группами, проведена количественная оценка покрытия по величине ЭОП и изучено влияние состава и pH буферного электролита на разделение белков (альбумин, лизоцим, миоглобин, инсулин) в условиях КЭХ с использованием указанных PLOT-колонок. Получены сравнительные оценочные характеристики.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Поликарпов Н.А., Потолицына В.Е., Мартыч Ю.Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
Институт Аналитического приборостроения РАН
198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26
E-mail: Lena_pol@inbox.ru, kartsova@gmail.com*

В последние годы отмечается повышенный интерес к новому классу соединений – сверхразветвленным полимерам, что связано с особенностями их строения. Это – высокоструктурированные макромолекулы с молекулярной массой в диапазоне $10-10^3$ кДа, образующие стабильную мицеллоподобную структуру. В связи с этим представляет интерес выявление возможностей их использования в качестве компонентов подвижных и неподвижных фаз в электрофоретических и хроматографических методах анализа.

Нами использованы водорастворимые олигосахаридные производные сверхразветвленного полиэтиленimina с различной массой ядра, степенью мальтозилирования (PEI-Mal) и молекулярной массой. Они содержат внутримолекулярные полярные полости, способные образовывать комплексы включения с полярными и неполярными молекулами. Объектами исследования явились смеси биологически-активных веществ (стероидные гормоны, витамины, белки), определение которых является важной задачей в клиническом анализе.

Изучено влияние строения и концентрации полимеров на электрофоретические характеристики аналитов в **электрокинетической хроматографии (ЭКХ)**. Показано, что они выполняют двойную функцию: в качестве псевдостационарной фазы и как модификаторы (динамическая модификация) поверхности кварцевого капилляра. Альтернативой динамическому покрытию внутренней поверхности капилляра являются капиллярные колонки с нанесенным тонким пористым слоем сорбента на внутреннюю поверхность капилляра (PLOT-колонки). Синтезированы PLOT-колонки на основе сверхразветвленного полимера и полиметакрилатного монолитного сорбента. Проведен их сравнительный анализ по эффективности и селективности разделения модельной смеси белков в условиях **капиллярной электрокинетической хроматографии (КЭХ)**. Исследованы возможности использования PEI-Mal с различной массой ядра и степенью функционализации в качестве модификатора подвижной и неподвижной фаз при разделении водо- и жирорастворимых витаминов в условиях **высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ)**. Результаты сопоставлены с данными, полученными в этих же условиях для мицеллообразующего агента – додецилсульфата натрия и β -циклодекстрином.

ВОЗМОЖНОСТИ рН-СТЭКИНГА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ КЭ ОПРЕДЕЛЕНИИ

Каменцев М. Я., Москвин Л. Н.

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, 198504
С.Петербург, Петродворец, Университетский пр-т, д.26,*

E-mail: mkamencev@narod.ru

Благодаря ряду преимуществ перед вариантами стэкинга с усилением поля при анализе проб со сложной матрицей, рН-стэкинг в настоящее время активно применяется при анализе амфолитов, а также слабых кислот и оснований. В то же время, механизм рН-стэкинга не позволяет использовать этот метод для on-line концентрирования аналитов, не проявляющих зависимости скорости электромиграции от рН, таких как ионы металлов. Настоящая работа посвящена обоснованию возможности применения рН-стэкинга для разделения и концентрирования ионов металлов в форме комплексов с органическими лигандами.

При введении в ведущий электролит избытка лиганда с фиксированной концентрацией, для каждого металла существует такое значение рН, при котором выполняется условие: $\sum v_i \alpha_i = 0$, где α_i – доля формы металла; v_i – скорость электромиграции данной формы с учётом знака. При этом поток ионов металла в катионных формах в сторону катода равен его потоку в анионных формах в сторону анода. В результате зона, содержащая ионы металла, имеет нулевую подвижность. Значение рН, при котором реализуется это условие, можно назвать «условной изоэлектрической точкой» (УИЭТ) пары «металл – лиганд», так как её величина зависит от концентрации лиганда в растворе. При $\text{pH} > \text{УИЭТ}$ зона, содержащая ионы металла, движется к аноду, при $\text{pH} < \text{УИЭТ}$ – к катоду. При создании в капилляре градиента рН на границе зоны пробы и ведущего электролита, ионы металлов концентрируются вблизи своих УИЭТ, за счёт чего происходит и разделение и концентрирование. При этом перенос зон аналитов к детектору осуществляется за счёт ЭОП. Это приводит к крайне высокой эффективности на уровне $(1-5) \times 10^6$ ТТ, независимо от объёма вводимой пробы, так как процесс концентрирования не прекращается в течение всего анализа, что сводит практически к нулю диффузионное размывание зоны аналита. Ближайшим аналогом метода является изоэлектрическая фокусировка с электроосмотической мобилизацией, применяемая исключительно при анализе амфолитов.

Возможности предлагаемого метода продемонстрированы на примере методики определения цинка(II) и кадмия(II) в пробах с высоким солевым фоном. Определению не мешает ионная сила пробы вплоть до 0,05-0,1 М. Пределы обнаружения составили менее 1 ррб. В качестве лиганда выбран фталеинкомплексон ксиленоловый оранжевый (КО), что позволило осуществить прямое фотометрическое детектирование по собственной окраске комплексов «металл – КО» при длине волны 590 нм. Это, в свою очередь, позволяет исключить мешающее влияние органической матрицы при детектировании, что продемонстрировано на примере определения цинка и кадмия по предложенной методике в биологических жидкостях человека.

ПРИМЕНЕНИЕ СТЭКИНГА БОЛЬШОГО ОБЪЕМА ПРОБЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ В СНЕГОТАЛЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Полякова Е.В., Шуваева О.В.

*Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3*

E-mail: e_polyak@niic.nsc.ru

Роль снежного покрова как индикатора загрязнения природной среды общеизвестна. Он обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором загрязнения не только самих атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха, а также последующего загрязнения вод и почв. Для экологических исследований актуально определение в снеготалых водах хлорид-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-, нитрит-, имеющих как природное, так и техногенное происхождение.

В современной практике для одновременного определения группы анионов предпочтение отдано методам с разделением, среди которых наибольшую эффективность в сочетании с экспрессностью, экономичностью и доступностью оборудования, обеспечивает метод капиллярного электрофореза.

Целью настоящей работы являлась разработка методики определения неорганических анионов в водах с низкой минерализацией методом капиллярного электрофореза на уровне от 10-50 мкг/л.

Работу выполняли с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 103Р» (НПФ «Люмэкс», г. Санкт-Петербург) с фотометрическим детектированием на 254 нм без термостатирования капилляра.

Для непрямого фотометрирования анионов использовали разделительный электролит на основе хромат-иона, в качестве противоиона использовали диэтаноламин. В связи с тем, что содержание в снеготалых водах некоторых анионов не превышает 100 мкг/л, особое внимание было уделено снижению пределов обнаружения с использованием возможностей метода – стэкинга большого объема пробы без переключения полярности при противонаправленном движении анионов и электроосмотического потока. Для максимального разделения сульфат- и нитрит-ионов варьировали их подвижности путем добавления в состав электролита ион-парного реагента, не модифицирующего поверхность капилляра, - тетрабутиламмония гидроксида.

В работе получены зависимости подвижностей неорганических анионов от концентрации катиона тетрабутиламмония в разделительном электролите, выбран оптимальный состав электролита для разделения анионов с близкими значениями подвижностей.

С применением приема стэкинга большого объема пробы (заполнение пробой до 80% объема капилляра) получены пределы обнаружения 5-20 мкг/л для неорганических анионов в низкоминерализованных растворах с применением простой системы капиллярного электрофореза без термостатирования капилляра. Разработанная методика применена к анализу снеготалых вод, в которых определено содержание хлорид-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-ионов, а также содержание нитрит-иона на уровне 0,02-0,2 мг/л.

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ В ПОЛЬЗУ ЯВЛЕНИЯ ИЗОТАХОФОРЕТИЧЕСКОЙ ФОКУСИРОВКИ ЗАРЯЖЕННЫХ МИЦЕЛЛ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Фотеева Л.С., Трофимов Д.А., Кузнецова О.В., Тимербаев А.Р.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,

E-mail: foteeva-lidia@mail.ru

Эффективным подходом для повышения чувствительности мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) является предварительное концентрирование аналитов в режиме *in-line*, т.е. в самом капилляре на начальной стадии анализа. В зависимости от относительной электропроводности анализируемого раствора и раствора фонового электролита (σ_{sample} и σ_{BGE} соотв.) или, другими словами, от различий в напряженности электрического поля между соответствующими зонами, концентрирование может происходить по механизму электрофоретической фокусировки (или стэкинга; $\sigma_{\text{sample}} < \sigma_{\text{BGE}}$), свипинга ($\sigma_{\text{sample}} \approx \sigma_{\text{BGE}}$) или высокосолевого стэкинга (*high-salt stacking*; $\sigma_{\text{sample}} > \sigma_{\text{BGE}}$). В последнем случае фокусировке подвергаются вначале заряженные мицеллы (на границе раздела между зонами пробы и фонового электролита), что ведет за собой уменьшение зоны пробы и концентрирование собственно аналитов [1]. Отметим, что, согласно принципу действия, высокосолевого стэкинга идеально подходит для МЭКХ-анализа объектов с высоким солевым составом, таких как биологические жидкости.

Ранее мы показали, что при концентрировании аналитов из растворов с высокой электропроводностью повышению концентрации мицелл за счет неоднородного электрического поля в капилляре может сопутствовать явление их (транзиторной) изотахофоретической фокусировки [2]. Созданию условий изотахофореза на начальном этапе МЭКХ способствует наличие в составе электролита ионов той же полярности заряда (что и мицеллы) с подвижностью, меньшей, чем подвижность мицелл, и таким образом выполняющих функцию замыкающего иона. Роль лидирующего иона играют при этом высокоподвижные хлорид-ионы пробы.

В развитие этой гипотезы в данной работе изучено влияние электрофоретической подвижности и концентрации буферного компонента фонового электролита, природы и концентрации мицеллообразующего агента и относительной гидрофобности аналита (в терминах $\log P$) на концентрирование нейтральных соединений (на примере противораковых химиотерапевтических средств на основе комплексов металлов). Результаты натуральных экспериментов интерпретированы с использованием компьютерного моделирования.

Настоящая работа выполнена в сотрудничестве с Хиросимским университетом и при финансовой поддержке РФФИ.

[1] B.C. Giordano, C.I.D. Newmann, P.M. Federowicz, G.E. Collins, D.S. Burgi, *Anal. Chem.* 79 (2009) 6287.

[2] [L.S. Foteeva, Z. Huang, A.R. Timerbaev, T. Hirokawa, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 637.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПОТОКА ПРИ АНАЛИЗЕ ИОННОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Сургутскова А.Г.¹, Максимов Н.Г.¹, Бурмакина Г.В.¹, Рубайло А.И.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии РАН 660049 Красноярск, ул. К. Маркса, 42,*

²*Сибирский федеральный университет 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79*

E-mail: surgutskova@gmail.com

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) с успехом применяется для анализа неорганических и органических ионов в объектах окружающей среды, определения качества пищевой продукции и продовольственного сырья, в фармакологии и медицине. Одним из основных факторов, влияющих на времена выхода анализируемых ионов, является электроосмотический поток (ЭОП). Величина скорости ЭОП определяется многими причинами, среди которых необходимо отметить следующие: значение рН, состав и ионная сила фонового электролита, температура среды, напряжение на концах капилляра и наличие ионогенных ПАВ. В немногочисленных публикациях в основном рассматриваются отдельные факторы, влияющие на скорость ЭОП, для отдельных практически значимых буферных электролитов.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования ряда разных водных буферных электролитов с целью выявления указанных выше основных причин, влияющих на скорость ЭОП в методе КЭ. Рассматриваются следующие электролиты: фосфатный, формиатный, ацетатный буферы и калиевые соли сильных кислот (соляной и трифторуксусной), компоненты которых имеют различные значения констант диссоциации. Экспериментальные результаты получены при постоянной температуре раствора электролита в капилляре, о чем свидетельствует прямо пропорциональная зависимость между скоростью ЭОП и напряжением в диапазоне 10 -30 кВ. Хорошо известна характерная зависимость роста скорости ЭОП с увеличением значений рН для изученных электролитов. Проведенные детальные исследования показали, что имеются существенные отличия в скоростях ЭОП для различных по составу фоновых электролитов, особенно в области низких значений рН. Для объяснения полученных закономерностей была разработана концепция, связанная с понятием буферной емкости электролита. Согласно этой концепции реальное значение рН вблизи стенок внутри кварцевого капилляра определяется взаимодействием между ионами буферного раствора и кислыми силанольными группами поверхности капилляра. Это взаимодействие влияет на величину заряда на стенках капилляра и, соответственно, определяет значение скорости ЭОП, что подтверждается экспериментальными данными, полученными с использованием солей сильных кислот (соляной и трифторуксусной). Большое значение в этом случае имеет концентрация буферного раствора электролита внутри капилляра, а именно, с ростом его концентрации наблюдается уменьшение влияния природы электролита на зависимость скорости ЭОП от рН. Показано наличие дополнительного влияния на скорость ЭОП размера катиона, что проявляется особенно в области больших концентраций растворов электролитов. Так, с ростом радиуса катиона наблюдается увеличение скорости ЭОП, связанное с изменением плотности поверхностного отрицательного заряда силанольных групп, которое увеличивается за счет уменьшения взаимодействия катионов со стенками капилляра.

Полученные результаты позволяют прогнозировать значения скоростей ЭОП при использовании различных фоновых электролитов с учетом их особенностей, рассмотренных выше.

СИСТЕМНЫЕ ПИКИ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ АНИОНОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С КАТОДНЫМ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИМ ПОТОКОМ

Сурсякова В.В.¹, Калякин С.Н.¹, Бурмакина Г.В.¹, Рубайло А.И.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

660049 Красноярск, ул. К. Маркса, д. 42,

²*Сибирский федеральный университет,*

660041 Красноярск, пр. Свободный, д. 79

E-mail: viktoria_vs@list.ru

В методе капиллярного электрофореза (КЭ) при косвенном спектрофотометрическом детектировании на электрофореграммах часто присутствуют системные пики, представляющие собой зоны с измененной концентрацией фонового электролита, не содержащие никаких других ионов кроме ионов фонового электролита. Системные пики могут накладываться на пики разделяемых ионов и мешать их определению, поэтому большое значение имеет предсказание положения системных пиков для различных условий разделения. В работе исследуются системные пики, возникающие на электрофореграммах при разделении анионов методом капиллярного электрофореза (КЭ) с катодным электроосмотическим потоком (ЭОП).

Все измерения проводили на системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). В качестве фоновых электролитов использовали 5мМ К₂CrO₄, pH 7,25, и раствор, содержащий 2,25 мМ пиромеллитовой кислоты, 1,6 мМ триэтанолamina, 6,5 мМ NaOH, 0,75 мМ гидроксида гексаметония, pH 7,7 (Agilent Technologies). В работе разделяли методом КЭ с отрицательной полярностью и противонаправленным ЭОП бромид-, хлорид-, сульфат-, нитрит-, нитрат-, фторид- и гидрофосфат-ионы.

Обнаружено, что системные пики появляются на электрофореграммах при средних и высоких концентрациях разделяемых ионов. Число системных пиков совпадает с числом разделяемых ионов: каждому разделяемому иону помимо основного пика отвечает системный пик. Наблюдаемые системные пики не связаны с загрязнением имеющегося оборудования: в литературе встречаются электрофореграммы, полученные в подобных условиях разделения, на которых присутствуют пики неизвестной природы для модельных смесей анионов. Часть дополнительных пиков имеют высоту больше, чем трехкратная величина шума базовой линии, и могут по ошибке быть приняты за пики ионов. Найдено, что отношение площадей системных пиков и соответствующих пиков анионов ионов может достигать 20 %.

Предложено уравнение, позволяющее предсказать времена миграции системных пиков с точностью в 1 %. Показано, что при управлении скоростью ЭОП за счет гидродинамического давления [1], возможно исключить наложение пиков определяемых анионов и системных пиков. С использованием математической модели капиллярного электрофореза [2] показано, что системные пики, а также сдвиг базовой линии могут возникать в результате изменения чисел переноса ионов фонового электролита и определяемых ионов на границе капилляра. Рассмотрены случаи, когда системный пик может быть принят за пик определяемого аниона, даны практические рекомендации для исключения подобных ошибок.

1. Калякин С.Н., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. *Журн. аналит. химии*, 2009, 64, 415 - 420.
2. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. *J. Sib. Fed. Univers. Chem*, 2008, 1, 136-141.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ БИОМОЛЕКУЛЯРНОГО СКРИНИНГА АПТАМЕРОВ

Шкурина Е.Е.¹, Ефимов Р.В.^{1,2}

¹Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Научный исследовательский институт прикладной акустики», г. Дубна, ул. 9 Мая, д. 7а, 141981

²Московская медицинская академия им. И.М.Сеченова, г. Москва, 119991

www.eshka86@yandex.ru

Аптамерами называют молекулы нуклеиновых кислот небольшой длины (20 – 60 нт.), которые могут выполнять функции высокоаффинных и специфичных лигандов различных соединений. По большинству своих характеристик аптамеры не уступают моноклональным антителам и могут быть использованы вместо антител во многих экспериментах. Аптамеры получают направленным отбором *in vitro* из комбинаторных библиотек олигонуклеотидов. Метод отбора аптамеров получил название SELEX (от англ. systematic evolution of ligands by exponential enrichment – систематическая эволюция лигандов при экспоненциальном обогащении). В ходе эксперимента проводится несколько раундов отбора последовательностей, связывающихся с молекулой-мишенью. Каждый раунд включает три основные стадии: (I) библиотека олигонуклеотидов инкубируется с молекулой-мишенью; (II) комплексы олигонуклеотидов с мишенью отделяются от несвязавшихся олигонуклеотидов; (III) производится амплификация связавшихся последовательностей. В результате происходит постепенное обогащение библиотеки олигонуклеотидов последовательностями, обладающими повышенным сродством к молекуле-мишени.

Капиллярный электрофорез может служить альтернативным методом для отбора аптамеров. При этом смесь разделяют в капилляре без использования гелей под высоким напряжением. Основным преимуществом данного метода является высокая скорость отбора высокоаффинных аптамеров, при которой уменьшается количество раундов селекции с 15 до 4. К тому же применение капиллярного электрофореза позволяет: 1) проводить измерение кинетических и термодинамических параметров лиганд-белковых взаимодействий; 2) осуществлять количественный аффинный анализ белков и гибридационный анализ молекул ДНК и РНК; 3) использовать нанолитровые количества анализируемых смесей.

В данной работе мы использовали капиллярный электрофорез для получения высокоаффинных ДНК-аптамеров к белку - caspase-7. Этот белок (70 кДа, pI 5,9) принадлежит к семейству цистеиновых протеаз, расщепляющих белки исключительно после аспартата. Данное семейство белков играет важную роль в процессах апоптоза, некроза и воспалительных процессах. Для подбора аптамеров к выбранному белку была сконструирована и получена комбинаторная библиотека из 10^{14} - 10^{15} нуклеотидов, которая содержала центральный район со случайной последовательностью (длиной 30 нт.), окруженный двумя районами с фиксированными последовательностями для последующей амплификации. Нами был осуществлен подбор условий для проведения отбора ДНК-аптамеров, специфичных к caspase-7, при помощи капиллярного электрофореза в ТВЕ буфере на приборе «Капель 105 М». В дальнейшем планируется провести отбор аптамеров из имеющейся комбинаторной библиотеки нуклеотидов, связывающихся с каталитическим центром caspase-7, и выделить аптамер, проявляющий активность по отношению к белку. Такой ДНК-аптамер может быть использован в фармацевтических целях.

8. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ И КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Якуба Ю.Ф.

Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт Садоводства и Виноградарства Россельхозакадемии, 350901, г.Краснодар, ул. 40-лет Победы, 39,

E-mail: globa@mail.ru

Капиллярный электрофорез уже достаточно хорошо зарекомендовал себя как надежный способ решения многих аналитических проблем как рутинного, так и исследовательского характера. Практическую значимость метода подтверждают действующие и разрабатываемые ГОСТ Р для различных испытаний промышленной и сельскохозяйственной продукции: исследований воды, кормов, пищевого спирта, водочной, винодельческой продукции и т.д. Для анализа винодельческой продукции разработаны ГОСТ Р 52841-2007 «Продукция винодельческая. Определение органических кислот методом капиллярного электрофореза», ГОСТ Р 53154-2008 «Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза», ГОСТ Р 53193-2008 «Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза», ГОСТ Р 52930-2008 «Водки, водки особые и вода для их приготовления. Определение массовой концентрации катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза».

Весьма перспективным представляется внедрение разработанных методик определения концентраций калия, натрия, магния, кальция, хлорида и сульфата в специальных и натуральных виноградных винах, имеющих значение для контроля технологических процессов и обеспечивающие измерение концентраций от 0,1 до 100 мг/дм³. Для определения массовых концентраций аргинина, пролина, треонина – на долю которых приходится до 80% суммарного содержания аминокислот виноградного вина разработана методика капиллярного электрофореза на основе буферного раствора фосфорной кислоты, обеспечивающая измерение концентраций от 5 до 500 мг/дм³. В целях обеспечения оперативного контроля качества вин и виноматериалов специалистами ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии разработаны и внедрены в практику испытательных лабораторий ряд РД, основанных на получении электрофореграммы профиля характерных фенольных веществ виноградных вин и сравнении их с типовыми. Проведена частичная идентификацию веществ фенольной природы, формирующих характерный профиль. В настоящее время для получения и обработки типовых профилей предложено использовать следующие характерные вещества, которые содержатся в виноградных винах – тирозин, сиреневая, миндальная, галловая кислоты.

Приведенные данные показывают, что внедренные методики с использованием аппаратуры капиллярного электрофореза уже сейчас позволили расширить нормируемые показатели винодельческой продукции и тем самым обеспечили предпосылки для общего повышения качества вина.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Шуваева О.В.¹, Полякова Е.В.¹, Ярославцев Д.А.², Романова Т.Е.²

¹*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,
630090, г. Новосибирск, Пр.Академика Лаврентьева,3*

²*Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2*

E-mail: olga@niic.nsc.ru

Капиллярный электрофорез (КЭ) как перспективный метод вещественного анализа, широко применяют на практике для решения самых разнообразных задач, в том числе, для изучения природных и биологических систем. К числу наиболее важных особенностей КЭ относят высокую эффективность разделения, простоту и доступность оборудования при минимальной процедуре подготовки пробы к анализу и малом ее расходе. В сочетании с простыми детекторами проточного типа метод демонстрирует низкую чувствительность, однако относительные пределы обнаружения могут быть значительно снижены благодаря различным приемам концентрирования определяемых компонентов (аналитов) в режиме *on-line*.

В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению вещественного состава объектов окружающей среды и биологических объектов с применением зонного капиллярного электрофореза, причем особое внимание акцентировано на специфических подходах, обеспечивающих минимальные пределы обнаружения при максимальной селективности анализа. Рассмотрено влияние различных факторов, таких как вещественный состав, ионная сила и рН электролита, величина и направление электроосмотического потока, формирование чередующихся зон в капилляре, способ ввода пробы в капилляр, электропроводность вводимой пробы и др. на эффективность разделения и степень концентрирования аналитов.

Показана возможность применения капиллярного электрофореза для определения микро- и макрокомпонентов в объектах окружающей среды (природных и техногенных водах, водных вытяжках из почв и донных осадков) и биологических системах (биосубстратах млекопитающих).

Благодаря успешному сочетанию вышеперечисленных приемов по оптимизации процедуры электрофоретического разделения разработаны методики определения анионов в природных водах различного происхождения (снеготалых, поверхностных, минеральных и вулканических), а также в шахтных водах и поровых водах хвостохранилищ на уровне содержаний от 0,01 до 50 мг/л.

Для целей медицинского контроля предложены методики экспресс-анализа сыворотки крови на содержание эссенциальных компонентов катионного характера и определения ацетат-иона на уровне 100 – 1000 мкмоль/л при изучении динамики его изменения у пациентов, подвергшихся процедурам гемодиализа с применением разнообразных схем.

В настоящее время особое значение приобретает изучение природы полифакторных заболеваний, причины которых обусловлены функциональными нарушениями в клетках нервной системы вследствие образования в них активных форм кислорода (АФК) при окислительном фосфорилировании в митохондриях. Для количественной оценки субстратов, участвующих в данном процессе, разработана методика определения низкомолекулярных карбоновых кислот – метаболитов цикла Кребса: лимонной, янтарной, яблочной, пировиноградной и глутаминовой в митохондриальных экстрактах тканей млекопитающих на уровне их содержания 0,01 - 20 мг/л.

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕСТРУКЦИИ

Алексенко С.С.

Саратовский военный институт биологической и химической безопасности,

410037, г. Саратов, пр. 50 лет Октября, 5,

E-mail: aleksenko_s@mail.ru

Аналитический контроль отравляющих веществ (ОВ) и продуктов их деструкции является неотъемлемой составляющей комплекса мероприятий по обеспечению обязательств, принятых Конвенцией о запрещении химического оружия (ХО). При этом мониторинг окружающей среды в санитарно-защитной зоне и в зоне защитных мероприятий на объектах хранения и уничтожения ХО включает в себя контроль выбросов и сбросов в окружающую среду загрязняющих веществ при эксплуатации объектов, мониторинг атмосферного воздуха, почвы, снежного покрова, природных вод и донных отложений. Становится очевидным важное значение применения различных методов контроля уничтожения ХО и мониторинга объектов уничтожения, в числе которых доминирующую роль играют гибридные методы. Среди них газовая хроматография (ГХ) на сегодня является наиболее распространенной в анализе ОВ. Однако при определении продуктов деструкции данный метод имеет ряд ограничений. Главной альтернативой ГХ является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), которая в комбинации с масс-селективным (МС) детектором позволяет идентифицировать продукты деструкции в водных объектах и почвах, не подвергая соединения дериватизации. На основе анализа литературы и собственных исследований рассмотрены возможности и ограничения ВЭЖХ и капиллярного электрофореза (КЭ) при определении продуктов деструкции ОВ. Сопоставлены разделительные системы, используемые детекторы. Поскольку большинство производных ОВ не имеют хромофорных групп, что ограничивает прямое УФ определение, особое внимание уделено МС детектированию, включая различные типы ионизации (химическая, электроспрей, индукционно-связанная плазма) и анализаторы (например, время-пролетный) используемые при определении и идентификации продуктов деструкции. Пробоподготовка занимает немаловажное место в анализе, т.к. соединения могут присутствовать в различных матрицах в большом диапазоне концентраций. Отмечено применение как жидкостно-жидкостной, так и твердофазной и микротвердофазной экстракций в различных модификациях. Критически рассмотрено применение портативного КЭ на микрочипах с электрохимическим детектированием продуктов деструкции. В последнее время в литературе отмечен рост публикаций на данную тему, что связано с возросшей необходимостью проведения скринингового анализа «в поле», особенно в связи с опасностью терактов. В заключении представлено сравнение ВЭЖХ и КЭ с газовой хроматографией, показаны перспективы применения методов. Приведены оригинальные результаты по разделению алкилметилфосфонатов методом КЭ в водных пробах.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мудрикова О.В., Просеков А.Ю.

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, www.kemtipp.ru*

В связи с усилением требований к качеству молочной продукции особую значимость приобретает разработка новых объективных, надежных и доступных методов контроля, позволяющих определять несколько показателей химического состава продукции. К числу перспективных методов, отвечающих указанным требованиям, принадлежит капиллярный электрофорез.

В рамках настоящей работы обсуждаются возможности метода капиллярного электрофореза применительно к анализу молока и молочных продуктов с использованием представленных в литературе данных и результатов собственных исследований. В исследованиях Кемеровского технологического института пищевой промышленности для определения концентраций катионов щелочных металлов, анионов сильных минеральных кислот, органических кислот в молоке и молочных продуктах использован прибор капиллярного электрофореза российского производства «Капель-105М» (фирма «Льюэкс», г. Санкт-Петербург)

Содержание катионов щелочных металлов и анионов может служить косвенным указанием на фальсификацию молока или молочных продуктов. Содержание органических кислот указывает на качество молока, позволяет следить за ходом молочно-кислого брожения при производстве молочно-кислой продукции.

Рассмотрено влияние различных факторов: ионной силы и рН ведущего электролита, величины и направления электроосмотического потока, формирования чередующихся зон различного состава в капилляре, способа ввода пробы в капилляр, электропроводности вводимой пробы и др. на эффективность разделения и степень концентрирования аналитов. Особый акцент сделан на расширении возможностей применения капиллярного электрофореза в сочетании с предварительной пробоподготовкой для контроля качества сыров и твороженных продуктов.

Пробоподготовка жидких образцов заключалась в их разбавлении буферным раствором и центрифугировании в течение 5 минут при 5000 оборотах, затем пробы помещались в холодильник, где жировая фракция застывает. Для проведения исследований использовался супернатант ниже жировой фракции. Пробоподготовка плотных образцов заключалась в гидролизации и разбавлении пробы. Рабочий расход буферного раствора с учетом его истощения и загрязнения составлял несколько см³ в течение рабочего дня. Истощение буферного раствора контролировали смещением времени выхода компонентов. Из-за наличия белковой фракции в объеме исследуемого образца время промывания капилляра было увеличено.

Сопоставление результатов, полученных с помощью капиллярного электрофореза, со справочными данными и данными, полученными титриметрическими методами, свидетельствует об их хорошей сходимости, воспроизводимости и о большом потенциале метода капиллярного электрофореза для контроля качества молока и молочной продукции.

К преимуществам метода капиллярного электрофореза относится: простая пробоподготовка, низкая скорость расхода реактивов, небольшое количество исследуемого образца, высокая скорость проведения исследований. Внедрение данного метода в производственных лабораториях молочной промышленности позволит оперативно отслеживать качество поступающего сырья и готового продукта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ И КАТИОНОВ В СНЕЖНЫХ ПРОБАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

^{1, 2}Коковкин В.В., ¹Чебоचाков Д.С., ³Ранута В.Ф.

¹Учреждение Российской Академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 3,
E-mail: basil@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Учреждение Российской Академии наук Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. акад. Лаврентьева, 6

Снег является удобным и весьма информативным индикатором загрязненности окружающей среды. В снежном покрове как на естественном планшете-накопителе течение зимнего периода происходит аккумулярование газо-аэрозольных выпадений от различных источников, включая антропогенные. Таким образом, формируется характерный для данной местности химический состав снежного покрова. Отметим, что с использованием математических моделей длительного загрязнения местности, на ограниченном наборе точек отбора проб, отобранных по специальным маршрутам, можно определить как уровни загрязнения территории, так и суммарный выброс источника, построить карты полей выпадения примесей. В качестве основных компонентов в снеге определяют хлорид, сульфат, нитрат, нитрит, фторид, фосфат, натрий, калий, кальций, магний и др. Причем уровень концентраций данных компонентов может колебаться в пределах ppm – ppb. Современным инструментальным аналитическим методом, позволяющим определять данные группы компоненты в пробе на таких уровнях концентраций без применения особых процедур внешнего концентрирования, является капиллярный электрофорез. Однако для надежного определения данных компонентов в пробах необходим подбор условий детектирования.

Целью работы являлась разработка методик определения анионного и катионного составов проб с использованием системы капиллярного электрофореза Agilent 1600. Оптимизация методики включала в себя выбор буферного электролита, варьирование его концентрации и концентрации добавок, модифицирующих электроосмотический поток, а также pH, рабочего напряжения и времени введения пробы. Оптимизируемыми параметрами являлись времена выхода пиков анионов, селективность разделения и эффективность. Исследованы и обсуждаются зависимости времени выхода определяемых компонентов от концентрации ведущего электролита, pH, проводимости, времени ввода пробы и др. Проведён анализ градуировочных смесей на основе ГСО анионов и катионов. Построены калибровочные графики для расчета соответствующих содержаний в пробах.

Объектами исследования в данной работе были пробы снежного покрова, отобранные в сфере влияния крупных городов Западной Сибири (Новосибирск, Барнаул, Кемерово и Томск), включая как территорию городов (метеопосты), так и городские «факалы»; точечных (промышленные объекты, ТЭЦ, котельные) и линейных источников (автотрассы). Отбор проб осуществлялся в зимний период 2008/2009 и 2009/2010 гг. в соответствии с разработанными схемами, учитывающими географическое положение источников загрязнения, особенности рельефа местности, господствующее направление ветров и др. После доставки проб в лабораторию проводили процесс пробоподготовки, включающий стадии топления проб и фильтрования. Фильтраты проб анализировали на ионный состав с помощью разработанных методик.

По результатам определения химического состава проб построены зависимости пространственного распределения отдельных компонентов в районах источников загрязнения. Проведено моделирование с использованием разработанных математических моделей распространения в атмосфере полидисперсной примеси, построены карты выпадения примесей.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №84.

ОЦЕНКА АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РЫБНОЙ МУКИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Страшилина Н.Ю. *, Калач А.В. **

* АНО «НТЦ «Комбикорм», Воронеж,
394036 г. Воронеж, пр. Труда, д.91

** Институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
394052 г. Воронеж, ул. Краснознаменная, д.231;
E-mail: a_kalach@mail.ru

Рыбная мука является одним из компонентов комбикорма для сельскохозяйственных животных и птицы, обеспечивающая в конечном продукте определенную долю содержания протеина и, соответственно, аминокислот. Рыбная мука является одним из самых дорогостоящих компонентов комбикорма. В связи с этим данный продукт фальсифицируют другими различными добавками, например, жмыхом подсолнечным, продуктами химического производства (меламин), различными азотсодержащими минеральными удобрениями, в том числе и мочевиной и т.д.

В настоящее время определение массовой доли протеина совершенно не характеризует качество данного продукта. Определение карбамида, белка по Барнштейну тоже не приводит к заветному результату. В этом случае необходимо проведение либо микроскопического анализа, либо определение массовой доли заменимых и незаменимых аминокислот.

Цель исследования – установление зависимости между значениями массовой доли протеина и основных незаменимых аминокислот, а также выявлении фальсификатов продукта.

Контроль содержания аминокислот в рыбной муке осуществляли методом капиллярного электрофореза на отечественном приборе «Капель» (ООО НПО «Льюмэкс», г. Санкт-Петербург).

В таблице представлены данные по содержанию протеина и аминокислот.

Таблица – Содержание массовой доли протеина и аминокислот в рыбной муке (n = 120).

М.д. протеина, %	59,98	59,55	59,98	60,54	64,17	62,75	65,20	68,73
Аминокислоты, %								
лизин	0,69	1,74	2,53	3,44	4,58	5,57	6,57	7,79
метионин	0,33	1,01	1,05	1,35	1,79	1,85	2,02	2,56
треонин	0,54	2,10	2,18	2,20	2,63	2,60	3,01	3,57

Из представленной таблицы видно, что, например, при содержании протеина на уровне 59,5-60,5 %, значения содержания лизина варьируются от 0,69 % до 3,44 %. Таким образом, если в реализуемой партии рыбной муки при данном содержании протеина массовая доля лизина будет находиться в диапазоне от 1,0 до 2,5 %, то можно предположить, что данный продукт не надлежащего качества.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИФОСАТА И АМИНОФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ЗОННОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

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

Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»)

600901, Россия, г. Владимир, мкр. Юрьевец,

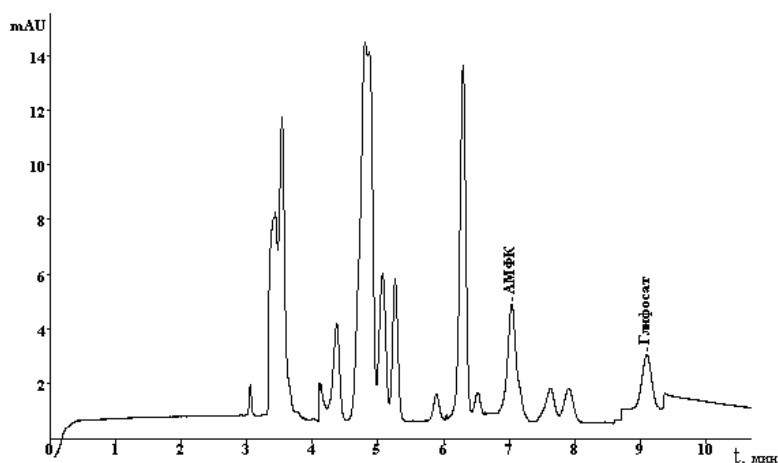
E-mail: tretyakov@arriah.ru

Глифосат (N-фосфометилглицин) – гербицид широкого спектра действия, используемый в сельском хозяйстве во многих странах. Ввиду хорошей растворимости препарата в воде особенно важен анализ поверхностных, подземных вод, почв, растений и продуктов питания растительного происхождения, в которых можно ожидать наличие остаточных количеств глифосата и его основного метаболита – аминометилфосфоновой кислоты (АМФК).

Методы определения глифосата и АМФК очень разнообразны, однако имеют существенные недостатки. Так, например, тонкослойная хроматография обеспечивает довольно низкие чувствительность и селективность, а газожидкостная отличается многостадийностью предварительного получения летучих производных. Широкое применение находит метод ВЭЖХ, причем методики отличаются друг от друга по способу получения поглощающих УФ-излучение или флуоресцирующих производных. В большинстве случаев используются токсичные дериватизирующие реагенты.

Цель настоящей работы - разработка методики определения глифосата и АМФК методом зонного капиллярного электрофореза с использованием фенилизотионата в качестве реагента для получения поглощающего УФ-излучение производного.

Выбраны оптимальные условия определения глифосата: капилляр 500 мм × 75 мкм, ввод пробы 300 мбар*с, напряжение +25 кВ, температура 25 °С, длина волны 210 нм, ведущий электролит 50 мМ тетрабората натрия. Время миграции глифосата составило 9 мин, АМФК – 7 мин. Установлено, что время миграции аминокислот (рассмотрено влияние 18-ти аминокислот) составило от 3 до 8,5 мин и они не влияют на определение глифосата и АМФК (рис.).



Диапазоны определяемых содержаний глифосата и АМФК 0,05 - 10 мг/л, предел обнаружения глифосата 0,005 мг/л, АМФК - 0,02 мг/л. Предложены методики определения глифосата и АМФК после извлечения их экстракцией 0,1 М HCl из растительного масла, семян сои и подсолнечника и концентрированием экстракта на ротационном испарителе. При анализе воды определяемые компоненты концентрировали из объема пробы 300 мл упариванием на ротационном испарителе. Установлены метрологические характеристики методики.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРЕМИКСОВ И КОМБИКОРМОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Страшилина Н.Ю. *, Стурова И.В. *, Комарова Н.В. **, Калач А.В. ****

** АНО «НТЦ «Комбикорм», Воронеж,*

394036 г. Воронеж, пр. Труда, д.91

*** ООО «Люмэкс»,*

192029 г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, д. 70, корп. 2

**** Институт Государственной противопожарной службы МЧС России,*

394052 г. Воронеж, ул. Краснознаменная, д.231;

E-mail: a_kalach@mail.ru

Производство комбикормов, сбалансированных по показателям питательности, является сложной задачей. Как правило, рецепт комбикорма включает до 15 кормовых компонентов и различных добавок, которые только в своей совокупности, в определенном соотношении, способны удовлетворить потребности сельскохозяйственной птицы и животных в питательных веществах для поддержания жизни, развития, воспроизводства и получения высокой продуктивности. Комбикорм представляет собой однородную смесь, различных кормовых средств, одним из компонентов которого является премикс.

Премикс – это кормовая добавка, представляющая собой однородную смесь микрокомпонентов и наполнителя (мел, известняк, отруби и т.д.). Микрокомпоненты включают в себя соли микроэлементов, а также биологические активные добавки такие как жиро- и водорастворимые витамины, и основные протеолитические незаменимые аминокислоты (лизин, метионин, треонин).

В настоящее время в животноводстве и птицеводстве с высоким генетическим потенциалом кроссов и пород не достаточно балансировать корма по 4-5, а, как правило, по 18 основным аминокислотам.

Для контроля качества как готовой продукции (комбикорм), так и составляющих компонентов (от синтетического препарата аминокислоты до премикса) в современных производственных, ветеринарных и научных лабораториях широкую популярность приобрел метод капиллярного электрофореза, реализованный в отечественном приборе «Капель» (ООО НПО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург).

В докладе приводятся результаты многолетнего использования прибора «Капель» для контроля качества комбикормов и премиксов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И ВЭЖХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ АМИНОТРАНСФЕРАЗЫ В РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ

Новикова А.Е., Киверо А.Д., Физер К.В., Стойнова Н.В.

Научно-исследовательский институт Аджиномото-Генетика (ЗАО «АГРИ»), Москва, 1-й Дорожный проезд, д.1, стр. 1,

E-mail: kiveroad@rambler.ru, aen_2004@mail.ru

Аминотрансфераза Б (КФ 2.6.1.42, BCAT) участвует в биосинтезе разветвленных аминокислот. Актуальным является исследование субстратной специфичности этого фермента относительно природного субстрата (изолейцина, Ile) и его диастереомера (алло-изолейцина, alloIle). Известно, что активность этого фермента можно оценивать спектрофотометрически, измеряя накопление 2-оксо-3-метилвалериановой кислоты (KMV) на основе получения производного с 2,4 - динитрофенилгидразином. Однако, этот метод довольно трудоемкий и неспецифичный относительно оксо-кислот. Целью данной работы была разработка способа определения концентрации продуктов данной ферментативной реакции для оценки активности и кинетических характеристик аминотрансферазы Б.

В работе использованы установки: капиллярный электрофорез Quanta 4000 (Waters, США), оснащенный ультрафиолетовым детектором с фиксированной длиной волны 254 нм, и система ВЭЖХ 1100 (Agilent technologies, США), снабженная флуоресцентным детектором.

Для предварительного подтверждения наличия активности аминотрансферазы Б в грубом клеточном экстракте анализ реакционных смесей проводили по накоплению продуктов глутаминовой кислоты (Glu) и KMV с помощью метода КЭ в режиме непрямого детектирования с переключенной полярностью и обращенным электроосмотическим потоком. В качестве разделительного буфера использован раствор бензойная кислота – ТРИС (рН 8.1) с тетрадецилтриметиламмоний бромидом (ТТАБ). При 30 сек вводе образца предел обнаружения составил 0.02 мМ.

Оценку активности очищенного препарата исследуемого фермента His-tagged BCAT (HT-ilvE) проводили с помощью метода ВЭЖХ, измеряя концентрацию Glu. Для снижения предела обнаружения определяемого соединения была использована процедура предколонной дериватизации с о-фталевым альдегидом (OPA) или 1-[[[(6-хинолиниламино)карбонил]окси]-2,5-пирролидиндионом (AQC) с последующим разделением производных аминосоединений в режиме ОФ-ВЭЖХ на колонках LUNA C18(2) 150 x 4.6 мм 3мкм и Chromolith Performance RP-18e 100 x 3.0 мм. Предел обнаружения OPA-производного Glu (OPA-Glu) составил 0.05 мкМ. Результаты, полученные с помощью колонок LUNA и Chromolith, показали хорошую сходимость. Для построения кривых насыщения и получения кинетических параметров (значений максимальной начальной скорости реакции V_{max} , константы Михаэлиса K_m и каталитической константы k_{cat}) измерение OPA-Glu проводили с использованием монолитных колонок Chromolith Performance RP-18e, что позволило сократить время анализа в 2 раза.

На основе проведенных исследований предложен способ определения анионов 2-оксо-3-метилвалериата и глутамата методом капиллярного электрофореза в реакционных смесях для работы с очищенным ферментным препаратом и с грубыми клеточными экстрактами. Показана возможность использования колонки с монолитным сорбентом для разделения OPA-производных дикарбоновых аминокислот методом ВЭЖХ. Проведено измерение активности, а также получены значения кинетических параметров аминотрансферазы Б из *E. coli*. Подтверждено, что сродство исследуемого фермента к alle ниже, чем к Ile.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) В НАПИТКАХ

Лебедева Е.Л., Лакиза Н.В., Неудачина Л.К.

ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького

620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51, химический факультет

E-mail: lena-swan@uralweb.ru

Медь является необходимым для человека микроэлементом, который входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов. Она участвует в процессах дыхания, кроветворения, обмена углеводов и минеральных веществ. Основным источником поступления меди в организм человека – продукты питания и напитки. Лучше всего организмом усваивается двухвалентная медь. Связываясь в крови с белками и аминокислотами, она проникает во все клетки, ткани и органы. Избыток меди токсичен: приводит к поражению желудочно-кишечного тракта, анемии, гепатиту и другим заболеваниям. Ионы меди(II) могут вызывать нежелательное окисление продуктов питания и помутнение напитков. Медь и ее соединения широко используются человеком в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. При добыче руды, выплавке металла, применении медьсодержащих пестицидов и сбросе сточных вод происходит загрязнение окружающей среды медью. Проблема разработки селективных, экспрессных, чувствительных и точных методик определения меди в водах, напитках, продуктах питания очень актуальна. Эту проблему можно решить с использованием современного метода капиллярного электрофореза (КЭФ).

Разработана методика электрофоретического определения ионов меди(II) в растворах после комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Электрофоретический анализ проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М», используя $0,03 \text{ моль/дм}^3$ тетраборатный буферный электролит (рН 9,18) и прямое УФ-детектирование при 190 нм. Условия анализа: $U = +25 \text{ кВ}$, $t^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, ввод пробы гидродинамический, 150 мбар·с, параметры капилляра: $d = 75 \text{ мкм}$, $L_{\text{общ}} = 60 \text{ см}$, $L_{\text{эфф}} = 50 \text{ см}$. Данная методика была успешно применена для определения содержания ионов меди(II) в природных, питьевых и речных водах без предварительного концентрирования пробы или отделения мешающих компонентов.

Также показана возможность применения данной методики для определения ионов меди(II) в различных напитках. Для проверки правильности методики те же напитки анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), а также использовали метод «введено-найдено». Результаты определения содержания ионов меди(II) приведены в таблице. Можно сделать вывод, что во всех исследованных напитках содержание ионов меди(II) очень мало и не превышает ПДК. Больше всего меди содержится в апельсиновом соке.

Таблица. Определение ионов меди(II) в напитках методами КЭФ и ААС

Напиток	$C_{\text{Cu}} \cdot 10^6, \text{ моль/дм}^3$			
	ААС	КЭФ	Введено	Найдено
Апельсиновый сок	4,5	4,0	20,0	23,8
Напиток «Актуаль»	0,96	0,90	20,0	20,4
Чай «Lipton»	1,5	1,1	15,7	16,9
Чай «Nestea»	0,46	0,51	15,7	16,2
Растворимый кофе	0,85	0,72	15,7	16,4

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК от 23 июля 2009 г. № П278).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Голубенко А.М., Никоноров В.В., Никитина Т.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский пр. 26.

E-mail: nikonorov65@yandex.ru

При электрофоретическом (ЭФ) определении оксикарбонových кислот детектирование обычно осуществляют косвенным фотометрическим способом при 254 нм. Поэтому в состав буфера должен входить анион, имеющий заметное поглощение при этой длине волны. По совокупности характеристик предпочтение было отдано 3-нитробензойной кислоте и ее аниону. Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) являются необходимым компонентом рабочего буферного раствора благодаря их способности обращать электроосмотический поток и таким образом сокращать время анализа анионов. В качестве КПАВ был выбран бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Оптимальным для анализа реальных образцов был признан буфер следующего состава: 0.01 М 3-нитробензойная кислота, 0.5 мМ ЦТАБ, 0.1 мМ ЭДТА, рН = 5.3. Предложенный нами буфер имеет ряд преимуществ перед стандартным буфером на основе бензойной кислоты, и в первую очередь по эффективности ЭФ разделения (от 36000 ТТ для винной до 230000 ТТ для молочной кислоты). По предложенной методике были проанализированы различные пищевые продукты.

Продукт	Обнаруженная кислота	Содержание кислоты $C_x \pm \Delta$, г/л (n=3, P=0.95)
Яблоко Грин Смит	яблочная	2,41±0,08 г/кг
Апельсин	лимонная	3,98±0,17 г/кг
	яблочная	1,03±0,04 г/кг
Сок «J7» виноград + яблоко	винная	0,249±0,005
	лимонная	0,218±0,004
	яблочная	0,497±0,011
Квас «Никола»	лимонная	0,485±0,006
Пиво «Foster's»	яблочная	0,101±0,005
	лимонная	0,118±0,005
	молочная	0,136±0,004
Вино «Кагор», красное, полусладкое	винная	0,700±0,004
	яблочная	0,252±0,003
	лимонная	0,500±0,005
	молочная	0,177±0,003

Правильность полученных результатов была подтверждена методом стандартной добавки.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЭКСТРАКТАХ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ ЭХИНАЦЕИ ПУРПУРНОЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Брыкалов А.В., Головкина Е.М., Лунева А.В.
Кубанский государственный агроуниверситет,
Россия, 350044, г. Краснодар, Калинина, 13,
E – mail: kubbiotech@mail.ru*

Эхинацея пурпурная лекарственное, медоносное, кормовое и декоративное растение северо - американской флоры широко используется для создания фармпрепаратов, пищевых добавок иммуномоделирующего, адаптогенного действия, а также обладающих радиозащитной, антивирусной, гепатопротекторной и антиокислительной активностью. Химический состав эхинацеи пурпурной характеризуется широким набором полифенольных соединений, к которым относятся гидроксикоричные кислоты, кумарины, флавоны, изофлавоны, а также содержатся витамины, органические кислоты., полиацетилены и алкиламидаы.

Производные гидроксикоричной кислоты представлены конъюгатами кофейной кислоты с сахарами, хинной и винной кислотами. В разных видах эхинацеи обнаружено 18 ее производных. Основным веществом данной группы является цикориевая кислота. Из всех видов эхинацей – эхинацея пурпурная является лидером по содержанию ценных веществ и представляет наибольший интерес в качестве лекарственного сырья. Особенно внимания заслуживает тот факт, что и культура клеток эхинацеи пурпурной продуцирует различные производные гидроксикоричных кислот, что позволяет рассматривать ее в качестве перспективного и альтернативного источника получения данных соединений.

Целью настоящей работы является разработка методики количественного определения органических кислот в составе экстрактов эхинацеи пурпурной методом капиллярного электрофореза.

Изучена возможность применения системы капиллярного электрофореза «Капель 105», с УФ - детектором для определения органических кислот в экстрактах эхинацеи пурпурной без предварительной пробоподготовки образцов. Для разделения органических кислот применяли кварцевый капилляр общей длиной 65 см и внутренним диаметром 75 мкм. Полное разделение органических кислот достигнуто при использовании 10 мМ боратного буфера. Определение органических кислот осуществлялось спектрофотометрически при 254 нм, температурный режим проведения анализа 22°C. Концентрацию исследуемых компонентов определяли методом внешнего стандарта с помощью градуировочных графиков.

По результатам исследований экстракты из эхинацеи пурпурной в наибольшем количестве содержат молочную кислоту - 182 мг/л и лимонную кислоту – 117 мг/л, а в меньшем количестве уксусную кислоту - 62 мг/л и яблочную кислоту - 56 мг/л.

Таким образом нами изучена возможность использования капиллярного электрофореза для анализа химического состава лекарственных растений.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

*Брыкалов А.В., Лунева А.В., Головкина Е.М.
Кубанский государственный агроуниверситет,
Россия, 350044, г. Краснодар, Калинина, 13,
E – mail: kubbiotech@mail.ru*

С ростом объемов производства молока количество молочной сыворотки, полученной на молокоперерабатывающих предприятиях постоянно растет. В сыворотку переходят в среднем 48 – 52 % сухих веществ, в том числе почти все водорастворимые витамины. Состав молочной сыворотки разнообразен и к биологически активным веществам вторичного молочного сырья относят витамины, углеводы, органические кислоты, ферменты, кроме того из минеральных веществ содержатся такие макро- и микроэлементы, как калий, кальций, магний, железо, медь, цинк, селен.

Молочная сыворотка, которую получают при переработке молока на сыр и творог и являются ценным белково – углеводным сырьем при получении различных пищевых продуктов для повседневного питания, медицинских препаратов, кормовых средств, имеет соленый вкус, что ограничивает ее применение. Природная соленость молочной сыворотки дополняется хлоридом натрия, который на технологическом этапе вносится при частичной посолке сырного зерна. В соответствии с этим актуальным является разработка эффективных методов количественного определения минерализата молочной сыворотки, обусловленного содержанием солей.

Целью настоящей работы было изучение возможности количественного определения органических кислот и некоторых катионов и анионов в составе творожной и подсырной молочной сыворотки.

Исследования проводили с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 105» (НПФ Люмекс, Санкт-Петербург).

Результаты исследований показали, что в образцах молочной сыворотки как творожной, так и подсырной из катионов преобладают катионы калия – 114 – 162 мг/%, катионы кальция – 44 -156 мг/%, а из анионов – хлорид ионы (25 – 145 мг/%). В меньшем количестве 11 – 13 мг/% содержание сульфат ионов. Из органических кислот в творожной молочной сыворотке преобладают лимонная кислота – 272 мг/%, а также молочная кислота – 202 мг/%. Содержание уксусной кислоты от 7 до 21 мг/%.

Таким образом, показана возможность и эффективность капиллярного электрофореза для изучения состава молочной сыворотки.

КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КАК МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННОГО СОСТАВА ВОД ПРИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Морозова О.В., Софронова С.С., Комарова Н.В., Гладилевич Д.Б.
Группа компаний «Люмэкс» ВОХ1233, Санкт-Петербург, 190000

Современный этап развития метода капиллярного электрофореза (КЭ) - это становление капиллярного электрофореза как метода количественного химического анализа, имеющего широкую область применения.

Необходимым этапом внедрения методик количественного химического анализа в широкую лабораторную практику является, как известно, метрологическая аттестация. Однако, с нашей точки зрения, решающим моментом в признании метода аналитическим сообществом является независимое и объективное сопоставление получаемых результатов с результатами, получаемыми традиционными методами, что достигается в условиях межлабораторных сравнительных испытаний, проводимых с целью профессионального тестирования лабораторий.

В связи с этим группа компаний «Люмэкс», которая была пионером в разработке аттестованных методик количественного химического анализа методом капиллярного электрофореза (1999 - аттестация методики количественного определения анионного состава вод), участвует на регулярной основе в межлабораторных сравнительных испытаниях, проводимых ЗАО «Роса». В таблице представлены результаты, полученные в результате таких сличений, для анионного и катионного состава вод.

Таблица - Результаты межлабораторных сравнительных испытаний по определению анионного и катионного состава вод

Компонент	Год	Все участники			Метод КЭ		
		n	\bar{X}	S_R	n'	\bar{X}'	S_R'
Хлорид	2005	67	15,9	1,2	1	14,8	-
	2006	76	15,0	1,2	1	14,3	-
	2007	71	24,2	1,2	3	24,8	0,8
	2008	55	223	9,7	5	222	7,1
Сульфат	2005	52	19,0	1,9	1	17,4	-
	2006	66	160	14	1	172	-
	2007	64	12,3	1,8	3	12,6	1,1
	2008	54	129	12,1	5	132	5,0
Натрий	2006	13	25,8	2,3	2	26,6	1,0
	2007	18	14,5	0,87	2	13,4	0,0
	2008	13	1,68	0,18	4	1,71	0,21
Кальций	2006	32	90,7	3,4	2	94	7
	2007	28	50,0	1,5	2	51,2	3,0
	2008	28	26,1	1,1	3	24,7	1,3

n - число участвующих лабораторий; \bar{X} - принятое опорное значение (мг/дм³), S_R - стандартное отклонение воспроизводимости (мг/дм³)

Таким образом, результаты, полученные методом капиллярного электрофореза, полностью соответствуют результатам, полученными участниками с использованием различных методов анализа, среди которых преобладающими были для хлоридов - аргентометрическое титрование, для сульфатов - гравиметрия и турбидиметрия, для кальция - комплексонометрия, для натрия - атомная спектроскопия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТКОВ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Косенко М.М., Агеева Н.М., Марковский М.Г.

*Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук
350901, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, 39.*

info@markovsky.ru

Активное применение препаратов на основе замещенных бензимидазолов, отличающихся селективностью и высокой биологической активностью против серой гнили, оидиума и мильдью способствует накоплению в почвах метил-1-(бутилкарбамоил)бензимидазол-2-илкарбамата (карбендазима), общего метаболита для всех фунгицидов бензимидазольного ряда.

Возможности фазовой и мицеллярной электрокинетической хроматографии (капиллярного электрофореза, КЭ) позволяют говорить о разработке и применении принципиально новых методик анализа данных пестицидов и их метаболитов [1-3].

В СКЗНИИСиВ разработана методика определения остаточных количеств пестицидов (ОКП) бензимидазолов в виде определяемой формы – карбендазима методом капиллярного зонного электрофореза без предварительной концентрации.

Методика отличается простотой аппаратного оформления и подготовки проб, экспрессностью, чувствительностью и достаточно широким диапазоном определяемых концентраций. В качестве объектов исследования использовались пробы воды, красные и белые виноматериалы, приготовленные из различных сортов винограда, которые в весенне-летний период были обработаны препаратами бензимидазольной группы: колфуго супер, колфуго колор, беномил, фундазол, БМК.

Пробоподготовка заключается в предварительной экстракции ОКП бензимидазолов из пробы этилацетатом, дальнейшей экстракции из этилацетата в 0,1 М раствором соляной кислоты, промывкой в делительной воронке гексаном. Гексан отбрасывается, для перевода ОКП бензимидазольной группы в карбендазим, оставшийся раствор с помощью 0,1 М гидроксида натрия приводится к $\text{pH} > 9$ и реэкстрагируется в делительной воронке в этилацетат. Полученный этилацетат осушается безводным сульфатом натрия и испаряется на ротационном вакуумном испарителе. Полученный сухой остаток растворяют в фосфатном буферном электролите с $\text{pH} 3,0$ и проводят анализ при + 18 кВ, с УФ детектором ($\lambda=224$ нм).

Предел обнаружения карбендазима данной методикой составил 10 мг/дм^3 при диапазоне линейности $0,0006 - 1,0 \text{ г/дм}^3$.

Список использованной литературы

1. Kaltsonoudis, C.K. Analysis of carbendazim and thiabendazole in lemons by CE-DAD/C.K. Kaltsonoudis, F.N. Lamari, K.P. Prousalis, N.K. Karamanos, T.Tsegenidis//J. Chromatographia,-(2003), Vol. 57, pp. 181-184.
2. Molina, M. Rapid determination of fungicides in fruit juices by micellar electrokinetic chromatography: use of organic modifiers to enhance selectivity and on-column high-salt stacking to improve sensitivity/M. Molina, M. Silva//Electrophoresis,-(2000), Vol. 21, pp. 3625-3633.
3. Carretero, A. S. Application of Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography to the Analysis of Uncharged Pesticides of Environmental Impact/A.S. Carretero, C. Cruces-Blanco, S.C. Ramírez, A.C. Pancorbo, A.F. Gutiérrez//J. Agric. Food Chem.-(2004), 52, Vol. 19, pp 5791–5795.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОФОРМНОГО СОСТАВА ЭРИТРОПОЭТИНА

*Лобанова Н.В., Лебедев М.Ю., Гремяков А.И., Егоров П.А.
ГосНИИГенетика, Москва, 1-й Дорожный проезд д.1, тел. (495) 315-3539,
E-mail: alamos11@mail.ru*

Эритропоэтин (ЭПО) – белок гормональной природы, стимулирующий выработку красных кровяных клеток - эритроцитов. В организме этот белок синтезируется почками и печенью. В настоящее время в мире рекомбинантный ЭПО, производимый клетками линии СНО (яичники китайского хомяка), успешно применяется для лечения разных форм анемии.

ЭПО является гликопротеином с молекулярной массой 32-36 кДа. Стоит отметить, что на долю углеводного компонента молекулы белка приходится 40-50% молекулярной массы. В результате анализа аминокислотной последовательности ЭПО человека выявлено 4 потенциальных сайта гликозилирования. Благодаря сложному механизму гликозилирования полипептидной цепи, ЭПО может существовать в виде многих изоформ. Количество и состав этих изоформ играет ключевую роль в активности, стабильности и биологической доступности лекарственного препарата. Становится очевидным, что детальная характеристика изоформ белка является необходимым этапом в процессе контроля качества ЭПО, производимого для терапевтических целей.

Требованием «Международной конференции по гармонизации технических требований к регистрации лекарственных препаратов для использования у человека» при тестировании стабильности биологических препаратов является испытание на подлинность. В соответствии с Европейской Фармакопеей изд. 6.0 (ЕФ) методом, используемым для определения изоформного состава ЭПО, является капиллярный электрофорез (КЭ). Эффективность разделения в данном методе достигает сотен тысяч теоретических тарелок. Кроме того, КЭ характеризуется минимальной пробоподготовкой, устойчивостью к посторонним примесям в пробе и низкой себестоимостью анализа.

Целью работы являлось внедрение метода КЭ в процесс контроля качества при анализе субстанции ЭПО, производимой ООО «Фармапарк». С помощью системы «Капель 105М» (Люмэкс, Санкт-Петербург), проведен анализ субстанции ЭПО по методике, описанной в ЕФ, с внесёнными нами модификациями. В качестве референсного образца использовался европейский стандарт ЭПО. В соответствии с методикой, приведенной в ЕФ, промывка капилляра между анализами проводится с применением воды (10 мин), гидроксида натрия 0.1 N (5 мин) и разделяющего буфера (10 мин). Однако в этих условиях происходило неполное разделение изоформ ЭПО. Мы предположили, что такая промывка не обеспечивает должное кондиционирование капилляра перед анализом. Нами опробованы различные условия промывки капилляра и установлено, что оптимальной является следующая последовательность промывок: 0.1 N соляной кислотой (15 мин), водой (5 мин), 1 M гидроксидом натрия (15 мин), водой (10 мин), разделяющим буфером (15 мин). Результатом оптимизированной промывки капилляра является хорошее разрешение пиков, соответствующих изоформам ЭПО. На хроматограммах как референсного, так и исследуемого образца детектируются 8 изоформ белка. Таким образом, показано, что субстанция ЭПО производства ООО «Фармапарк» соответствует требованиям качества, описанным в ЕФ и предъявляемым к лекарственным средствам.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ АНАЛИЗА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

Гаврилюк В.В., Ложникова М.С., Якуба Ю.Ф.

Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт Садоводства и Виноградарства Россельхозакадемии, 350901, г.Краснодар, ул. 40-лет Победы, 39,

E-mail: globa@mail.ru

Процесс экстракции дубильных веществ, лигнина, углеводов и других компонентов древесины дуба имеет решающее значение для достижения высокого качества коньяка в процессе выдержки. Причем, особое влияние на вкус и букет коньяка оказывает не сам лигнин, а продукты его гидролиза. Под действием спирта и кислот происходит распад лигнина, он становится более доступным для последующих трансформаций, в результате которых появляются характерные для процесса выдержки ароматические альдегиды – ванилин, кониферилловый, синаповый, сиреневый.

Прямое определение ароматических альдегидов ванилина, кониферилового, синапового, сиреневого выполнено с использованием системы капиллярного электрофореза серии «Капель», оборудованной ультрафиолетовым детектором (длина волны 254 нм) и кварцевым капилляром, длиной 0,5м до детектора, внутренним диаметром 75×10^{-6} м. Для разделения компонентов пробы использован буферный раствор тетрабората натрия 18мМ/дм^3 и имидазола 30мМ/дм^3 смешанных в соотношении 1:1. Режим анализа на приборе следующий: напряжение – «плюс» 8 кВ, ток должен составить $8 \pm 0,5$ мкА, время анализа 20 минут.

Пробоподготовку осуществляли следующим образом: пробу коньячного спирта, коньяка или бренди разбавляли в 2-5 раз дистиллированной водой, центрифугировали 3-5 минут при 6000об^{-1} , переносили в прибор и производили дозирование пробы пневматическим методом под давлением 30мбар в течение 10 секунд.

Ориентировочное время выхода альдегидов: кониферилового – 11,8 мин, синапового – 11,5 мин, сиреневого – 12,3 мин, ванилина - 13 мин. Минимально обнаруживаемая концентрация альдегидов равна $0,05 \text{ мг/дм}^3$, линейность сохранялась до 50 мг/дм^3 включительно. Идентификацию ароматических альдегидов в образцах проводили по времени удерживания и методом добавки. В результате последующих исследований выдержанных бренди и вспомогательных растворов дубового экстракта установлено, что применение кварцевого капилляра длиной 0,6м до детектора позволяет улучшить разделение альдегидов, однако это потребовало увеличение напряжения до «плюс» 9 кВ и времени анализа до 25 минут.

В описанных условиях проведен анализ градуировочных смесей, коньячных спиртов, коньяков, бренди. Установлено, что не мешают определению колер, вещества танинной природы, производные галловой кислоты, катионы металлов и отрицательно заряженные ионы.

Разработанная методика с использованием капиллярного электрофореза обеспечивает необходимую точность и объективность определения ароматических альдегидов коньячных спиртов, коньяков, бренди.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА СИЛОСОВ

Победнов Ю.А., Мамаева М.В., Мамаев А.А.

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт кормов им. В.Р. Вильямса Российской академии сельскохозяйственных наук 141055 Московская обл., г. Лобня, Научный городок, к. 1

E-mail: vniikormov@nm.ru

До приобретения системы «Капель» анализ органических кислот, определяющих качество силоса: молочной, уксусной, масляной, проводили трудоёмким и энергоёмким методом Вигнера, требующим больших затрат времени.

Система «Капель 105-М» позволила оперативно определять содержание органических кислот в силосах, заготовленных в хозяйствах, сельскохозяйственных объединениях Московской, Тамбовской, Пензенской и других областей и в исследовательской работе по технологии заготовки объёмистых кормов; расширила спектр определяемых органических кислот, что даёт возможность исследователям сравнивать особенности силосов, заготовленных из разных культур по разным технологиям. Так, в силосе из кукурузы 1 класса были обнаружены молочная и уксусная кислоты; силос из райграсса пастбищного имеет в своём составе, кроме традиционно определяемых органических кислот, также муравьиную, яблочную, пропионовую.

В опытах на валухах обнаружено снижение переваримости сухого вещества (с 64 до 57%) и сырого протеина (с 68 до 59%) при использовании в кормлении силоса из вико-овсяной смеси по сравнению с силосами из кукурузы, многолетних бобовых. Анализ показал наличие в силосе из вико-овсяной смеси щавелевой кислоты, что вероятно, отрицательно влияет на микрофлору преджелудков и ухудшает переваримость питательных веществ корма.

Для выявления источника щавелевой кислоты в заготавливаемых кормах было взято несколько сортов вики яровой селекции ВНИИ кормов, различающихся по своим биологическим признакам. Сорты были выращены в чистом посеве и в смеси с овсом. Анализ на содержание органических кислот проводился в фазы бутонизации, цветения, укосной спелости, начала созревания бобов вики из чистых посевов и из смешанных посевов с овсом, а также овса из всех вариантов. В те же фазы по одной технологии был заложен силос из зелёной массы вики с овсом и проанализирован на содержание органических кислот по окончании брожения. Полученные результаты могут быть использованы при селекции на качество, заготовке объёмистых кормов и учитываться в рационах животных.

МЕТОДИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ НЕОБХОДИМОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИОНИНА В КОРМАХ В ВИДЕ ЕГО ОКСИСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Воронкова Ф.В., Мамаева М.В.

*Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт
кормов им. В.Р. Вильямса Российской академии сельскохозяйственных наук*

141055 Московская обл., г. Лобня, Научный городок, к. 1

E-mail: yniikormov@nm.ru

Известно, что серусодержащие аминокислоты при солянокислом гидролизе подвержены значительному распаду. В соответствии с Межгосударственным Стандартом (ГОСТ 13496.22-90) для предотвращения распада серусодержащих аминокислот анализируемый материал перед гидролизом обрабатывают надмуравьиной кислотой, переводя цистин и метионин в соответствующие оксисоединения.

К приобретённой в 2008 году институтом кормов системе капиллярного электрофореза «Капель 105-М» приложена методика М 04-38-2004, предусматривающая определение доли метионина в прямом солянокислом гидролизате (п. 9.1, табл. 2 «Методики») по так называемой схеме 1. В то же время определение второй серусодержащей аминокислоты – цистина – выполняется в гидролизате предварительно окислированной надмуравьиной кислотой пробы, то есть по пику цистеиновой кислоты – схема 2. Указанный гидролизат содержит также и оксисоединения метионина (метионинсульфон и метионинсульфоксид).

Наши исследования в процессе освоения прибора в 2009 году показали, что оксисоединения метионина по временному окну совпадают с валином (при указанных в «Методике» условиях анализа). Внесение изменений (совместно с сервис-инженером фирмы «Люмэкс») в условия анализа и состав ведущего электролита позволило чётко разделить валин и оксисоединения метионина и получить количественные показатели по метионину, в разы превышающие данные схемы 1.

Серусодержащие аминокислоты – балансируемые показатели при кормлении сельскохозяйственных животных и птицы. Данные анализов должны быть наиболее приближены к истинному значению этих соединений в ингредиентах. Значения, полученные по схеме 1, могут показать недостаток метионина в то время как его доля может быть вполне достаточной, не требовать дополнительного внесения синтетической аминокислоты, а следовательно – дополнительного расхода средств. Это положение демонстрируется на примере расчёта кормосмеси для цыплят-бройлеров.

Показана необходимость пользователям системы «Капель» определять массовую долю метионина по модифицированной схеме 2 (по пикам метионинсульфона, метионинсульфоксида).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОКОВОЙ ПРОДУКЦИИ, В ТОМ ЧИСЛЕ В ЦЕЛЯХ ВЫЯВЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ

Морозова О.В., Комарова Н.В., Адамсон В.Г., Софронова С.С.

Группа компаний «Люмэкс», 192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 70, корп. 2, тел.: (812) 718-53-90,

E-mail: MorozovaOV@lumex.ru

Производство и реализация фальсифицированной продукции наряду с намеренным введением потребителя в заблуждение относительно свойств и происхождения продуктов при этикетировании может наносить прямой ущерб здоровью и способствует недобросовестной конкуренции на продовольственном рынке. Федеральным законом «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей» установлены основные идентификационные показатели: состав и содержание природных сахаров и органических кислот, аминокислотный состав, отсутствие синтетических пищевых красителей и консервантов.

Высокая разделительная способность, возможность определять в ходе одного измерения несколько компонентов, экспрессность, малый расход реактивов, достаточная чувствительность определения аргументируют выбор метода капиллярного электрофореза (КЭ) для решения задач, связанных с идентификацией соковой продукции. Многолетний опыт по созданию систем КЭ «Капель®» и разработке методик позволил Группе компаний «Люмэкс» предложить аналитическим лабораториям целый комплекс решений, которые успешно внедрены.

Разработана методика определения лимонной, яблочной, молочной, янтарной и других органических кислот в напитках и соках. Время анализа не превышает 5 минут, определению не мешают неорганические анионы, одновременно можно определять консервант – сорбиновую кислоту.

Определение 13-ти синтетических пищевых красителей (тартразин, кармуазин, синий патентованный, амарант, эритрозин и др.) по разработанной методике проводится с предварительной очисткой пробы на ТФЭ-патроне с целью удаления натуральных красящих веществ.

Недекларированное добавление подслащивающих ингредиентов можно выявить при использовании нашей методики определения фруктозы, глюкозы, сахарозы. Решение характеризуется простотой, отсутствием стадии дериватизации.

Разработана методика КЭ-определения 20-ти аминокислот (АК) в форме фенилтиокарбамильных производных. В зависимости от поставленной задачи возможно определение как свободных форм, так и общего содержания АК в соках.

Для предотвращения фальсификации цитрусовой соковой продукции введены ограничения на концентрации нарингина в грейпфрутовом и лимонном соках, гесперидина в апельсиновом, мандариновом и лимонном соках. Нами разработана методика прямого определения данных флавоноидов с использованием метода капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ).

Присутствие консервантов (сорбиновой и бензойной кислот) обнаруживается в варианте КЗЭ или МЭКХ. В разработанной методике условия оптимизированы таким образом, что матричные компоненты соковой продукции (витамины группы В, пищевые красители) не мешали определению аналитов.

Дополнительным идентификационным показателем натуральности соковой продукции является содержание минеральных веществ, особенно катионов калия. Разработана методика определения калия, натрия, магния и кальция в напитках и соках, предполагающая косвенное детектирование при длине волны 254 нм.

КАПИЛЛЯРНО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ Pd (II), Pt (IV) и Ir(IV) С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ.

Москвин Л.Н., Якимова Н.М

Санкт-Петербургский государственный университет,

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. д.26,

E-mail: moskvinln@yandex.ru

Капиллярный электрофорез (КЭ) в неорганическом анализе представляет особый интерес для определения платиновых металлов, присутствующих в жидкофазных объектах анализа и в растворах, получаемых после вскрытия твёрдофазных образцов, преимущественно в форме хлоридных ацидокомплексов, в то время как большинство примесей сопутствующих им неблагородных металлов (Ni, Cu, Co(III) и Fe(III)) присутствуют в подобных растворах в катионных формах. В результате в процессе КЭ-определения платиновых металлов одновременно с определением решается задача их электрофоретического отделения от сопутствующих примесей. Кроме того, КЭ-определение хорошо сочетается с предварительным экстракционно-хроматографическим выделением и концентрированием платиновых металлов из соляно-серноокислых растворов, необходимым в том случае, когда содержание платиновых металлов на несколько порядков ниже, чем содержание сопутствующих неблагородных металлов.

Разработана методика определения Pd(II), Pt(IV) и Ir(IV) методом капиллярного зонного электрофореза в солянокислых растворах после их предварительного экстракционно-хроматографического выделения и концентрирования. В качестве неподвижной фазы использовали трибутилфосфат. Определение осуществляли на приборе для капиллярного зонного электрофореза "Капель-103" с фотометрическим детектором (254 нм) и отрицательной полярностью.

При выборе оптимальных составов фонового и анализируемого растворов учитывались факторы, связанные с особенностью поведения определяемых ионов в водных солянокислых растворах, с составом элюентов, а также с особенностью приборов для капиллярного электрофореза типа «Капель». Оптимальный состав фонового раствора: 50мМ KCl (pH=3.0, HCl). Оптимальная концентрация хлористоводородной кислоты во вводимой пробе равна 0,1 моль/л, что соответствует условиям элюирования хлорокомплексов Pd(II), Pt(IV) и Ir(IV) из экстракционнохроматографической колонки с ТБФом.

При введении в капилляр элюатов, содержащих Pd(II), Pt(IV) и Ir(IV) было установлено, что времена миграции последних изменяются по сравнению со стандартными растворами, состоящими из хлорокомплексов указанных аналитов в 0,1 М HCl. Было установлено, что причиной этого изменения является попадающая в элюат серная кислота, которой насыщается экстракт из исходного раствора. Поэтому при построении градуировочных зависимостей в стандартные растворы добавляли серную кислоту в количествах, равных её содержанию в элюате.

При выбранных условиях анализа нижние границы диапазонов определяемых концентраций составили: для Pd(II) 10 мкг/л, Pt(IV) 5 мкг/л и Ir(IV) 10 мкг/л.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полякова Е.В., Шуваева О.В., Коваленко К.А.

*Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3*

E-mail: e_polyak@niic.nsc.ru

Определение неметаллов является одной из важных аналитических проблем, для решения которой требуется тщательный выбор метода. Метод капиллярного электрофореза активно развивается в последние двадцать лет. Возможность определения неметаллов в анионной форме, экспрессность, малый расход пробы и реагентов делают метод перспективным для решения различного рода задач. Области применения капиллярного электрофореза расширяются, включая в себя помимо традиционного экологического анализа также исследование состава и свойств соединений и материалов.

Целью настоящей работы являлась определение количества фторида и нитрата в составе координационного полимера MIL-101 методом капиллярного электрофореза. В рамках поставленной цели решали следующие задачи: выбор способа перевода координационного полимера в раствор; выбор состава электролита и условий для определения фторид- и нитрат-ионов методом капиллярного электрофореза.

Работу выполняли с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 103Р» (НПФ «Люмэкс», г. Санкт-Петербург) с фотометрическим детектированием на 254 нм без термостатирования капилляра.

Для непрямого фотометрирования слабопоглощающих анионов использовали разделительный электролит на основе хромат-иона, содержащий диэтаноламин в качестве противоиона (pH=9,0).

Пробы переводили в раствор действием щелочи с добавлением перекиси водорода. Для нейтрализации полученного раствора использовали уксусную кислоту, подвижность аниона которой – ацетата – значительно меньше подвижности аналитов при использовании электролита выбранного состава.

При изучении процессов адсорбции координационным полимером полиоксометаллата $PW_{12}O_{40}^{3-}$ контролировали содержание анионов в матричном растворе, представляющим собой раствор вольфрамфосфорной кислоты. Показано, что пики нитрат- и фторид-ионов, высвобождающихся при ионном обмене, свободны от наложения пика матричного аниона $PW_{12}O_{40}^{3-}$.

В результате проведенных исследований определено количество фторида и нитрата в формуле MIL-101, установлено, что адсорбция полиоксометаллата полимером происходит за счет ионного обмена нитрата MIL-101.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ИХ ЭНАНТИОМЕРОВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ЭРЕМОМИЦИНА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

*Прохорова А.Ф., Лебедева М.В., Шаповалова Е.Н., Староверов С.М. *, Кузнецов М.А.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119911, Россия, Москва, Ленинские Горы, д.1. стр.3*

**ЗАО «БиоХимМак С&Т» 119911, Россия, Москва, Ленинские Горы, д.1. стр.11*

E-mail: alexapro@gmail.com

Определение энантиомеров лекарственных средств, в том числе профенов и антикоагулянтов, является актуальной задачей фармацевтического анализа, поскольку известно, что их R- и S-энантиомеры обладают различной активностью. В хиральном капиллярном электрофореза (КЭ) малоизученным селектором является эремомицин.

После пропускания в течение 30 мин 5 мМ эремомицина в буферном растворе (рН 6) был получен капилляр, динамически модифицированный хиральным селектором. Этот прием позволил энантиомеры профенов и варфарина с лучшим разрешением и эффективностью за меньшее время. Для оптимизации разделения и определения энантиомеров варьировали концентрацию хирального селектора (2,5-5 мМ), концентрацию (20-50 мМ) и рН (3,6-7,2) TRIS-фосфатного буфера, прикладываемое напряжение (-10-15 кВ) и длину волны детектирования. Для определения нестероидных противовоспалительных лекарственных средств (профенов) оптимальными оказались следующие условия: 50 мМ TRIS-фосфатный буфер (рН 6), 5 мМ эремомицина, -10 кВ, 254 нм. В данных условиях было определено активного компонента таблеток для рассасывания «Стрепфен» – флурбипрофена. Времена миграции энантиомеров составляют $8,19 \pm 0,07$ и $11,83 \pm 0,16$ (n=8, P=0,95). Диапазон линейности градуировочной зависимости составил 0,005-0,1 мг/мл. В геле для наружного применения «Быструм гель» определено содержание кетопрофена. Времена миграции энантиомеров составляют $13,1 \pm 0,3$ и $19,6 \pm 0,4$ (n=3, P=0,95). Определение антикоагулянта варфарина проводили в 20 мМ TRIS-фосфатном буфере (рН 6), 5 мМ эремомицина. Определено содержание действующего вещества в таблетках «Варфарин». Времена миграции энантиомеров составляют $9,80 \pm 0,07$ и $10,40 \pm 0,16$. Диапазон линейности градуировочной зависимости составил 0,002 -0,15 мг/мл.

Выбраны условия разделения энантиомеров флурбипрофена и кетопрофена в капилляре, модифицированном 3-этоксипропиламиносиланом, и в капилляре с эремомицином, иммобилизованным через 3-глицидооксипропилтриметоксисилан. Оптимальная величина рН различна для двух профенов. Применимость полученных капилляров для фармацевтического анализа (определение профенов в таблетках и гелях) была продемонстрирована в 20 мМ ацетатном буфере (рН) с 0,5-0,75 мМ добавкой эремомицина. Проведено сравнение метрологических характеристик предложенных методик, оценены пределы обнаружения определяемых соединений.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СУСПЕНЗИИ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА.

Джераян Т.Г.¹, Руднев А.В.¹, Булычев Н.А.², Бурмистров А.А.¹, Ванифатова Н.Г.¹

¹Государственное учреждение Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского ГЕОХИ РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, д.19,

E-mail: rudalex@mail.ru

² Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) в последнее время вызывает огромный интерес в связи с использованием в качестве биоматериала. Он химически стабилен, биоактивен, биосовместим и может применяться для конструирования костной ткани и доставки лекарств. Морфология, размеры кристаллов, чистота и структура ГАП оказывают решающее влияние на свойства синтетических композитов.

С применением капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) проведено разделение частиц в суспензиях в зависимости от их размера. Отсутствие стационарной или псевдостационарной фаз в капилляре позволяет исключить дополнительные взаимодействия. Получено несколько фракций, обладающих различной электрофоретической подвижностью. По величине электрофоретической подвижности оценена устойчивость исследуемых систем. Полученные данные сопоставлены с результатами исследований суспензий аналогичного состава методом СЭМ.

Рассмотрены также различные аспекты, связанные с воздействием ультразвука на водные суспензии ГАП с последующим изучением результатов этого воздействия методом КЗЭ и СЭМ. Установлено, что в результате обработки уменьшается электрофоретическая подвижность частиц и увеличивается их устойчивость. Таким образом, ультразвуковая обработка, влияя на степень диспергирования частиц, приводит к образованию устойчивых кластеров определенного размера.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Софронова С.С., Комарова Н.В., Адамсон В.Г., Морозова О.В., Ширева Е.Н.

*Группа компаний «Люмэкс» 192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, 70, корп. 2,
E-mail: SofronovaSS@lumex.ru*

Традиционными методами анализа ионного состава растворов являются титриметрия, фотометрия, ионная хроматография. В последние годы достойную конкуренцию им составляет экспрессный, простой и надежный метод – капиллярный электрофорез.

Разработанные и аттестованные ещё в 1999 году первые методики определения щелочных и щелочно-земельных металлов (цезия, аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария, кальция), а также неорганических анионов (хлорид-, нитрит-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-ионов) в природных, питьевых и сточных водах успешно внедрены в лаборатории экологического и санитарного контроля, получив статус ГОСТ Р и войдя в реестр ПНД Ф. Растущий опыт использования методик и многообразие матриц приводят к актуализации первоначального методического решения с проведением многочисленных исследований, направленных, в первую очередь, на изучение мешающего влияния матричных компонентов. Так, установлено, что определению неорганических анионов не мешают органические кислоты и нейтральные органические соединения. Растворимые карбонаты при соотношении массовых концентраций 1000:1 и катионы кальция и магния при соотношении концентраций 100:1 не мешают определению фосфатов. Мешающее влияние катионов алюминия и железа (III) при определении фосфатов устраняют путем добавления в анализируемую пробу трилона Б. При анализе некоторых реальных проб на электрофореграммах могут наблюдаться дополнительные пики, принадлежащие, в частности, оксалат- и формиат-ионам, и при значимом их присутствии в пробе рекомендовано использовать модифицированный ведущий электролит с целью устранения мешающего влияния при определении нитратов и фторидов, соответственно.

За последнее время список определяемых компонентов и объектов анализа расширен. Разработана методика определения бромид- и йодид-ионов в пробах питьевых, природных и минеральных вод, при этом количественному определению бромидов не мешают хлориды при соотношении массовых концентраций вплоть до 1:4000. Периодически возникающий спрос на определение гербицидов класса 2,4-Д в водных объектах подкреплен ГОСТ Р на питьевую воду и аттестованной методикой на питьевые, природные и сточные.

Водная методика определения неорганических анионов была адаптирована для анализа почв, глин, торфа, грунтов, осадков сточных вод, донных отложений, активного ила. С учетом компонентного состава, характерного для данных типов проб, оптимизированы условия разделения, что позволило ввести в список определяемых компонентов не только неорганические анионы (хлориды, сульфаты, нитраты, фториды, фосфаты), но и органические (оксалаты, формиаты, ацетаты). Для перевода анионов из почвы в раствор предложена водная вытяжка в течение 30 минут при соотношении навески пробы и воды 1:5. Проведенные сравнения известных схем подготовки проб, в том числе описанных в действующих нормативных документах, показывают в ряде случаев противоречивые результаты, при этом спорными являются выбор экстрагента, соотношение массы навески пробы и раствора для извлечения, время получения вытяжки. Особенно остро вопрос стоит при попытке определения подвижных форм элементов (меди, цинка, кобальта, никеля и др.), для извлечения которых из почв рекомендовано использовать аммиачно-ацетатный буфер с рН 4.8.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

Сурсякова В.В.¹, Бурмакина Г.В.¹, Рубайло А.И.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

660049 Красноярск, ул. К. Маркса, д. 42,

²*Сибирский федеральный университет,*

660041 Красноярск, пр. Свободный, д. 79

E-mail: viktoria_vs@list.ru

Официальные методики определения индивидуальных фенолов в пробах воды основаны на использовании газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием или высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является быстрым, мощным и эффективным методом для анализа многокомпонентных смесей, однако, несмотря на свои достоинства, метод КЭ не включен ни в одну официальную методику определения фенолов в воде или других объектах, при том, что он дешевле в эксплуатации и более толерантен при анализе сложных матриц. Данная работа посвящена разработке методики определения фенола и его производных методом КЭ в природных и питьевых водах. В отличие от существующих иностранных методик, предназначенных для определения фенолов, включенных в списки приоритетных загрязнителей воды Агентства по охране окружающей среды США и Европейского Сообщества, предлагаемая авторами методика позволяет определять не только хлорфенолы, но и ряд двухатомных фенолов, предельно допустимые концентрации (ПДК) которых приведены в «СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения».

Определения различных фенолов в водных образцах может выполняться как в варианте капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), так и в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). В КЗЭ разделение происходит за счет различия в подвижностях определяемых фенолов, которые в зависимости от рН раствора частично или полностью переходят в анионную форму; подвижность прямо пропорциональна степени диссоциации. В виду слабых кислотных свойств (для фенола $pK_a \approx 10$) определение фенолов в варианте КЗЭ должно выполняться при высоком рН, близком к pK_a или на 1-2 порядка выше. В МЭКХ в фоновый электролит вводят добавки, образующие мицеллы, и разделение происходит за счет различного распределения между фоновым электролитом и внутренней частью мицелл.

Преимущество определение фенолов методом КЗЭ в том, что нет необходимости использовать три стадии экстракции для извлечения и концентрирования фенолов из воды как в случае пробоподготовки для определения методом ВЭЖХ: экстракция метиленхлоридом, реэкстракция щелочью, повторная экстракция метиленхлоридом. В последнем случае три стадии необходимы для очистки экстракта от нейтральных органических соединений, которые могут иметь близкие к исследуемым фенолам времена удерживания. В КЭ эти нейтральные соединения не мешают разделению фенолов, поэтому можно ограничиться одной стадией экстракции.

Все измерения проводили с использованием системы капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). В качестве фоновых электролитов использовали растворы 10 – 20 мМ NaH₂PO₄, 10 – 20 мМ Na₂B₄O₇, рН 9,5 – 12. Изучено влияния электроосмотического потока, рН и состава фонового электролита на разделение ряда фенолов, исследованы различные способы пробоподготовки образцов и концентрирования определяемых фенолов.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ В КОНЬЯКАХ

Гунькин И.Н., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149,

E-mail: tsypko@kubsu.ru

Установление связи между содержанием экстрактивных компонентов и сроком выдержки коньяка требует большого статистического материала по производителям и выпускаемым торговым наименованиям. Это связано с различными технологиями производства, различиями в используемых сортах дубовой древесины и способах ее подготовки, региональными и климатическими факторами. Для отнесения коньяков к определенному виду (по возрасту) необходим контроль, как индивидуальных веществ, так и динамики их накопления.

В процессе работы проведено электрофоретическое исследование коньяков с целью установления тенденций накопления индивидуальных экстрактивных компонентов. Была проведена оптимизация условий совместного определения ванилина, сиреневого альдегида, ванилиновой, сиреневой и галловой кислоты в коньяках. Особенностью разработанной методики является возможность проведения многокомпонентного анализа (на одной длине волны можно определять как ароматические альдегиды, так и фенольные кислоты), высокая эффективность разделения (связанная с плоским профилем электроосмотического потока), экспрессность (продолжительность анализа 12 мин), отсутствие пробоподготовки образца, простая и недорогая аппаратура.

В результате исследования коньяков трех-, пяти-, семи-, восьми- и десяти лет выдержки, приобретенных в розничной сети, было установлено, что все исследуемые соединения имеются уже на третьем году выдержки и их концентрация в целом имеет устойчивую тенденцию к накоплению с увеличением срока выдержки. Ванилин в коньяках 3-5 лет выдержки идентифицирован в количестве 0,3-0,45 мг/л, затем его концентрация начинает расти, в коньяках 10-летней выдержки его содержание составляет 2,5 мг/л. Сиреневый альдегид в коньяках 3-5 лет выдержки содержится в количестве 3,0-3,5 мг/л, в коньяках 10-летней его концентрация достигает 5,1 мг/л. В результате исследования динамики накопления ароматических кислот было установлено, что концентрация ванилиновой и сиреневой кислоты также растет с увеличением срока выдержки и достигает в 10-ти летних коньяках 2,20 мг/л и 2,90 мг/л соответственно. Наиболее отчетливо изменяется концентрация галловой кислоты, которая, по всей вероятности, может являться лучшим маркером возраста коньяка из группы исследуемых компонентов. Так, для трехлетних коньяков содержание галловой кислоты лежит в диапазоне от 1,2 до 1,6; 5-7-летних от 2,3 до 3,8; для коньяков КВВК и КС (8-10 лет выдержки) – от 4,6 до 5, 2 мг/л.

Таким образом, содержания ароматических альдегидов и кислоты могут служить критериями, по которым можно установить наличие и степень контакта молодого коньячного спирта с древесиной дуба. Важным фактором для отнесения коньяков к определенному возрасту является индивидуальная динамика накопления каждого из рассмотренных соединений в отдельности. Наилучшим маркером, определяющим возраст коньяка, является содержание галловой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-96529 р-юг.

КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ – КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ L-ЛИЗИН-А-ОКСИДАЗЫ

Руднев А.В.¹, Шкинев В.М.¹, Смирнова И.П.², Кузовников А.Е.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

²Университет дружбы народов, кафедра биохимии. Москва 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.8.
E-mail: vshkinev@mail.ru

Фермент L-лизин- α -оксидазы обладает антиопухолевыми, антивирусными и антибактериальными свойствами, поэтому развитие методов изучения его каталитической активности важно для понимания действия препарата. На кафедре биохимии Университета Дружбы народов в течение нескольких лет проводились исследования L-лизин- α -оксидазы из триходермы. Был найден отечественный штамм-продуцент фермента. Разработаны разнообразные методы очистки, включая мембранные. Исследована его биологическая активность. L-лизин- α -оксидазы представляет собой гликопептид с молекулярной массой 120000 Да, состоящий из двух идентичных субъединиц. Фермент катализирует окислительное дезаминирование лизина с образованием α -кето- ϵ -аминокапроновой кислоты и перекиси водорода. Исследование избирательности действия показало, что L-лизин- α -оксидазы действует практически только на L-лизин и лишь в небольшой степени (менее 6% от активности по отношению к L-лицину) на две другие аминокислоты, которые могут рассматриваться как структурные аналоги L-лизина: L-орнитин и L-аргинин [Лукашева Е.В., Березов Т.Т. //Прикладная биохимия и микробиология, 1988, Т. XXIV, N4, С.459-461.]. В организме действие такого фермента приводит к уменьшению концентрации незаменимой аминокислоты L-лизина в крови; образующаяся перекись водорода, вероятно, может оказывать антиопухолевое действие, усиливая окислительный стресс в клетках.

В работе впервые получены электрофореграммы L-лизин- α -оксидазы в фосфатных (2мМ) буферных растворах с рН 5,6; 7,4; 8,6. Идентифицированы положения пиков лизина, L-лизин- α -оксидазы и аммонийной соли α -кето- ϵ -аминокапроновой кислоты. Также подробно изучена каталитическая реакция фермента с лизином при различных температурах (25, 30, 36 и 45°C). Получены кинетические кривые по уменьшению концентрации лизина, а также по накоплению аммонийной соли α -кето- ϵ -аминокапроновой кислоты. Анализ методом капиллярного зонного электрофореза проводили на приборе Капель-5 (Люмэкс, Россия), оснащённом спектрофотометрическим детектором (190-380 нм). В работе использовали кварцевый капилляр с внешним полиимидным покрытием (внутренний диаметр капилляра 75 мкм, внешний диаметр 375 мкм), общая длина капилляра 39 см расстояние до детектора 31,5 см). Между измерениями капилляр промывали дистиллированной водой, 0,01М раствором соляной кислоты и разделительным буфером. Контроль за очисткой капилляра осуществляли непосредственно в процессе промывки капилляра дистиллированной водой и раствором соляной кислоты. Зависимости сигнала оптической плотности от времени - электрофореграммы – регистрировали в катодной области капилляра. Рабочая длина волны – 220 нм.

Предложено использовать для определения чистоты биопрепарата метод капиллярного электрофореза. Доказана возможность определения активности биопрепарата по каталитической реакции L-лизин- α -оксидазы с L-лицином методом капиллярного электрофореза.

9. LAST MINUTE

ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИЙ АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РЕШЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЗАДАЧ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Назимов И.В.

Институт биоорганической химии имени академиков

М.М.Шемякина и Ю.А.Овчинникова РАН, Москва

E-mail: nazimov@mx.ibch.ru

Труднодоступность большинства изучаемых в настоящее время физиологически активных соединений, перспективных в качестве либо маркеров различных патологий организма, либо лекарственных препаратов, стимулирует разработку автоматизированных микроаналитических систем, снабженных современным программным обеспечением и адекватным методическим сопровождением. Эти факторы особенно актуальны для российской науки, в большинстве своем лишенной современной приборной базы и программного обеспечения.

Целью данного исследования являлось создание методического обеспечения для отечественного микроаналитического комплекса, включающего микроколоночный хроматограф Милихром А-02 (ЗАО «Институт хроматографии Эконова», Новосибирск), настольный наноэлектрораспылительный времяпролетный масс-спектрометр МХ 5311 (ИАП РАН, Санкт-Петербург) комплекс программ управления приборами (Эконова, ИАП РАН), а также обработки хроматографической (ЗАО «Амперсенд», Москва) и масс-спектрометрической информации (ИАП РАН). Аппаратно-программный комплекс с соответствующим методическим обеспечением использовался для решения аналитических задач и структурных исследований как низкомолекулярных органических веществ, так и биополимеров, в том числе смешанных биополимеров. Использование комплекса позволяет автоматически разделять и в режиме прямой стыковки хроматографа с масс-спектрометром идентифицировать компоненты сложных смесей природных веществ в широком динамическом диапазоне концентраций компонентов. В случае пептидов в ходе анализа возможна фрагментация компонента смеси без использования традиционного МС/МС анализа с последующим автоматическим компьютерным определением последовательности аминокислот пептида, содержащего до 10-15 аминокислот. Показано применение аппаратно-программного комплекса для идентификации компонентов природных смесей, продуктов химического синтеза физиологически активных соединений и для контроля процессов и продуктов генно-инженерного производства инсулина человека и его химически модифицированных аналогов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИС- И ТРАНС-РЕСВЕРАТРОЛА МЕТОДОМ ВЭЖХ С ДИОДНОЙ МАТРИЦЕЙ В АРМЯНСКИХ ВИНОГРАДАХ, ВИНАХ И ВИНОДЕЛЬЧЕСКИХ ОТХОДАХ

Хачванкян Г.Ю., Мартиросян С.С., Авакян А.П., Габриелян., Э.С.

Аналитическая Лаборатория при АОЗТ "Научный Центр Экспертизы Лекарств и Медицинских Технологий", МЗ РА

В последнее десятилетие сильно возрос интерес к ресвератролу - фитоалексину, синтезируемому некоторыми растениями в ответ на патогены, например, бактерии и грибы. Интерес к ресвератролу объясняется его высокой биологической и фармакологической активностью. Был обнаружен целый ряд положительных эффектов ресвератрола в системах *in vivo* и *in vitro*: увеличение продолжительности жизни; противовоспалительное и кардиоваскулярное действие; высокая цитотоксичность для раковых клеток; блокирование химического и радиационного мутагенеза; защита от повреждающего действия свободных радикалов; защита кровеносных сосудов и пр. Ресвератрол предупреждает ожирение даже в случае высококалорийного и богатого жирами питания (так называемый «французский парадокс»). Внимание к ресвератролу возросло в 1992 году, когда его наличием была обоснована кардиопротекторная активность вина. В красном винограде ресвератрол был обнаружен в кожуре и в косточках. В красных винах его содержание колебалось от 0,2 до 5,8 мг/л, тогда как в белых винах намного меньше (ферментация белых вин осуществляется после удаления кожуры). В дальнейших работах и в красных и в белых винах, полученных из мускадиновых виноградов, (*Vitis rotundifolia*) содержание ресвератрола достигало 40 мг/л.

В Армении, стране древнейшей цивилизации, виноградарство известно несколько тысячелетий. Сегодня в стране виноградники занимают площадь более 16 тыс. га, которые расположены в разных климатических зонах (от 450 до 1700 м над уровнем моря), при этом в генофонд винограда входят свыше 500 аборигенных сортов. Примерно 30 из них перерабатываются промышленностью и используются населением. Виноделие является высоко развитой областью национальной экономики. В то же время отходы виноделия, богатые такими биологически и фармакологически активными соединениями как катехины, процианидины, антоцианы и другие фенольные соединения, в настоящее время практически не используются.

Согласно сведениям Союза Виноделов Армении ежегодно около 15 000 тонн винодельческих отходов выбрасывается без утилизации.

Представляется целесообразным широкомасштабное исследование разных сортов армянского винограда с целью выделения наиболее перспективных потенциальных источников ресвератрола путем анализа его содержания в различных сортах и частях винограда, продуктах и отходах виноделия в зависимости от локализации виноградных плантаций, технологии обработки винограда, сроков хранения и прочих условий.

В работе было проведено определение концентрации ресвератрола в различных сортах армянского винограда, винах и винодельческих отходах. Мониторинг концентрации ресвератрола в разных частях винограда (листья, ветви, кожура, мякоть, косточки) четырех эндемических подвидов сорта Арени (Арени, Малаи, Тозот, Кошачий глаз), произрастающих в разных климатических зонах (950-1700 м над уровнем моря) выполнен на жидкостном хроматографе с диодно- матричным детектированием. Показано, что наибольшее содержание ресвератрола достигается на 39-40 неделе, в листьях сорта Арени Малаи произрастающих на высоте 1100-1300 м над уровнем моря.

В работе впервые было проведено хроматографическое разделение цис - и транс-ресвератрола в разных частях винограда (листья, ветви, кожура, мякоть, косточки) четырех эндемических подвидов сорта Арени (Арени, Малаи, Тозот, Кошачий глаз), произрастающих в разных климатических зонах (950-1700 м над уровнем моря). Показано, что оптимальные

условия для куммуляции ресвератрола следующие: подвид –Малаи, место – листья, зона – 1100-1300 м над уровнем моря, период – 39-40 неделя.

Разработанный метод определения ресвератрола применим также для вин и винодельческих отходов, работы над которыми продолжаются в настоящее время.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЦР ГЕНОДИАГНОСТИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ОФ ВЭЖХ

Мосина А.Г. *, Чувилин А.Н., Смирнов И.П., Позмогова Г.Е., Глубоков Ю.М. *
НИИ физико-химической медицины, 119992, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1а
www.rpctm.org.ru

* Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.
Ломоносова, 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86
www.mitht.ru

Прогресс в области разработки и внедрения медицинских микроаналитических методов диагностики в значительной мере обусловлен использованием ДНК и ее фрагментов, несущих межнуклеотидные модификации, а так же олигонуклеотидов, снабженных концевыми флуоресцентными метками. Большинство этих методов не полностью и не всегда обеспечивает своевременное и качественное диагностирование социально-значимых заболеваний.

Так, чувствительность и достоверность метода полимеразной цепной реакции в реальном масштабе времени (РВ-ПЦР) во многом определяется надежностью работы зондов, химическое поведение которых не достаточно подробно изучено и может приводить к ложноположительным результатам анализа.

В данной работе рассмотрены особенности хроматографического поведения синтетических зондов, снабженных различными флуорофорами и гасителями флуоресценции. Также предложены подходы к оптимизации условий их очистки с помощью обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), позволяющие отделять недетектируемые ранее примеси. В большинстве случаев найденные температурные и градиентные режимы оказались удачными для обращено-фазовых C16 и C18 колонок. Сравнение кривых кинетики накопления продуктов амплификации в условиях ПЦР анализа свидетельствует об очевидных преимуществах предложенных приемов получения олигонуклеотидных зондов в сравнении с традиционными. Замена в диагностическом наборе зонда, очищенного, например, электрофоретически, на высокоочищенный олигомер повышала суммарную чувствительность анализа не менее, чем на 20%.

Кроме того раскрыта природа ложноположительных результатов некоторых ПЦР-анализов, предусматривающих использование гасителей азабензольного ряда (ВНQ1 и ВНQ2). Методами ВЭЖХ и MALDI TOF масс-спектрометрии установлено, что стабилизирующие добавки тиолов, содержащиеся в растворах некоторых ферментов, способны разрушать молекулы гасителей с высвобождением нитроанилина. В результате происходит усиление флуоресцентного сигнала, что интерпретируется, как положительный результат.

Таким образом, использование методов ОФ ВЭЖХ и MALDI TOF масс-спектрометрии для исследования и очистки зондов повышает достоверность и точность определения ДНК. Предложенные подходы к оптимизации способов получения зондов успешно использовались при создании и в производстве новых наборов для определения широкого круга патогенов (*Bacteroides spp.*, *Chlamydia trachomatis*, *CMV*, *Epstein-Barr virus*, *Gardnerella vaginalis*, *HSV 1*, *HSV 2*, *Lactobacillus spp.*, *Mobiluncus curtissi*, *Mycoplasma genitalium*, *Mycoplasma hominis* и др).

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В КАПИЛЛЯРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ АЛЮМИНИЯ

Цзян М.Ш., Свидрицкий Е.П.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991

Электроосмотический поток (ЭОП) возникает в капилляре при приложении электрического поля, направлен от анода к катоду, и строго возрастает с ростом pH. Причиной данного явления является то, что на стенках капилляра присутствуют отрицательно заряженные силанольные группы. Недавние исследования показали, что при модифицировании стенок капилляра оксидами (реже солями) металлов возможно изменение заряда стенок капилляра в зависимости от величины pH. При высоких значениях pH ЭОП направлен к катоду, однако, при переходе в кислую область pH ЭОП сначала исчезает (изоэлектрическая точка), а потом его направление обращается в сторону анода. Это даёт принципиальную возможность реализовывать разделение аналитов в кислой среде за малое время анализа (за счёт ЭОП). В литературе описаны Zr- и Ti-модифицированные капилляры.

В настоящей работе, изучали возможности модифицирования капилляров с использованием алюминия в качестве металла-модификатора. Для этого, водные растворы $Al(NO_3)_3$ прокачивали через капилляр, затем капилляр высушивали током воздуха и нагревали при высокой температуре в муфельной печи. В качестве тестовых смесей выбрали обычные неорганические и низкомолекулярные органические анионы (сульфат, бромид, хлорид, нитрат, нитрит, перхлорат, ацетат и формиат). В работе исследовали влияние типа ведущего электролита, концентрации электролита, значения pH, рабочего напряжения. Показано, что в модифицированных алюминием капиллярах успешно разделяются указанные анионы (оптимальные условия разделения 25мМ раствор хромата, pH 7.5, -10кВ, 254нм). Возможности предложенного подхода продемонстрированы на примере определения анионного состава реальных объектов.

